

A₃钢在 MgCl₂溶液中腐蚀行为研究

李成栋^{1,3}, 余红发^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008

2 南京航空航天大学土木工程系, 江苏 南京 210016 3 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:以 MgCl₂ 溶液模拟氯氧镁水泥孔隙液, 研究了 A₃ 钢在 MgCl₂ 溶液中的腐蚀行为和腐蚀速率, 并利用电化学测试仪对 A₃ 钢腐蚀过程的电化学特征进行了研究。实验结果表明, 随着 MgCl₂ 浓度的减小以及在 MgCl₂ 溶液中浸泡时间的延长, A₃ 钢的腐蚀失重速率逐渐变小; 极化曲线测试与腐蚀失重试验结果相吻合; 阻抗曲线 (EIS) 研究发现, 随着 A₃ 钢在 MgCl₂ 溶液中浸泡时间的延长钝化膜的电阻变大; 扫描电镜观察表明, 经 MgCl₂ 溶液腐蚀后, 在 A₃ 钢样品表面产生了许多腐蚀产物, XRD 分析证实主要产物为 Fe₂O₃ 和 MgFe₂O₄。

关键词: 氯氧镁水泥; A₃ 钢; 极化曲线; EIS

中图分类号: TG142.7

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)03-0058-04

1 前言

氯氧镁水泥的胶凝体系是 MgO-MgCl₂-H₂O 系, 源于 1867 年发明, 又称索瑞尔 (Sorel) 水泥, 其主要结晶相是 3MgO·1MgCl₂·8H₂O 结晶相 (简称 3 相) 和 5MgO·1MgCl₂·8H₂O (简称 5 相)^[1]。氯氧镁水泥具有一系列显著的优点^[2-4]: 1) 凝结硬化快, 且具有很好的力学强度; 2) 粘结性好; 3) 耐磨性好; 4) 防火性优良; 5) 抗盐卤腐蚀。但是, 由于氯氧镁水泥是氯化镁溶液调和氧化镁制成的, 其中不可避免地存在游离的氯离子。一般氯氧镁水泥中含有 0.50%~1.5% 的游离氯离子, 是普通硅酸盐水泥的 10 倍左右; 另外, 氯氧镁水泥的 pH 值只有 10~11^[5], 因而, 氯氧镁水泥对钢筋具有严重的电化学腐蚀, 用钢筋增强氯氧镁水泥混凝土, 其后期力学性能迅速降低, 从而失去使用价值, 限制了氯氧镁水泥在建筑结构材料中的推广应用。国内外对钢筋氯氧镁水泥混凝土的研究罕有报道, 就是因为氯氧镁水泥对钢筋具有

强烈的腐蚀。

本文以 MgCl₂ 溶液模拟氯氧镁水泥孔隙液中的化学成分, 主要研究了 A₃ 钢片在 MgCl₂ 溶液中的腐蚀电化学行为。

2 实验方法

本实验用材料为 A₃ 钢, 化学成分 (质量分数) 有: C (0.10)、Si (0.12)、Mn (0.40)、S (0.20)、P (0.07), 样品厚度为 2.0 mm; 所配制的溶液质量分数分别为 1%、5% 和 10% 的 MgCl₂ 溶液。在腐蚀试验前先将试样砂磨除去铁锈, 抛光, 再用丙酮溶液除油, 烘干。依据单位面积上金属被腐蚀前后重量变化大小来描述 A₃ 钢在不同浓度 MgCl₂ 介质中的腐蚀速率。采用三电极体系在 1287 恒电位仪及 1255 频率响应仪上进行测试, 以 Pt 为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 以试验样品为研究电极。测定极化曲线时, 取电位扫描速度为 1 mV/s; 测定电化学阻抗谱时, 取激励信号为 5 mV 正弦波, 测试频率范围为 100 000~0.05 Hz。

收稿日期: 2010-04-12 修回日期: 2010-05-31

作者简介: 李成栋 (1984-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为无机材料化学。E-mail: chld2008@163.com

