

氯盐环境下合金元素对钢筋腐蚀行为的影响

甘玲^{1a},潘红波^{1b,1c},章静^{1a},闫军^{1b,1c},于同仁²,郭湛²,刘伟明^{1b,1c},沈晓辉^{1a}

(1. 安徽工业大学 a. 冶金学院, b. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, c. 冶金工程与资源利用安徽省重点实验室, 安徽马鞍山 243002; 2. 马钢股份有限公司技术中心, 安徽马鞍山 243000)

摘要:以低合金高强耐蚀钢筋和普通钢筋为试验对象,为模拟海洋飞溅区交替环境,在氯盐环境下进行干、湿周期浸润腐蚀试验。采用扫描电镜(SEM)观察内锈层的表面形貌,采用交流阻抗谱和极化曲线等电化学方法研究合金元素对试验钢筋腐蚀行为的影响机制,采用X射线衍射(XRD)表征锈层结构。结果表明:Cr元素的添加可降低钢筋的自腐蚀电位,促进阳极钝化作用及腐蚀初期内锈层的形成,降低钢筋的平均腐蚀速率,且Cr含量越高,腐蚀初期平均腐蚀速率越低;Mn-Cu协同作用可扩大钢筋钝化范围,使钝化电流密度迅速降低,且使腐蚀中后期的阻抗迅速增大,加快锈层向稳定化锈层 α -FeOOH与 Fe_3O_4 发展,缩短稳定性锈层生成时间,降低钢筋腐蚀中后期的腐蚀速率。

关键词:低合金耐蚀钢筋;干、湿周期浸润腐蚀;交流阻抗谱;极化曲线

中图分类号:TG 172 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1671-7872.2017.03.002

Effect of Alloy Elements on Corrosion Behavior of Rebar under Chloride Salt Environment

GAN Ling^{1a}, PAN Hongbo^{1b,1c}, ZHANG Jing^{1a}, YAN Jun^{1b,1c}, YU Tongren², GUO Zhan², LIU Weiming^{1b,1c}, SHEN Xiaohui^{1a}

(1. a. School of Metallurgical Engineering, b. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling of Ministry of Education, c. Key Laboratory of Metallurgy Engineering & Resources Recycling in Anhui, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China; 2. Technology Center, Ma'anshan Iron and Steel Co. Ltd., Ma'anshan 243000, China)

Abstract: Taking low alloy high strength corrosion resistant rebars and ordinary rebars as test objects, alternate environments of marine splash zone was simulated, wet and dry cycle immersion corrosion tests were performed in chloride salt environment. The surface morphology of the inner rust layer was observed with scanning electron microscopy (SEM), influence of alloy elements on the mechanism of corrosion behavior of the tested rebar was studied with electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves, the structure of rust layer was analyzed with method of AC diffraction (XRD). Results show that the addition of Cr can reduce the self-corrosion potential of tested rebar, promote anode passivation and formation of inner rust layer in the initial corrosion stage, and decrease the average corrosion rate of the tested rebar. With the content of Cr increasing, the average corrosion rate of tested rebar becomes lower at the initial corrosion stage. The synergistic effect of Mn-Cu can enlarge the passivation range of steel bars and decrease average corrosion rate of steel bars, and the impedance of tested rebar increases rapidly in the middle and later corrosion stage, which can accelerate development of rust layer to the stabilization of rust layer of α -FeOOH and Fe_3O_4 , shorten the formation time of the stability of stable rust layer,

收稿日期:2017-04-24

基金项目:安徽省高校自然科学基金项目(KJ2016A091);安徽省自然科学基金项目(1708085ME116)

作者简介:甘玲(1991—),女,安徽马鞍山人,硕士生,主要研究方向为钢筋腐蚀机理。

通信作者:潘红波(1978—),男,安徽马鞍山人,博士,副教授,主要研究方向为钢铁材料强韧化及腐蚀机理。

and reduce the corrosion rate in the middle and later stage.

