

新型耐蚀低合金钢筋腐蚀行为

刘明,程学群,李晓刚,邢佩,洪媛媛,魏子博

北京科技大学腐蚀与防护中心,北京 100083

摘要 应用动电位极化、电化学阻抗谱、周浸腐蚀试验的方法,研究了HRB400 碳钢钢筋和两种 Cr 合金化的低合金钢筋在 0.01 mol/L NaHSO₃ 溶液中的腐蚀行为。结果表明,相比 HRB400 钢筋,Cr 合金化钢筋的开路电位明显正移,Cr 元素提高了钢的热力学稳定性;随着 Cr 元素质量分数的增加,钢筋的自腐蚀电流密度减小,极化电阻增大,Cr 合金化的钢筋具有相对较小的电化腐蚀速率;周浸加速腐蚀 72 h 后,HRB400 钢筋和 Cr 合金化的钢筋均以均匀腐蚀为主,添加 Cr 元素可以显著降低钢筋的均匀腐蚀速率。

关键词 合金化;开路电位;电化学阻抗谱;极化曲线;腐蚀速率

随着钢筋混凝土结构的广泛运用,由钢筋腐蚀造成混凝土结构过早失效的案例屡见不鲜,造成严重的经济损失^[1-3]。但目前使用耐蚀钢筋的混凝土结构建筑物还较少,对耐蚀钢筋的研究和生产应用与国外有很大差距。在一些腐蚀极其严酷的环境下,不锈钢钢筋表现出极好的耐蚀性^[4,5]。但不锈钢的价格相对较高,为一般碳钢价格的 6~7 倍,使用不锈钢钢筋会提高工程建设的成本,限制其广泛应用。为提高钢筋的耐蚀性,美国加利福尼亚大学伯克利分校发明了一种低碳并含有质量分数 9% Cr 的钢筋,称为 micro-composite multi-structure formable reinforce steel (MMFX) 钢筋,一些研究结果表明,MMFX 钢筋具有优异的耐蚀性能,它的耐蚀性能约为普通钢筋的 5 倍^[6]。

能否在普通低碳钢的基础上通过成分优化,开发耐蚀性优异的低合金钢筋具有重要的现实意义。但现阶段国内外对耐蚀钢筋的研究还处于起步阶段,郭湛等^[7]在碳钢钢筋中加入了少量稀土元素,研制出 2 种高强耐蚀钢筋,盐雾试验和周浸试验均表明添加 Nb、Re 可以提高钢筋的耐蚀性。近期,周扬等^[8]研制出含 Cu、Ni、Cr 多种合金元素的耐蚀钢筋,在氯离子侵蚀环境中,阻锈剂与耐蚀钢筋的协同作用使得钢筋的腐蚀速率显著降低。在大气腐蚀中,Cr、Cu、P 元素可以提高钢抗大气腐蚀的能力^[9-11]。在碳钢中添加 Cr、Al 等合金元素可以提高碳钢抗海水腐蚀的能力^[12]。通常情况下,添加 Cr 元素可以提高钢的耐蚀性,在低碳的油井套管钢中添加 3%~4% Cr 元素可以提高其抗 CO₂ 腐蚀的能力^[13]。目前碳钢仍然是钢筋混凝土结构的主导钢筋,在海洋环境下,碳钢的耐蚀

性能非常有限,在少量增加成本的基础上,添加少量的耐蚀合金元素 Cr 也许会提高普通碳钢钢筋在严酷海洋环境下的耐蚀性,但这方面的研究工作相对较少。

本文以 HRB400 碳钢钢筋为对比钢,通过成分优化、真空熔炼获得两种低 Cr 质量分数耐蚀钢筋。采用电化学测试、周浸腐蚀试验研究碳钢钢筋和低合金钢筋的耐蚀性能差异。