3 实验结果与讨论

3.1 腐蚀失重

试样在不同浓度 MgCl₂ 溶液中随浸泡腐蚀时间(天数)的平均腐蚀失重见表 1。由表 1 中数据所绘制的浸泡时间与腐蚀速度关系见图 1。由表 1 和图 1 可以看出, 随腐蚀时间天数增加, A₃ 钢在 MgCl₂ 溶液中的腐蚀速度逐渐降低。对试验数据仔细分析发现, 腐蚀速度与在 MgCl₂ 溶液中浸泡时间之间大致呈现出指数衰减的关系。不同的 MgCl₂ 溶液浓度对腐蚀速率也有一些影响, 在相同的浸泡时间, MgCl₂ 溶液的浓度越大, 腐蚀速度越慢。

表 1 试样在溶液中的腐蚀速率

Table 1 The corrosion rate of samples in solution

质量分数 / %	t / d			
	2	5	7	10
1	2.775	2.09	1.355	1.122
5	2.395	1.912	1.23	0.998
10	2.305	1.912	1.09	0.897

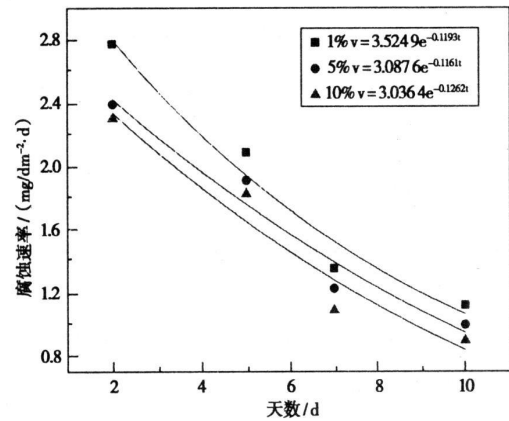


图 1 不同浓度 MgCl₂ 中腐蚀速率与时间的关系
Fig 1 Relationship between corrosion rate and time

3.2 极化曲线分析

1)不同浸泡时间的极化曲线 图 2是在 1%的 MgCl₂ 溶液中, 不同浸泡时间的极化曲线,

利用软件对图 2 极化曲线活化极化段进行 Tafel 外推, 可获得自腐蚀电流密度 i_{cor} 和自腐蚀电位 E_{cor} 各参数^[6], 其数值分别如表 2。可以看出, 随着浸泡时间的延长, A₃ 钢的抗腐蚀能力增强。浸泡 3 d 和 7 d 的 A₃ 钢的腐蚀电位比浸泡 1 d 的分别正移了 0.220 77 mV 和 0.692 35 mV, 而浸泡 3 d 和 7 d 的 A₃ 钢的腐蚀电流密度比浸泡 1 d 的分别下降了 1.705 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 6.776 6 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。其结果和腐蚀失重的结果是相一致的。随着浸泡时间的延长, A₃ 钢表面的氧化膜保护层逐渐变厚, 变得致密, 所以其抗腐蚀性能增强。

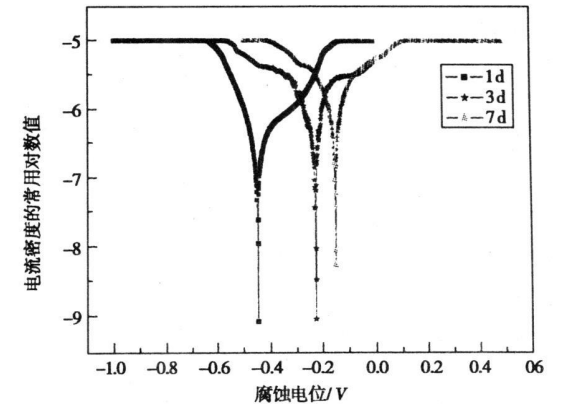


图 2 不同浸泡时间的极化曲线
Fig 2 Polarization curves in different immersion time

表 2 不同浸泡时间的极化曲线参数

Table 2 Parameters of the polarization curves in different immersion time

t / d	1	3	7
$E_{\text{cor}} / \text{mV}$	-0.445 98	-0.225 21	-0.149 63
$i_{\text{cor}} / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	9.078	7.373	2.301 4

2)不同浸泡液的极化曲线 图 3是在不同的 MgCl₂ 溶液中, 浸泡 7 d 的极化曲线谱, 表 3 是该谱的电化学参数。可以看出, 在相同的浸泡时间, MgCl₂ 溶液的浓度越大, 其抗腐蚀能力就越强。浓度为 5% 和 10% 的 MgCl₂ 溶液中的 A₃ 钢的腐蚀电位比 1% 的分别正移了 0.232 46 mV 和 0.352 07 mV, 而浓度为 5% 和 10% 的 MgCl₂ 溶液中的 A₃ 钢的腐蚀电流比 1% 的分别下降了 2.536 4 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 5.237 4 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。其结果和腐蚀失重的结