Key words: low alloy corrosion resistant rebar; wet and dry cycle immersion corrosion; electrochemical impedance spectroscopy; polarization curve

钢筋锈蚀严重威胁钢筋混凝土结构耐久性,甚至造成巨大经济损失。日本交通运输部对混凝土海港码头检查发现,使用20年以上的码头均有相当大的顺筋锈蚀,澳大利亚对62座海岸混凝土结构调查发现,海岸混凝土结构的耐久性均与飞溅区的钢筋严重锈蚀有关^[1]。据专家估计^[2],全世界每年因钢筋锈蚀造成的经济损失约占国民经济的1.25%,美国交通运输部估计^[3],每年因钢筋腐蚀所花费用约占美国债务的6%。

目前广泛应用的耐蚀钢筋(筋材)主要有环氧涂层钢筋、FRP(纤维增强复合材料)筋和不锈钢筋。环氧涂层钢筋能隔离钢筋与混凝土环境的直接接触,较好地起到防治钢筋锈蚀的作用,其占桥梁钢筋总用量的70%~80%,但是此种钢筋使用寿命仅20~30 a^[4]。FRP筋具有较高的强质比、较好的抗疲劳性能及易施工和耐腐蚀等特点,但与混凝土的结合强度差、热稳定性差、抗剪切强度与弹性模量低,使其在高强度混凝土结构中的应用较为困难^[5]。不锈钢筋含大量贵重的Cr、Ni、Mo等合金元素,使用成本较高。低合金耐蚀钢筋强度高,合金元素较低(远低于不锈钢筋中质量分数为13%的Cr),且施工工艺流程简单,可直接用于混凝土结构中^[6]。鉴于低合金耐蚀钢筋良好的耐蚀性和工艺性能,其将具有广阔的应用前景和巨大的市场潜力。

目前,国内外对于低合金耐蚀钢筋的研究主要集中在钢筋锈蚀上,且已取得初始锈蚀计算模型、钢筋锈胀开裂模型等研究成果^[7],但是对于海洋环境中氯离子侵蚀机理的认识不深,研究甚少。为此,文中模拟海洋飞溅区交替环境,在对低合金高强耐蚀钢筋和普通钢筋进行干、湿周期浸润腐蚀试验,分析合金元素对钢筋的腐蚀机理。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验材料为低合金耐蚀钢筋和工业生产的普通钢筋,其化学成分见表1。其中1[#]和2[#]试样为新设计的高强度低合金耐蚀钢筋,3[#]试样为工业生产的普通高强钢筋。在成分设计过程中,通过降低钢中C含量,适量提高Cr、Mn、Cu等合金元素的含量,同时添加微量V、Ti且控制其析出来提高普通高强钢筋的耐蚀性能。

表1 试验钢筋化学成分(w%)

Tab. 1 Chemical composition of tested rebars(w%)

| 试样编号 | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu | V | Ti |
|----------------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
| 1 [#] | 0.07 | 0.52 | 1.13 | 0.015 | 0.004 | 0.89 | 0.25 | 0.24 | 0.037 | 0.020 |
| 2 [#] | 0.08 | 0.62 | 0.78 | 0.017 | 0.006 | 1.09 | 0.25 | 0.25 | 0.059 | 0.025 |
| 3 [#] | 0.25 | 0.80 | 1.60 | 0.035 | 0.035 | - | - | - | 0.12 | - |

1.2 试验方法

试验设备为杰瑞尔周期浸润腐蚀试验箱,试验溶液为质量分数为3.5%的NaCl溶液,溶液温度为(35±2)℃,干燥温度为(45±2)℃,湿度(RH)为38%~42%。循环一个周期时间为1 h,其中每个周期设置浸润时间12 min,暴露时间48 min。对3种试样钢筋分别进行干、湿周期浸润试验,在杰瑞尔周期浸润腐蚀试验箱,周期浸润腐蚀72,144,216,288 h。对腐蚀4个周期后的试样和腐蚀产物进行测试分析,并快速评价试验钢筋的腐蚀性能。

