

# 高铬耐候钢的电化学行为研究

王博<sup>1,2</sup>, 郑春玉<sup>2</sup>, 郑艳<sup>2</sup>, 王德永<sup>1</sup>, 刘承军<sup>1</sup>, 姜茂发<sup>1</sup>

1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2. 莱钢集团 技术研发中心, 莱芜 271104

**摘要:**应用动电位扫描和电化学阻抗谱(EIS)技术研究了高铬含量对耐候钢电化学行为的影响. 动电位扫描极化曲线结果表明, 增大钢中铬质量分数可以提升耐候钢的自腐蚀电位  $E_0$ , 降低耐候钢腐蚀速率; 电化学阻抗谱分析结果则显示高铬耐候钢具有较致密有效的腐蚀产物膜, 抵御离子传导能力增强.

**关键词:**耐候钢, 铬, 极化曲线, 电化学阻抗谱

**中图分类号:** TG172.5   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1002-6495(2009)04-0362-03

## ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF WEATHERING STEEL WITH HIGH Cr CONTENT

WANG Bo<sup>1,2</sup>, ZHENG Chun-yu<sup>2</sup>, ZHENG Yan<sup>2</sup>, WANG De-yong<sup>1</sup>, LIU Cheng-jun<sup>1</sup>, JIANG Mao-fa<sup>1</sup>

1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004;

2. Technical R&D Center, Laigang Group, Laiwu 271104

**Abstract:** In order to study the influence of high Cr content on corrosion resistance of weathering steel, electrochemical tests were carried out. Firstly, polarization curves were obtained by potentiodynamic scanning method. The results showed that  $E_0$  (free corrosion potential) increased and corrosion rate decreased due to increasing the mass fraction of Cr. According to the analysis of EIS the weathering steel with high Cr content was covered by a more compact and effective corrosion product film with higher resistance to ions migration.

**Keywords:** Weathering steel, Cr, polarization curve, EIS

耐候钢中, 铬元素是对耐大气腐蚀性能具有重要影响的元素之一, 中外学者在利用 XRD、XPS、喇曼光谱、穆斯堡尔谱等现代物理测试手段对含铬耐候钢锈层进行分析之后, 对铬的耐蚀作用机理给出了解释. Yamashita 等人<sup>[1-3]</sup>认为, 铬能置换羟基氧化铁中铁原子形成非晶态的  $-(Fe_{1-x}Cr_x)OOH$ , 随着钢曝晒时间的延长(数十年), 外锈层中  $\gamma-FeOOH$  逐渐向  $-(Fe_{1-x}Cr_x)OOH$  转化,  $-(Fe_{1-x}Cr_x)OOH$  在锈层中所占比例增大. 张全成<sup>[4]</sup>则通过实验证实  $-(Fe_{1-x}Cr_x)OOH$  具有阳离子选择性, 可以有效抵御  $Cl^-$  的渗透, 而且与基体附着较牢固、致密, 可以有效地阻挡  $O_2$ 、 $H_2O$  及  $Cl^-$  向钢基体方向的传质, 从而减缓了腐蚀速率.

本研究制备了 1.5 mass% Cr 高铬耐候钢和 0.6 mass% Cr 的低铬耐候钢, 通过动电位扫描极化曲线和电化学阻抗谱方法研究了不同铬含量的耐候钢在模拟工业大气腐蚀溶液中的电化学行为.

### 1 实验方法

首先于真空感应炉制备了两炉铬含量不同的耐候钢, 分

别为 0.6 mass% Cr 的 1# 钢(或称“1# 试样”)和 1.5 mass% Cr 的 2# 钢(或称“2# 试样”). 试样经过锻造和轧制加工成 4 mm 厚钢板, 截取尺寸为 10 mm × 10 mm × 3 mm 的电化学试样, 其化学成分列于表 1.

电化学测试在 Solartron(1287 + 1260) 电化学工作站(英国)进行, 采用三电极体系, 工作电极为耐候钢片, 对电极为大面积铂片, 采用饱和甘汞电极(SCE)为参比电极.

耐候钢片其中一个大端面为工作面, 背面焊接铜导线, 所有非工作面用环氧树脂封装. 工作面依次经 320 ~ 1200# 砂纸逐级打磨、2.5  $\mu m$  金刚石抛光膏抛光. 对试样表面进行丙酮除油, 然后用无水乙醇和去离子水冲洗、电热风吹干后备用. 腐蚀液和测试溶液均为  $10^{-2} mol/L NaHSO_3 + 10^{-3} mol/L NaCl$ , 由去离子水和分析纯试剂配制, pH 值约 4.0.