1 试验方法

试验基材取自南京钢铁集团公司生产的 HRB400 钢筋。通过在 HRB400 钢筋中添加 Cr 元素,再真空熔炼,得到 2 种新的抗腐蚀钢,分别称为 1[#] 钢和 2[#] 钢,其中 1[#] 钢中添加质量分数为 1.5% 的 Cr 元素,2[#] 钢中添加质量分数为 3% 的 Cr 元素,通过光谱仪分析合金化后的钢的化学组成,成分如表 1 所示。从表 1 数据可以看出,没有明显 Cr 元素损失,满足设计时对成分的要求。分别从 3 种材料中切取 10.5 mm×10.5 mm×2.5 mm 片状试样,作为电化学测试样。试样打磨后工作面的尺寸为 10 mm×10 mm,工作面面积为 1 cm²,其余非工作面部分用环氧树脂密封与腐蚀介质绝缘。

腐蚀溶液为 0.01 mol/L NaHSO₃ 溶液,采用蒸馏水和分析纯化学试剂配制而成。

电化学极化和电化学阻抗谱测试在 PARSTAT 2273 电化学测试系统上进行,电解池为 1 L 的玻璃电解池。电化学测量采用三电极体系,研究电极分别为 HRB400 钢、1[#] 钢和 2[#] 钢试样,辅助电极为铂电极,参比电极选用饱和甘汞电极 (SCE)。试验前将研究电极即试样采用 150[#]~800[#] 水砂纸逐级

收稿日期:2014-12-15;修回日期:2015-07-02

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2014CB643300)

作者简介:刘明,博士研究生,研究方向为耐蚀钢筋的腐蚀机理与耐久性,电子信箱:liuming870313@stu.xjtu.edu.cn;李晓刚(通信作者),教授,研究方向为金属材料的腐蚀规律与数据积累,电子信箱:lixiaogang@ustb.edu.cn

引用格式:刘明,程学群,李晓刚,等.新型耐蚀低合金钢筋腐蚀行为[J].科技导报,2016,34(2):205-209;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.2.034

表1 HRB400钢、1#钢和2#钢的化学组成

Table 1 Chemical composition of the HRB400 steel and the modified steels

钢筋种类	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	V	Ti	Fe
HRB400	0.200	1.570	0.024	0.017	0.570	0.040	0.080	0.020	0.054	0.002	97.423
1#	0.200	1.570	0.024	0.017	0.570	0.040	1.530	0.020	0.054	0.002	95.973
2#	0.190	1.570	0.024	0.017	0.560	0.040	3.020	0.020	0.054	0.002	94.503

打磨。先测开路电位,测试时间为30 min。极化曲线测试采用动电位扫描的方法,动电位极化曲线的扫描范围从阴极(vsOCP)-250 mV扫描到阳极方向,扫描速率为0.5 mV/s,当阳极电流密度为1 mA时停止扫描。电化学阻抗谱测试的频率范围为100 kHz~10 MHz,阻抗测量信号幅值为10 mV正弦波。测定结果利用ZsimpWin软件进行解析。试验的环境温度为室温,约25℃。

加速腐蚀试验采用《YB/T 4367—2014 钢筋在工业大气环境中腐蚀试验方法》标准进行^[14]。钢筋在工业大气环境中采用周浸腐蚀试验的方法,试验采用50 mm×25 mm×4 mm的挂片试样,每组平行样为3个,将加工好的试样用150#~800#水砂纸逐级打磨,测量尺寸并称重。试验溶液为0.01 mol/L NaHSO₃, pH值为4.4~4.8,溶液温度为45℃,每一循环周期为60 min,其中浸润时间12 min,烘烤后试样表面最高温度70℃,腐蚀时间为72 h,用失重法计算均匀腐蚀速率。采用XRD衍射分析锈蚀产物,XRD分析设备为Rigaku公司D/max-rA转靶多晶体X射线衍射仪,入射角度为10°~90°。

在控电位的电化学极化过程中,研究电极极化电位和极化电流密度的关系符合电极动力学方程为^[15]

$$i = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \left[\frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2.303(E_{\text{corr}} - E)}{b_c} \right] \right\} \quad (1)$$