将腐蚀试样表面的浮锈刮下、研磨,采用德国BRUKER AXS公司生产的D8 ADVANCE多晶X射线衍射仪(阳极为铜靶,功率为1.6 kW,每单位时间(s)扫描0.02°)测试其锈层组成;采用日本生产的JSM-6510LV型扫描电镜(SEM)观察试样的表面形貌。采用德国的Zennium-IM6型电化学仪器测量试样的极化曲线和电化学阻抗谱。其中,极化曲线测量采用三电极体系,辅助电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极,扫描速度为1 mV·s⁻¹,扫描范围为-0.8~1.5 V,电解液为质量分数为3.5%的NaCl溶液;电化学阻抗谱测试交流激励信号幅值为10 mV,频率范围为0.1~10⁷ Hz。

2 试验结果与分析

2.1 腐蚀速率分析

图1为干、湿周期浸润腐蚀试验条件下3种试验钢筋的平均腐蚀速率,及1[#]试验钢筋相对2[#]试验钢筋的相对腐蚀速率随时间变化曲线。从图1可看出,整个周期浸润腐蚀过程中,1[#]和2[#]试验钢筋的平均腐蚀速率均明显低于3[#]试验钢筋,主要是因为降低了1[#],2[#]试验钢筋中的C含量且添加了Cr、Mn、Cu等合金元素的缘故,一方面C含量降低,可减少碳化物析出,从而减少腐蚀微电池的数量^[8];另一方面合金元素的加入,可使钢筋在表面快速形成钝化膜与致密锈层,对基体起保护作用^[9]。周期浸润腐蚀144 h前,3种试验钢筋的平均腐蚀速率均呈上升趋势,这是因为腐蚀初期产生锈层的氧化和Fe的还原自催化腐蚀,锈层中存在的裂纹和缝隙使腐蚀介质易渗入,直接接触基体加快腐蚀进程;周期浸润腐蚀144 h后,1[#]试验钢筋的平均腐蚀速率呈下降趋势,其余2种试验钢筋平均腐蚀速率仍趋于升高,这是因为1[#]试验钢筋中Mn含量较高,在腐蚀过程中Cu⁺存在于锈层Fe₃O₄反尖晶石结构的四面体间隙中,取代了原来的中心离子,使锈层局部带有净负电荷,改变了锈层的带电性质,阻挡溶液层中的Cl⁻通过锈层侵蚀基体^[10];另一方面,Mn比Fe在钢中的电化学活性高,其以稳定的Mn²⁺为产物优化溶解并向溶液中扩散,锈层因掺杂Cu⁺带负电荷,从而俘获Mn²⁺,在锈层孔隙中堵塞侵蚀性介质向基体迁移的通道以及腐蚀产物向外迁移的通道,从而抑制腐蚀的后续过程^[11]。因此,Mn-Cu的协同作用可抑制氯离子腐蚀。周期浸润216 h后,3种试验钢筋的平均腐蚀速率均呈降低趋势,主要是因为随着腐蚀时间的延长,锈层逐渐稳定致密,抑制了钢筋基体的进一步腐蚀。