果是相一致的。在浓度较高的溶液中, A₃ 钢表面更容易钝化, 氧化膜保护层也更致密, 原因还需进一步深入研究。

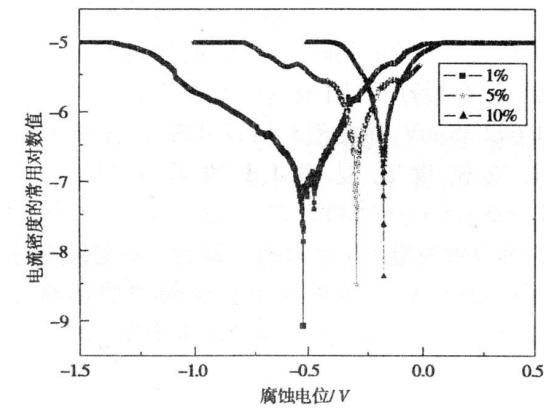


图 3 不同浸泡液的极化曲线

Fig 3 Polarization curves of different soaking solutions

表 3 不同浸泡液的极化曲线参数

Table 3 Parameters of the polarization curves of different soaking solutions

质量分数 /%	1	5	10
E_{corr}/mV	-0.519 15	-0.286 69	-0.167 08
$i_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	9.447 6	6.911 2	4.210 2

3.3 交流阻抗分析

图 4是在 1% MgCl₂溶液中, 不同浸泡时间 A₃ 钢的交流阻抗谱, 表 4是图 4所拟合的电化学参数。图 5是在 1% MgCl₂溶液和 10% MgCl₂溶液中浸泡 7 d 的交流阻抗谱, 表 5是图 5所拟合的电化学参数。其等效电路如图 6所示。可

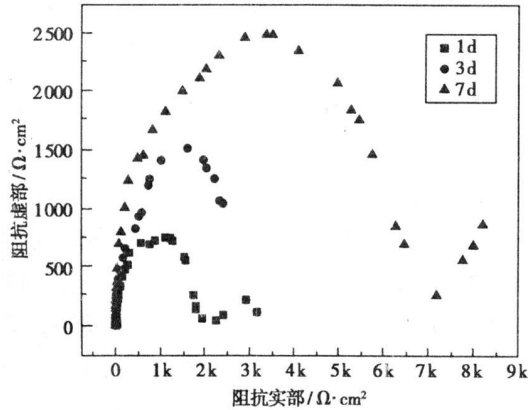


图 4 不同浸泡时间 A₃ 钢的交流阻抗谱

Fig 4 EIS in different soaking time

以看出, 在 1% MgCl₂溶液中, 随着浸泡时间的延长, A₃ 钢的保护膜电阻 (R_p) 逐渐增大, 其抗腐蚀能力增强。在相同的浸泡时间, MgCl₂溶液的浓度越大, A₃ 钢的保护膜电阻越大, 其抗腐蚀能力越强。这一结果与腐蚀失重试验和极化曲线结果相符。

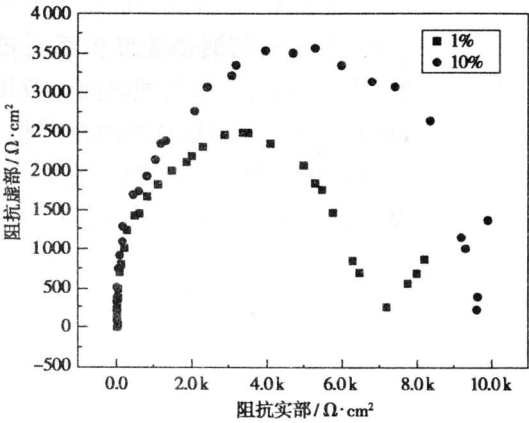


图 5 不同浓度浸泡液中 A₃ 钢的交流阻抗谱

Fig 5 EIS of different soaking solutions

表 4 不同浸泡时间的电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters in different immersion time

t/d	1	3	7
R_s/Ω	14.3	8.962	12.42
C/F	3.9674×10^{-6}	4.0353×10^{-6}	5.7389×10^{-6}
R_p/Ω	1.795	2.762	5.864