式中, i 为极化时的净电流密度,mA; i_{corr} 为腐蚀体系的自腐蚀电流密度,mA/cm²; E 为极化时的极化电位,mV; E_{corr} 为腐蚀体系的自腐蚀电位,mV; b_a 为阳极Tafel常数,mV/dec; b_c 为阴极Tafel常数,mV/dec。

在弱极化区, $\eta = |E - E_{\text{corr}}| < 50 \text{ mV}$,根据电极动力学方程式,采用迭代拟合方法编制一个计算机解析程序,可求出 b_a 、 b_c 、 i_{corr} ,然后计算出极化电阻 R_p 和腐蚀速率 V 。

2 试验结果与讨论

2.1 开路电位

图1为3种钢试样在浸入0.01 mol/L NaHSO₃溶液中的开路电位 E_{op} 随测试时间的变化关系图。从图1可以看出,3种钢筋试样开路电位在刚浸入溶液时出现快速负移的过程,随后移动幅度减小,逐渐趋于稳定。取1800 s时的开路电位值作为钢试样的开路电位,HRB400钢、1#钢和2#钢在0.01 mol/L NaHSO₃溶液中的 E_{op} 分别为-0.713、-0.708和-0.706 V,可见,随着Cr元素质量分数的增加,钢的开路电位 E_{op} 正移。

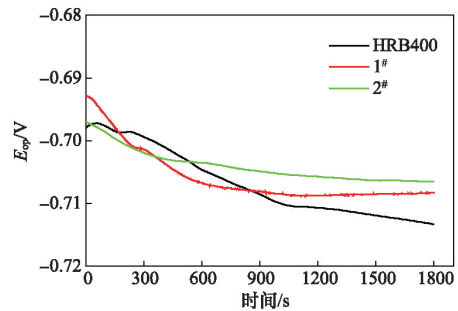


图1 开始30 min钢开路电位随时间的变化关系
Fig. 1 Open circuit potentials of alloy steel samples vs test time

图2为在0.01 mol/L NaHSO₃溶液中浸泡72 h后3种钢试样中的开路电位 E_{op} 随测试时间的变化关系。从图2可以看出,浸泡72 h后,钢的开路电位均较为稳定,没有明显波动。取测试结束时的电位值作为钢试样的开路电位,HRB400钢、1#钢和2#钢在0.01 mol/L NaHSO₃溶液中浸泡72 h后的分别为-0.698、-0.680和-0.641 V,3种钢筋试样开路电位较初始30 min的开路电位明显正移,这可能是由于形成腐蚀产物后,Fe变为Fe²⁺影响双电层的电荷分布,使得电极表面的双电层电位正移,同时形成的腐蚀产物会有效阻滞活性离子吸附,使得电极表面产生电阻极化,这些因素综合作用的结果使材料的开路电位正移,材料腐蚀的热力学活性减小^[16],因而在浸泡72 h后钢的开路电位逐渐向正方向移动。可见,Cr元素质量分数增加可以提高钢筋在0.01 mol/L NaHSO₃溶液中的热力学稳定性。

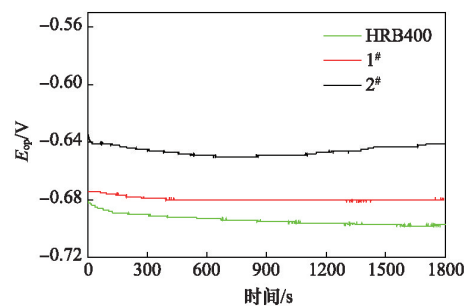


图2 浸泡72 h后测试30 min钢开路电位随时间的变化关系
Fig. 2 After immersing 72 h, the open circuit potentials of alloy steel samples vs. test time