从图1还可看出,腐蚀开始阶段,1[#]试验钢筋的相对腐蚀速率高于2[#]试验钢筋,与2[#]试验钢筋相比,其72,144 h的相对腐蚀速率分别为1.08,1.14,这是因为2[#]试验钢筋中Cr含量高,Cr的自腐蚀电位低于其他合金元素,在腐蚀初期Cr在表面很快腐蚀形成致密保护层,从而对基体起保护作用。随着腐蚀时间的进一步延长,1[#]试验钢筋的腐蚀速率快速降低,其平均腐蚀速率低于2[#]试验钢筋,在216,288 h时其相对腐蚀速率分别为0.80与0.78,这是因为1[#]试验钢筋中Mn含量高于2[#]试验钢筋,在腐蚀后期,Mn-Cu的协同作用改善了锈层结构,减少锈层中的裂纹与孔洞,提高了锈层与基体的结合强度;同时在腐蚀过程中,首先生成不稳定的β-FeOOH逐步转化为亚稳定的γ-FeOOH或者在干燥过程中转化成稳定的Fe₃O₄,最后才能转化成稳定的α-FeOOH,α-FeOOH的还原性最弱。添加Mn可使γ-FeOOH含量减少,添加Cu可增加Fe₃O₄、γ-FeOOH和β-FeOOH的含量,因此Mn-Cu的协同作用可促使锈层向稳定的α-FeOOH与Fe₃O₄形成,从而降低钢筋的平均腐蚀速率^[12]。

2.2 内锈层微观形貌及分析

图2为3种试验钢筋周期浸润72 h时,去除表面疏松锈层后内锈层形貌微观照片。

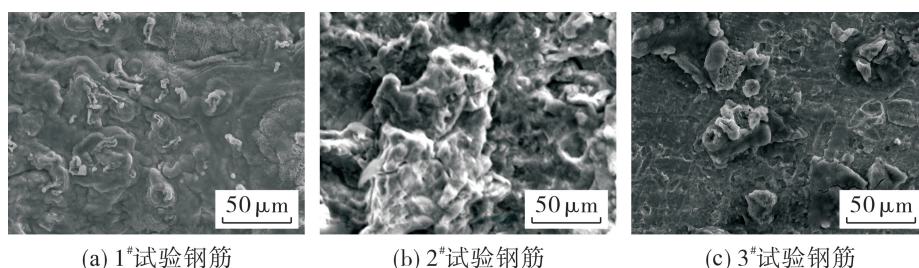


图2 钢筋腐蚀72 h锈层扫描电镜照片

Fig. 2 SEM of rust layer of tested rebars with corrosion for 72 h

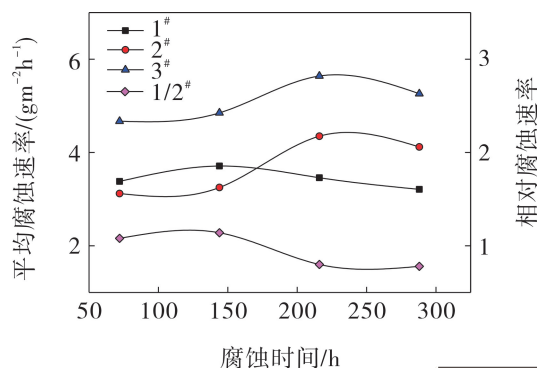


图1 试验钢筋的平均腐蚀速率和1[#],2[#]试验钢筋相对腐蚀速率

Fig. 1 Average corrosion rate of tested rebars and relative corrosion rates of 1[#],2[#] tested rebars

从图2可以看出:1[#]试验钢筋基体表面被一层薄薄的内锈层覆盖,内锈层致密;2[#]试验钢筋基体表面已完全被内锈层覆盖,相比1[#]试验钢筋内锈层稍厚,因此平均腐蚀速率较1[#]试验钢筋稍低;3[#]试验钢筋基体表面内锈层不完整,局部分布着颗粒状锈层且易脱落,因此其腐蚀速率较高。

图3为3种试验钢筋周期浸润144 h时,去除表面疏松锈层后内锈层形貌微观照片。从图3可看出:1[#]试验钢筋内锈层逐渐增加并覆盖整个基体表面,与基体结合强度增强且致密;2[#],3[#]试验钢筋内锈层覆盖整个基体表面且细化,2[#]试验钢筋部分颗粒状内锈层转化为团絮状,局部出现疏松的大颗粒内锈层,3[#]试验钢筋锈层孔洞较多,为腐蚀介质提供了向基体传输的通道。综上所述,1[#]试验钢筋因有致密均匀内锈层的保护作用,其平均腐蚀速率减小,2[#]与3[#]试验钢筋由于内锈层出现局部大颗粒以及孔洞,其平均腐蚀速率进一步增大。