表 5 不同浓度浸泡液的电化学参数

Table 5 Electrochemical parameters of different soaking solutions

质量分数 /%	1	10
R_s/Ω	12.42	15.58
C/F	3.7389×10^{-6}	3.5319×10^{-6}
R_p/Ω	5.864	7.383

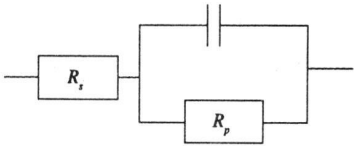


图 6 等效电路

Fig 6 Equivalent circuit

3.4 电镜分析

图 7 是 A₃ 钢在 1% MgCl₂ 溶液中腐蚀 10 d 后的电镜图。可以看出, A₃ 钢表面已经生成了一些腐蚀产物。余红发^[7] 曾对腐蚀产物进行过研究, 认为其主要成分是 Fe₃O₄ 和 MgFe₂O₄。钢筋不是一种均质材料, 其中含有少量的石墨和渗碳体等杂质, 它们的电极电位比铁高, 即铁比杂质容易失去电子, 这样当钢筋处于氯氧镁水泥环境时, 表面上自发地构成许多个微电池, Fe 成为阳极, 石墨和渗碳体等成为阴极。此外, 溶液中 Mg²⁺ 离子也参与腐蚀产物的形成。

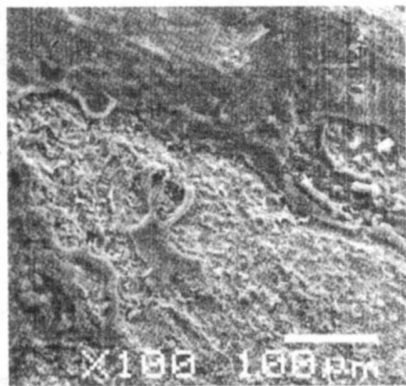


图 7 A₃ 钢表面的电镜图

Fig. 7 SEM of A₃ steel surface

4 结 论

1) 在相同浓度的 MgCl₂ 溶液中, 浸泡时间越长, 腐蚀速度越小; 在相同的浸泡时间, MgCl₂ 溶液的浓度越大, 腐蚀速度越小。

2) 浸泡时间越长, MgCl₂ 溶液的浓度越大, 自腐蚀电位越正, 自腐蚀电流密度越小, 表层保护膜电阻越大, 越致密。

参考文献:

- [1] Maxuranić Č, Billinski H, Matković B. Reaction products in the system MgCl₂-NaOH-H₂O. J. Am. Ceram. Soc., 1982 (65): 523.
- [2] Misra A K, Mahur R. Magnesium oxychloride cement concrete. J. Bull. Mater. Sci., 2007, 30(3): 239-246.
- [3] 曹永敏, 常维峰, 王翔, 等. 镁质产品及改性技术的研究与发展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2004(9): 46-48.
- [4] 童义平. 氯氧镁改性抗盐卤性能研究[J]. 海湖盐与化工, 2004, 33(6): 20-22.
- [5] Li Z J, Chau C K. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement[J]. 2007, 37(6): 866-870.
- [6] 张颖怀, 许立宁, 路民旭, 等. 用电化学阻抗谱(EIS)研究环氧树脂涂层的防腐性能[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(5): 227-230.
- [7] 余红发. 氯氧镁水泥及其应用[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1993: 402-417.

Research on Corrosion Behavior of A₃ Steel in MgCl₂ Solution

LI Cheng-dong³, YU Hong-fa²

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Department of Civil Engineering, Nanjing 210016, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract MgCl₂ solution was used as the simulated sea solution magnesium oxychloride cement (MOC). The corrosion behaviors of A₃ steel in MgCl₂ solution with different concentrations were studied. Electrochemical characters of steel in MgCl₂ solutions were measured with electrochemical equipment. The corrosion rate of steel would decrease gradually with increase in solution concentration and immersion time. The results of the polarization curves were in concordance with those of weight loss tests. EIS results showed relatively high Resistance values of passivation film with increase of immersion time. SEM observation found that there were a lot of corrosion products in surface of A₃ steel. It was confirmed with XRD that main corrosion product was Fe₃O₄ and MgFe₂O₄.

Key words Magnesium oxychloride cement (MOC); A₃ steel; Polarization; EIS