采取动电位扫描方法获得实验钢的极化曲线, 扫描电位区间为  $-0.3 \sim 0.5 V$  (相对于参比电极 SCE), 用 Corr-View 软件进行拟合. 电化学阻抗谱测试, 对试样施加振幅为 5 mV 的交流电, 测试频率范围为  $10^6 \sim 10^{-2} Hz$ , 得到阻抗复数平

**Table 1 Chemical composition of experimental steels(mass%)**

element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
1#	0.019	0.416	0.502	0.0313	0.005	0.62	0.21	0.25
2#	0.028	0.420	0.460	0.0313	0.004	1.50	0.21	0.24

收稿日期: 2007-10-29 初稿; 2008-03-11 修改稿

作者简介: 王博(1975-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为高强度耐候钢的性能与应用.

Tel: 0634-6822410 E-mail: wz8295@163.com

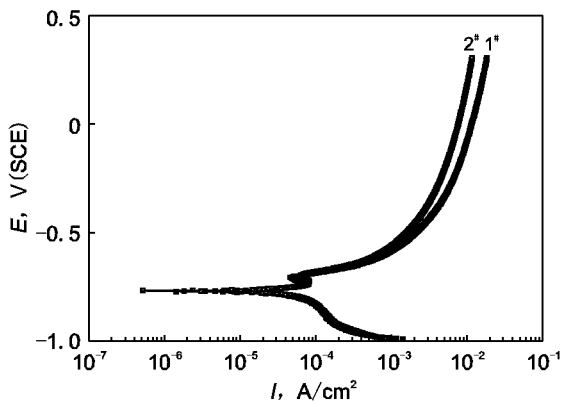


Fig. 1 Polarization curves of coupons

Table 2 Fitting parameters of polarization curves

coupons number	$I_0$ A/cm <sup>2</sup>	$E_0$ V	$B_a$ mV	$B_c$ mV	charge integration, C/cm <sup>2</sup>	
					0 ~ 20 mV	0 ~ 1.1 V
1#	$1.81 \times 10^{-6}$	-0.771	94.98	140.83	$1.23 \times 10^{-4}$	2.10
2#	$5.11 \times 10^{-7}$	-0.767	87.09	149.81	$1.22 \times 10^{-4}$	1.40

面图(Nyquist)、Bode图,通过 Z-View 软件拟合求解电极反应的等效电路。

## 2 结果与讨论

### 2.1 极化曲线

图1为两组实验钢的极化曲线。由图1可以看出,两种试样的阳极极化曲线在-0.6 V(SCE)电位附近存在一个小的钝化区,但是随着电位的升高,此钝化区迅速消失。此时电极表面腐蚀产物处于快速生长期。然而由于腐蚀产物的致密度较差,随着电位进一步升高,此产物膜被迅速击穿,并不能实现有效钝化。随着电位继续升高两种实验钢阳极极化电流密度增加趋缓,至0.5 V(SCE),曲线切线几乎垂直于X轴,这预示将进入钝化区。由图1还可以看出,2#钢的维钝电流密度要小于1#钢。

首先对极化曲线进行了拟合,从拟合结果可以看出,2#试样自腐蚀电位 $E_0$ 略高于1#试样,自腐蚀电流密度 $I_0$ 则较小。为了对比两实验钢的电极失重情况,对阳极极化曲线电荷累计进行了计算,分别取阳极弱极化区间(0~20 mV)和整条阳极极化曲线为计算对象,各拟合参数和计算数值列于表2。从电荷累计数据看,无论是弱极化区间还是整个阳极极化曲线,2#钢的失电荷数均小于1#钢,说明2#钢具有较低的腐蚀速率。

### 2.2 电化学阻抗谱测试

图2为两实验钢的EIS实测曲线及拟合曲线,根据拟合

结果所得电极反应动力学过程的等效电路如图3所示,等效电路表示为: $(R_1 CPE_1 (R_0 L)) (R_2 CPE_2)$ 。各电路元件拟合参数值列于表3。

由Nyquist图(图2(a))可以看出, $10^6 \sim 10^4$  Hz高频段两实验钢均具有两个时间常数,表现为第一象限的容抗弧和第四象限的感抗弧。在拟合过程中发现高频段容抗弧为具有弥散效应的CPE元件,表征了多孔特征的电极,说明高频段不仅为表面双电层电容的充放电过程,还有表面钢基体腐蚀反应对电流密度产生的影响。感抗弧的出现表征此时处于点蚀诱发期,蚀坑内腐蚀反应和电位同时对法拉第电流密度施加影响<sup>[5]</sup>,因此高频段为电极电位和表面覆盖率两个状态变量的驰豫过程。从曲线特征可以看出,2#试样感抗弧半径较