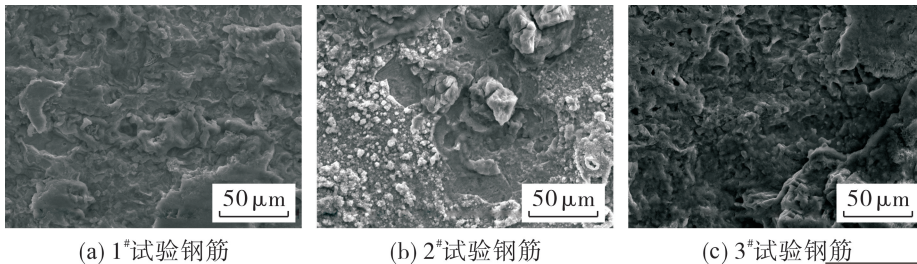


图3 钢筋腐蚀144 h锈层扫描电镜照片

Fig. 3 SEM of rust layer of tested rebar with corrosion for 144 h

图4为3种试验钢筋周期浸润216 h时,去除表面疏松锈层后内锈层形貌微观照片。从图4可以看出:1[#]试验钢筋内锈层累积增厚,锈层连续致密,枝晶尺寸纤细,与基体结合强度高;2[#]试验钢筋内锈层致密且颗粒物细化呈絮状,与基体结合牢固;3[#]试验钢筋此时内锈层细小致密呈饼状。由此表明,3种试验钢筋的内锈层均对基体起保护作用,平均腐蚀速率均呈下降趋势。

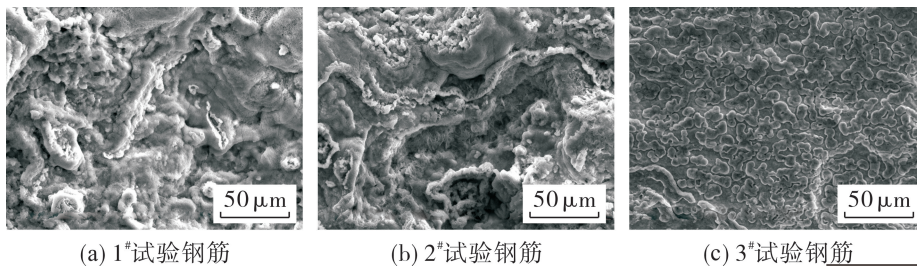


图4 钢筋腐蚀216 h锈层扫描电镜照片

Fig. 4 SEM of rust layer of tested rebar with corrosion for 216 h

2.3 极化曲线与交流阻抗谱分析

图5为3种试验钢筋在质量分数为3.5% NaCl溶液中测得的极化曲线。从图5可看出,1[#],2[#]试验钢筋的自腐蚀电位相当,均低于3[#]试验钢筋的自腐蚀电位。这是因为1[#],2[#]试验钢筋中Cr元素的添加降低了钢筋的自腐蚀电位,致使腐蚀初期1[#],2[#]试验钢筋表面的Cr元素很快与氧结合^[13],形成致密的保护层,对基体的进一步腐蚀起保护作用。此外,3[#]试验钢筋阳极极化曲线随着电流密度 J 的增加,电极电位逐渐增加,反应过程主要为极化反应,1[#],2[#]试验钢筋均存在钝化现象,1[#]试验钢筋的“钝化”特性较强,维钝电流较小,且维钝电位范围较宽,说明在快速腐蚀过程中,1[#],2[#]试验钢筋锈层对基体起到一定的保护作用,使其在后期腐蚀速率呈减小趋势,1[#]试