2.2 极化曲线

图3为钢试样在0.01 mol/L NaHSO₃溶液中的动电位极化曲线。可以看出,3种钢的极化曲线均表现为活化极化,没有出现钝化现象。相比HRB400钢,1[#]钢和2[#]钢的极化曲线向左上方移动。3种钢的极化曲线形状较为相似,说明钢的腐蚀机理没有发生改变。当电化学极化的净电流密度为零时,对应的极化电位为自腐蚀电位 E_{corr} ,1[#]钢和2[#]钢的自腐蚀电位 E_{corr} 较HRB400钢试样的正移,这与开路电位测量的结果是一致的。

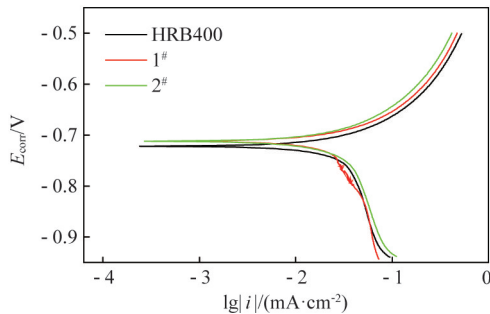
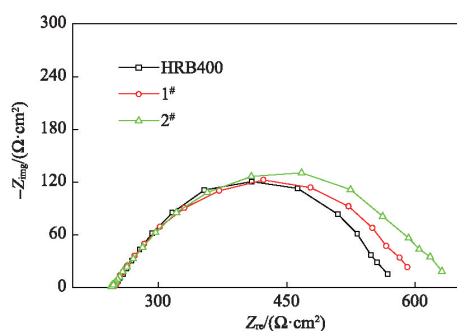
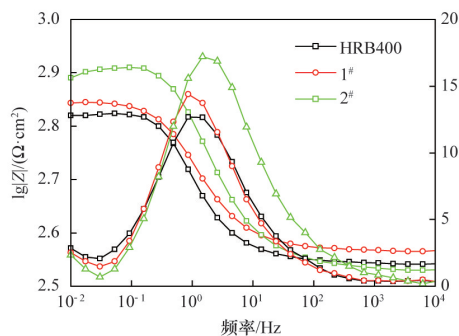


图3 钢在0.01 mol/L NaHSO₃溶液中的极化曲线
Fig. 3 Polarization curves of steel samples in 0.01 mol/L NaHSO₃ solution.

根据电极动力学方程式,采用迭代拟合方法对不同钢试样的极化曲线进行解析(表2)。由表2结果可见,HRB400钢、1[#]钢和2[#]钢的 b_a 在30~43 mV/dec,变化量为13 mV/dec, b_c 变化不大, b_c 在-64~-70 mV/dec,变化量为6 mV/dec, b_c 变化



(a) Nyquist图



(b) bode图

图4 合金钢在0.01 mol/L NaHSO₃溶液中的电化学阻抗谱
Fig. 4 EIS of alloy steel samples in 0.01 mol/L NaHSO₃ solution

表3 钢在模拟溶液中电化学阻抗谱拟合参数
Table 3 EIS fitting parameters of steels

试样	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/\mu\text{F}$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
HRB400	252.4	780.2	0.82	325.3
1 [#]	249.8	765.1	0.83	343.1
2 [#]	249.1	581.7	0.85	467.2

表2 钢在0.01 mol/L NaHSO₃溶液中拟合的电化学参数
Table 2 Electrochemical parameters of steel samples in 0.01 mol/L NaHSO₃ solution

试样	E_{corr}/mV	$i_{corr}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$V/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
HRB400	-461	21.6	30	-70	423	0.2534
1 [#]	-430	12.5	39	-65	847	0.1466
2 [#]	-369	9.10	43	-64	1234	0.1067

