

文章编号:1007-9629(2024)11-0996-09

## 镀锌高强钢丝脱钝的电化学研究

李蓓<sup>1</sup>, 张菊辉<sup>1\*</sup>, 何嘉成<sup>1</sup>, 迟琳<sup>1</sup>, 管仲国<sup>2</sup>

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093;

2. 同济大学 土木工程防灾国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:**基于电化学方法分析了不同氯离子浓度混凝土模拟液中镀锌高强钢丝钝化膜的脱钝机理。结果表明:随着测试的进行,镀锌高强钢丝阴极出现越来越剧烈的析氢反应,其腐蚀速率在 5%~7% NaCl 模拟液中达到峰值;随着氯离子浓度的提高,镀锌高强钢丝的容抗弧半径呈现出先缓慢减小再急剧降低的变化趋势;钢丝发生点蚀后,生成的腐蚀产物将覆盖钢丝表面,抑制氯离子进一步侵入;钢丝脱钝机理表现为钢丝表面钝化膜受氯离子侵蚀破坏,以  $ZnCl_2$  的形式扩散到钝化膜表面,与溶液中的  $OH^-$  结合生成  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$  等腐蚀产物;引起钢丝锈蚀的临界 NaCl 质量分数为 4%,超过此界限,将加速钢丝钝化膜的破裂,加快腐蚀的发生;根据不同氯离子浓度模拟液中镀锌高强钢丝阻抗特性建立的双时间常数等效电路模型(b)拟合数据与实测数据吻合较好。

**关键词:**镀锌高强钢丝;氯离子浓度;电化学阻抗谱;耐蚀性能;脱钝机理

中图分类号:TU375

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.11.004

## Electrochemical Study on Depassivation of Galvanized High-Strength Steel Wires

LI Bei<sup>1</sup>, ZHANG Juhui<sup>1\*</sup>, HE Jiacheng<sup>1</sup>, CHI Lin<sup>1</sup>, GUAN Zhongguo<sup>2</sup>

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology,

Shanghai 200093, China; 2. State Key Laboratory for Disaster Reduction in Civil Engineering,

Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Electrochemical methods were employed to analyze the depassivation mechanism of the passivation films on galvanized high-strength steel wires in simulated concrete solution with different chloride concentrations. The results indicate that, as the testing progresses, an increasingly severe hydrogen evolution reaction occurs at the cathode of galvanized high-strength steel wire with the corrosion rate reaching its peak in 5%–7% NaCl simulated concrete solution. With the increase in chloride concentration, the impedance spectrum radius of galvanized high-strength steel wires exhibits a trend of initial slow decrease followed by a sharp decline. After pitting corrosion occurs on the wire, the generated corrosion products cover the wire surface, inhibiting further ingress of chloride. The depassivation mechanism of the wire is characterized by the destruction of the passive film on the wire surface due to chloride erosion, with  $ZnCl_2$  diffusing to the surface of the passive film and combining with  $OH^-$  in the solution to generate corrosion products such as  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ . The critical chloride concentration causing wire corrosion is 4%. Beyond this threshold, the rupture of the passivation film on the wire is accelerated, hastening the onset of corrosion. Based on the impedance characteristics of galvanized high-strength steel wires in simulated concrete solutions with different chloride concentrations, the impedance spectrum data fitted by the dual time-constant equivalent circuit model(b) match well with the experimental data.