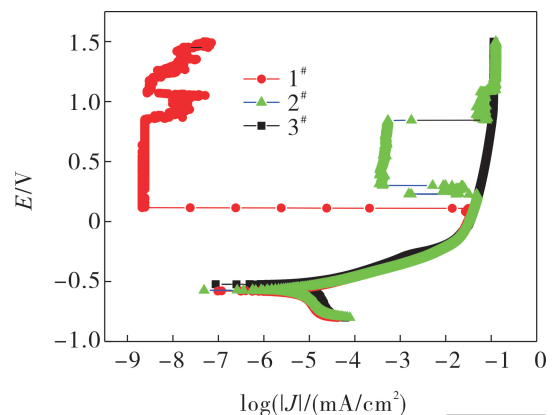


图5 试验钢筋在质量分数为3.5%NaCl溶液中的极化曲线
Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of tested rebar in NaCl solution with mass fraction of 3.5%

验钢筋的这种趋势比2#试验钢筋更强烈。

为评价钢筋钝化后抗NaCl溶液的耐腐蚀性能,对3种试验钢筋在Ca(OH)₂溶液浸泡48 h后,在质量分数为3.5%NaCl溶液中测其交流阻抗谱,结果如图6。其中:Z'表示阻抗实部;Z''表示阻抗虚部。从图6可看出:试验钢筋低频下容抗弧阻抗值(半圆弧半径)大小顺序为1#>2#>3#,也即其腐蚀速率顺序为3#>2#>1#。1#试验钢筋经Ca(OH)₂溶液浸泡后的阻抗值较大,说明表面形成了较厚的钝化膜,从而降低了腐蚀速率^[14],3#试验钢筋经Ca(OH)₂溶液浸泡后的阻抗值最小,这是由于3#试验钢筋中的C,V含量最高,而C,V以碳化物(氮化物)形式析出,在腐蚀过程中与钢筋基体形成原电池腐蚀^[15]。

2.4 锈层XRD测试结果及分析

图7为周期浸润不同时间下试验钢筋锈层XRD分析结果。图7显示:3种试验钢筋在不同腐蚀时间下锈层结构基本一致,说明在试验时间内3种试验钢筋均基本形成相对稳定的锈层,锈层主要由Fe₂O₃,Fe₃O₄以及少量的γ-FeOOH,α-FeOOH组成^[16];但不同腐蚀周期锈层的相含量不同,这直接影响不同时期锈层对基体的保护性能。对比图7(a)可发现:对于1#试验钢筋,周期浸润腐蚀144 h时,衍射角度30°附近的γ-FeOOH的衍射强度较周期浸润腐蚀72 h时弱,而衍射角53°附近的α-FeOOH衍射强度较72 h强;随着腐蚀时间的延长,γ-FeOOH的衍射强度逐渐减弱,α-FeOOH衍射强度逐渐加强,并且Fe₃O₄的强度逐渐变强。由此表明,