也不大。解析的电化学腐蚀速率HRB400钢具有最大值,2[#]钢具有最小值,仅为HRB400钢的42%。

2.3 电化学阻抗谱

图4为钢筋在0.01 mol/L NaHSO₃溶液中的电化学阻抗谱Nyquist图和Bode图。从图4可以看出,钢筋的Nyquist图表现为容抗特征,随着Cr元素质量分数的增加,容抗弧的半径增大。从图4 Bode图可以看出,在所测试的频率范围内,相位角均小于20°。在低频下,阻抗模值反映电极的极化阻抗,随Cr元素质量分数的升高,钢筋的极化阻抗逐渐增大,表明钢的耐蚀性增强。

采用图5所示的等效电路来拟合电化学阻抗的相关参数,其中, R_s 表示从参比电极到工作电极的溶液电阻, Q_{dl} 代表双电层电容的常相位角元件, R_{ct} 是电荷传递电阻。表3为采用ZsimpWin软件拟合的电化学阻抗谱参数值。从表3中拟合的结果可以看出,电荷转移电阻 R_{ct} 均随Cr元素质量分数的增加而增大。

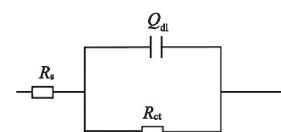


图5 电化学阻抗谱的等效电路
Fig. 5 EIS equivalent circuit of steels in 0.01 mol/L NaHSO₃ solution

根据电化学阻抗谱的理论,常采用 $R_p=R_{ct}$ 计算钢的极化电阻^[17,18]。根据表3的结果,1[#]钢和2[#]钢的极化电阻都大于HRB400钢的极化电阻,因而具有较小的自腐蚀电流密度。这表明Cr元素可以提高HRB400钢筋在模拟工业大气环境下的耐蚀性。对比表2和表3拟合的结果,即通过阻抗谱分析的结果与上述极化曲线的拟合数据得到的电化学腐蚀速率结果具有一致性。

参考文献 (References)