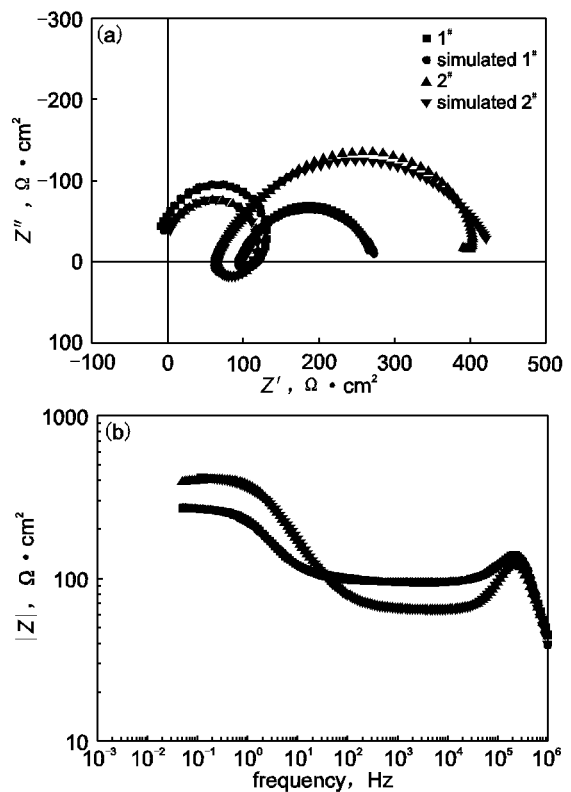


Fig. 2 Experimental and simulated curves of EIS

(a) Nyquist plots (b) Bode plots

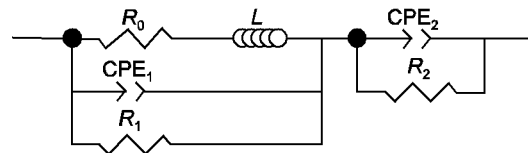


Fig. 3 Equivalent circuit for electrode surface corrosion

Table 3 Fitted parameters from EIS of coupons

coupon number	$R_0$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	L $\text{H} \cdot \text{cm}^2$	CPE <sub>1</sub> - T		$R_1$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE <sub>2</sub> - T		$R_2$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$
			F/cm <sup>2</sup>	CPE <sub>1</sub> - P		F/cm <sup>2</sup>	CPE <sub>2</sub> - P	
1#	392.3	$2.80 \times 10^{-4}$	$8.47 \times 10^{-11}$	1.25	126	$8.53 \times 10^{-4}$	0.79	181.8
2#	130	$8.47 \times 10^{-4}$	$5.17 \times 10^{-10}$	1.13	124.5	$2.87 \times 10^{-4}$	0.75	372.3

大,具有较高的感抗值,1#试样则呈现感抗弧萎缩与容抗弧叠加造成的实部收缩现象;同时2#试样  $CPE_1 - P$  (弥散效应指数)小于1#试样,从此现象可以判断出:2#试样在电极表面活化过程中具有较强的点蚀反应特征,而1#试样电极表面具有较强的弥散效应。 $10^4 \sim 10^{-2}$  Hz 低频段,两试样的弥散效应指数均比高频阶段有所减小,从曲线形状和弥散效应指数判断( $0.6 < CPE_2 - P < 1.0$ ),呈现出带有限滞留层的扩散型阻抗特征<sup>[6]</sup>,说明此时试样表面腐蚀反应生成的产物层已经对溶液产生屏障作用,溶液中的离子向钢基体扩散成为腐蚀反应的限制性环节。2#试样  $R_2$  值要高于1#试样,说明2#试样表面的腐蚀产物层具有较高的离子传导阻抗。

对应于 Bode 图(图 2(b))可以看到,在整个测试频率范围内,2#试样的阻抗模值在高频端低于1#试样,在低频段则高于1#试样,同样说明2#试样在电极表面活化过程中具有较强点蚀反应特征,而一旦腐蚀产物层生成后,阻抗模值则逐渐增大,抵御离子侵入的能力逐渐增强,从而有效抑制了点蚀的进程。据此判断,2#钢的腐蚀产物层更加致密、有效。

### 3 结论

本实验对高铬耐候钢和比对钢在模拟工业大气腐蚀溶液中的进行了电化学测试实验,经过数据拟合和分析得到以下结论:

1. 动电位扫描及极化曲线拟合结果表明,高铬耐候钢具有较高的自腐蚀电位,较小的自腐蚀电流密度;
2. 阳极极化曲线电荷累计结果显示,高铬耐候钢具有较低的腐蚀速率;
3. EIS 显示高铬耐候钢的腐蚀产物层具有较高的阻抗值,抵御离子侵入能力较强。

### 参考文献:

- [1] Yamashita M, Miyuki Y. 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.
- [2] Oh S J, Cook D C, Townsend H E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments [J]. *Corrosion Science*, 1999, 41 (3): 1687.
- [3] Cook D C, Oh S J, Balasubramanian R, et al. The role of goethite in the formation of the protective corrosion layer on steels [J]. *Hyperfine Interactions*, 1999, 122: 59.
- [4] 张全成, 王建军, 吴建生, 等. 锈层离子选择性对耐候钢抗海洋性大气腐蚀性能的影响 [J]. *金属学报*, 2001, 37 (2): 193.
- [5] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 184.
- [6] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002. 95.