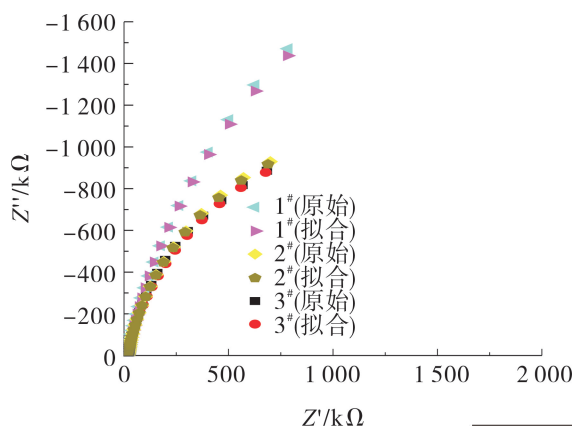
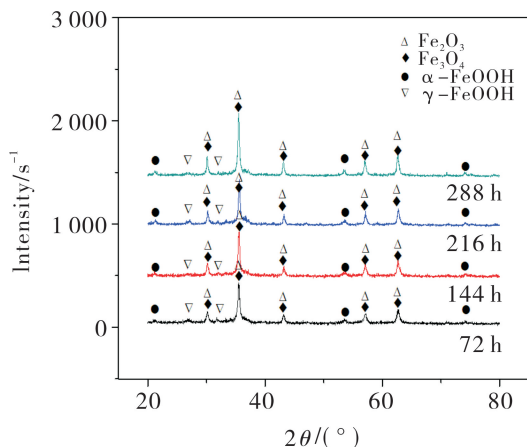
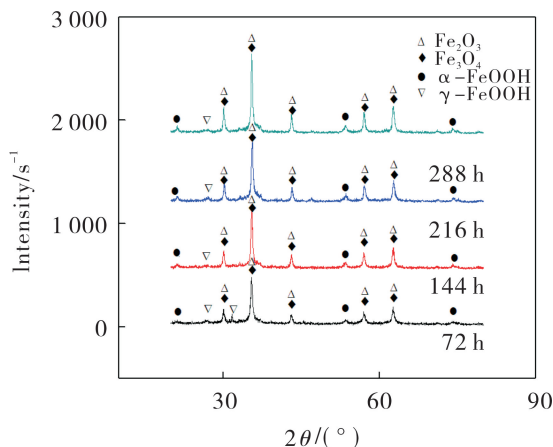


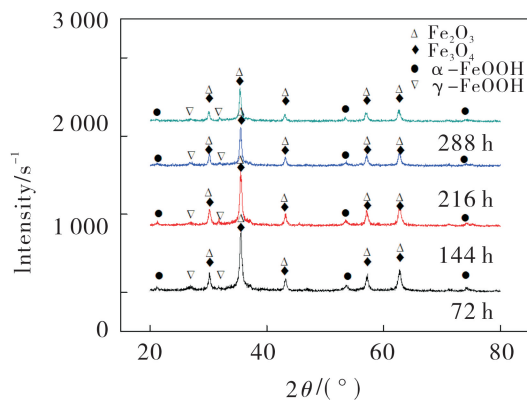
图6 试验钢筋经Ca(OH)₂浸泡48 h后的交流阻抗谱图
Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy of tested rebar after soaking with Ca(OH)₂ solution for 48 h



(a) 1#试验钢筋



(b) 2#试验钢筋



(c) 1#试验钢筋

图7 钢筋腐蚀不同时间锈层组分XRD结果

Fig. 7 XRD results of rust layer components of tested rebar with corrosion for different corrosion times

1[#]试验钢筋周期浸润腐蚀 144 h 后,腐蚀速率呈下降趋势,因为 α -FeOOH 是一种比较稳定的物质,其具有较低的电化学活性,在锈层中可起到较好的保护作用。 γ -FeOOH 与 Fe 的腐蚀电位比较接近, γ -FeOOH 是电化学活性物质,可作为阴极参与还原反应,同时 Fe₃O₄ 致密性较好,对基体起到保护作用。对比图 7(b) 可发现,对于 2[#]试验钢筋周期浸润腐蚀 144 h 后, γ -FeOOH 衍射峰消失,周期浸润腐蚀 216 h 后,锈层中衍射角度 32°, 53° 处 α -FeOOH 衍射强度显著增强,腐蚀速率的转折来自于锈层中 γ -FeOOH 衍射强度的减弱以及 α -FeOOH 衍射强度显著增强。对比图 7(c) 可发现,对于 3[#]试验钢筋,周期浸润腐蚀 216 h 后,其 γ -FeOOH 衍射峰较弱, α -FeOOH 衍射强度较强, α -FeOOH 与 γ -FeOOH 含量比值增大,因此 216 h 后周期浸润腐蚀速率呈下降趋势。