- [1] Du Y L, Shi Z M. The state of art on corrosion and prevention of reinforced concrete[J]. Journal of Jilin Institute of Technology, 1998, 19(2): 2-12.
- [2] 沈德建, 吴胜兴. 大气环境锈蚀钢筋混凝土梁力学性能试验研究及分析[J]. 土木工程学报, 2009, 42(8): 75-82.
Sheng Dejian, Wu Shengxing. Experimental study and analysis on the mechanical performance of corroded reinforcement concrete beams in atmospheric environment[J]. China Civil Engineering Journal, 2009, 42(8): 75-82.
- [3] Mahdi V, Mohammad S, Pouria G. Comparative studies of experimental and numerical techniques in measurement of corrosion rate and time-to-corrosion-initiation of rebar in concrete in marine environments[J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 48(1): 98-107.
- [4] Criado M, Bastidas D M, Fajardo S, et al. Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel embedded in activated fly ash mortars[J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33(6): 644-52.
- [5] Luo H, Dong C F, Li X G, et al. The electrochemical behavior of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride[J]. Electrochimica Acta, 2012, 64(4): 211-220.
- [6] 葛燕, 朱锡昶, 李岩. 桥梁钢筋混凝土结构防腐蚀—耐腐蚀钢筋及阴极保护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
Ge Yan, Zhu Xiyong, Li Yan. Corrosion of reinforced concrete bridge structures[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [7] 郭湛, 完卫国, 孙维, 等. 含稀土高强度耐腐蚀钢筋的研究[J]. 钢铁, 2010, 42(12): 53-58.
Guo Zhan, Wan Weiguo, Sun Wei, et al. Study on high strength and resisting corrosion steel bar containing Re[J]. Iron and Steel, 2010, 42(12): 53-58.
- [8] 周扬, 陈翠翠, 蔡景顺, 等. 耐蚀钢筋的腐蚀行为及其与阻锈剂的协同作用[J]. 建筑材料学报, 2015, 3(3): 16-27.
Zhou Yang, Chen Cuicui, Cai Jingshun, et al. Corrosion behavior of corrosion resistant reinforcing steels and their synergistic effect with corrosion inhibitor[J]. Journal of Building Materials, 2015, 3(3): 16-27.
- [9] Yamashita M, Miyuki H, Matsuda Y, et al. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century[J]. Corrosion Science, 1994, 36(2): 283-299.
- [10] Hao L, Zhang S, Dong J, et al. Evolution of corrosion of MnCuP weathering steel submitted to wet/dry cyclic tests in a simulated coastal atmosphere[J]. Corrosion Science, 2012, 10(58): 175-180.
- [11] Wang Z, Liu J, Wu L, et al. Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments[J]. Corrosion Science, 2013, 67(3): 1-10.
- [12] Zhang P, Yu H. Microstructure and properties of seawater corrosion resistant steel 10CrMoAl[J]. Journal of Wuhan University Science Technology, 2010, 33(2): 176-179.
- [13] Kamimura T, Stratmann M. The influence of chromium on the atmospheric corrosion of steel[J]. Corrosion Science, 2001, 43(3): 429-447.
- [14] 中华人民共和国工业和信息化部. YB/T 4368—2014, 钢筋在工业大气环境中腐蚀试验方法[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.
Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. YB/T 4368—2014, Corrosion test method for reinforcement in industrial atmospheric environment[S]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014.
- [15] Rocchini G. Evaluation of the electrochemical parameters by means of series expansion[J]. Corrosion Science, 1994, 36(8): 1347.
- [16] 刘明, 薛玉娜, 高婷, 等. CT80连续油管钢在60℃高矿化水中的电化学腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3): 213-218.
Liu Ming, Xue Yuna, Gao Ting, et al. Electrochemical corrosion behavior of a CT80 coiled tubing steel in 60°C salinity solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013, 25(3): 213-218.
- [17] Macdonald J R. Impedance spectroscopy[J]. Annals of Biomedical Engineering, 1992(20): 289-305.
- [18] 伍远辉, 罗宿星, 付盈盈, 等. 氯离子环境下混凝土钢筋的电化学阻抗谱特征[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 65-67.
Wu Yuanhui, Luo Suxing, Fu Yingying, et al. EIS characteristics of the steel in concrete in environment containing chloride ion[J]. Surface Technology, 2011, 40(3): 65-67.
- [19] Cheng X Q, Tian Y W, Li X G, et al. Corrosion behavior of nickel containing weathering steel in simulated marine atmospheric environment [J]. Materials and Corrosion, 2014, 8(65): 1033-1037.
- [20] Zhao Y X, Ren H Y, Dai H, et al. Composition and expansion coefficient of rust based on X-ray diffraction and thermal analysis[J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1646-1658.
- [21] 邹妍, 王佳, 郑莹莹. 锈层下碳钢的腐蚀电化学行为特征[J]. 物理化学学报, 2010, 26(9): 2361-2368.
Zou Yan, Wang Jia, Zheng Yingying, et al. Electrochemical corrosion behaviors of rusted carbon steel[J]. Journal of Physical Chemistry, 2010, 26(9): 2361-2368.

Corrosion behavior of new low alloy corrosion resistance rebar

LIU Ming, CHENG Xuequn, LI Xiaogang, XING Pei, HONG Yuanyuan, WEI Zibo

Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract The electrochemical methods of the potentiodynamic polarization, the electrochemical impedance spectroscopy and the dry/wet cycle corrosion test are employed to investigate the corrosion behavior of the Cr modified HRB400 carbon steel rebar in 0.01 mol/L NaHSO₃ solution. The open circuit potential of the Cr modified steel shifts in the positive direction as compared with the HRB400 carbon steel; The results of the polarization curve show that the corrosion current density of the Cr modified steel is decreased, the polarization resistance is increased and the corrosion rate is declined. After the dry/wet cycle corrosion test for 72 h, the corrosion morphologies of the HRB400 steel and the Cr modified steel see a uniform corrosion, the addition of the Cr element can significantly reduce the corrosion rate of the HRB400 steel rebar.

Keywords alloy; open circuit potential; electrochemical impedance spectroscopy; potentiodynamic polarization; corrosion rate

(编辑 田恬)