3 结 论

1) 通过降低普通钢筋中 C 元素含量,且适量添加 Cr、Mn、Cu 等合金元素,可降低钢筋的平均腐蚀速率,钢筋的耐腐蚀性能显著提高。钢筋中 Cr 元素含量越高,钢筋腐蚀初期平均腐蚀速率越小;Mn 元素含量的提高可增强 Mn-Cu 协同作用,促进锈层向稳定化锈层发展,缩短稳定化锈层形成时间,并显著提高长期腐蚀性。

2) Cr 元素的添加可降低钢筋的自腐蚀电位,促进表面钝化膜的形成,使钢筋阳极极化曲线出现“钝化”现象;Mn-Cu 的协同作用可扩大钢筋“钝化”区范围,显著减小其钝化区电流密度,同时显著增大其交流阻抗值。

3) 合金元素 Cr、Mn、Cu 的添加促进了钢筋内锈层稳定相的形成。Cr 元素的添加使内锈层迅速形成且快速增厚,作用最为显著;Mn-Cu 协同可抑制 β -FeOOH 的生成,促进锈层的非晶化形成以及更多 α -FeOOH、Fe₃O₄ 相生成,从而促使锈层更加稳定、细小致密。

参考文献:

- [1] 艾志勇,孙伟,蒋金洋.低合金耐蚀钢筋锈蚀研究现状及存在的问题分析[J].腐蚀科学与防护技术,2015,27(6):525-536.
- [2] FENKER M, BALZER M, KAPPL H. Corrosion protection with hard coatings on steel: past approaches and current research efforts[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 257:182-205.
- [3] ZHANG G H, CHENG L, LI Y, et al. Progress on marine corrosion resistant steels[J]. Materials China, 2014(7):426-435.
- [4] 张磊,李保松,张文.海洋环境蒙脱土改性聚苯胺环氧涂层的防腐性能[J].腐蚀与防护,2016,37(3):215-219.
- [5] 于峰,武萍.FRP-混凝土组合柱研究进展[J].安徽工业大学学报(自然科学版),2013,30(3):285-291.
- [6] JANG C, LEE J, KIM J S, et al. Mechanical property variation within Inconel 82/182 dissimilar metal weld between low alloy steel and 316 stainless steel[J]. International Journal of Pressure Vessels & Piping, 2008, 85(9):635-646.
- [7] ZHANG X Q, CHEN C Y, YANG J. Study on status of the corrosion of the low-alloy steel[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 6(2):99-108.
- [8] 郭佳,杨善武,尚成嘉,等.碳含量和组织类型对低合金钢耐蚀性的影响[J].钢铁,2008,43(9):58-62.
- [9] LIU R, CHEN X, WANG X, et al. Effect of alloy elements on corrosion resistance of weathering steels in marine atmosphere environment[J]. Hot Working Technology, 2014, 45(9):517-522.
- [10] 柯伟,董俊华.Mn-Cu 钢大气腐蚀锈层演化规律及其耐候性的研究[J].金属学报,2010(11):1365-1378.
- [11] 陈新华,董俊华,韩恩厚,等.干湿交替环境下 Cu、Mn 合金化对低合金钢腐蚀行为的影响[J].材料保护,2007,40(10):19-22.
- [12] TEREITYEV D, ZINOVEV A, BONNY G. Displacement cascades in Fe-Ni-Mn-Cu alloys: RVP model alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 475:132-139.
- [13] XU T, PANG S, LI H, et al. Corrosion resistant Cr-based bulk metallic glasses with high strength and hardness[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 410:20-25.
- [14] NYGAARD P V, GEIKER M R. Measuring the corrosion rate of steel in concrete-effect of measurement technique, polarisation time and current[J]. Materials & Corrosion, 2015, 63(3):200-214.
- [15] 孙宝龙,曹蓉,斯庭智,等.带锈层 NSB 钢在模拟海水中的电化学腐蚀行为[J].安徽工业大学学报(自然科学版),2013,30(2):124-128.
- [16] KIM D G, LEE H J, ANN K Y. Semi-quantitative prediction of the corrosion risk of steel in concrete using XRD analysis[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2011, 9(3):231-239.