收稿日期:2023-12-21; 修订日期:2024-05-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51408359,52278527,52478536)

第一作者:李蓓(1998—),女,江苏泰州人,上海理工大学硕士生. E-mail: 1064267006@qq.com

通讯作者:张菊辉(1981—),女,湖南新化人,上海理工大学副教授,硕士生导师,博士. E-mail: zhjhui@usst.edu.cn

**Key words :** galvanized high-strength steel wire; chloride concentration; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion resistance; depassivation mechanism

氯盐侵蚀是影响钢筋混凝土结构耐久性的关键诱因<sup>[1]</sup>. 高强钢丝<sup>[2]</sup>作为预应力钢筋的一种常用材料,因其具有耐蚀、耐疲劳、强度高等优点,在桥梁工程中应用广泛. 已有学者针对高强钢丝的腐蚀行为开展了大量研究. 陈先亮<sup>[3]</sup>基于电化学试验探讨了温度、应力、氯离子浓度、pH值等因素对钢丝腐蚀速率的影响,指出上述因素对钢丝基体腐蚀速率影响程度依次为pH值>温度>氯离子浓度>应力. 王志刚等<sup>[4]</sup>基于中性盐雾试验对热镀锌和热镀锌铝合金高强钢丝的镀层结构和耐蚀性能进行研究,结果表明:热镀锌铝合金镀层的金相组织由均匀、致密的Zn-Al相和Fe-Zn-Al相构成,其耐蚀能力是镀锌钢丝的2~3倍. 缪长青等<sup>[5]</sup>基于正交试验和电化学方法开展了高强钢丝的腐蚀速率研究,指出温度和氯离子浓度对钢丝腐蚀速率的影响极其显著,且呈单调关系. Lee等<sup>[6]</sup>讨论了不同氯离子浓度下高强高碳钢丝在脱气电解液中发生点蚀的电化学响应,结果表明:在没有游离氧气的高碱性脱气电解液中(pH值为13.4),钢丝出现点蚀时的氯离子浓度可达1 mol/L. 胡璠等<sup>[7]</sup>基于中性盐雾试验分析了Mg元素含量对钢丝表面热镀锌层的影响,得出:当Mg元素含量为1.5% (质量分数,文中涉及的含量均为质量分数)时,Zn-5Al-xMg镀层的耐蚀性能最佳. Lü等<sup>[8]</sup>基于电化学分析研究了高强钢丝的应力腐蚀开裂性能,结果表明:拉应力导致钢丝表面形成的腐蚀产物膜不稳定,大大降低了其表面电子转移电阻进程,从而促进了高强钢丝的腐蚀. 然而,上述研究大多讨论高强钢丝裸露在海洋环境中的耐久性能,较少研究高强钢丝在预应力混凝土结构中的腐蚀性能. 因此,本文以镀锌高强钢丝为研究对象,基于电化学分析方法,研究不同氯离子浓度的混凝土模拟液中镀锌高强钢丝钝化膜的脱钝机理,以期对腐蚀防护与实际工程应用提供技术支持.

## 1 试验

### 1.1 材料与样本制备

采用柳州OVM公司提供的同批次镀锌高强钢丝,钢丝中碳、硅、锰、磷、硫元素含量(以铁元素质量计)分别为0.880%、0.890%、0.720%、0.009%、0.006%. 钢丝表面热浸镀锌涂层厚度为45 μm,钢丝直径7 mm、长度30 mm. 在试样的一端焊接铜导线以连接电化学测试仪器,将试样两端及侧面用环

氧树脂进行密封绝缘,留下2 cm<sup>2</sup>的暴露面积作为工作电极. 试验开始前,将试样在NaOH含量为15%的溶液中浸泡10 s,以去除钢丝在空气中生成的ZnCO<sub>3</sub>或ZnO等腐蚀产物<sup>[9]</sup>. 随后依次用200#、400#、800#、1000#、1500#颗粒的水磨砂纸对暴露表面进行打磨,接着金刚石抛光液进行抛光,再用无水乙醇清洗表面以去除油脂,用蒸馏水清洗表面并干燥,所有试样均保存于干燥器内备用. 采用饱和Ca(OH)<sub>2</sub>溶液模拟混凝土孔隙液(以下简称模拟液),模拟液配制完毕后静置1 d,待其沉淀取上层清液备用<sup>[10]</sup>. 在试验过程中,采用密封膜密封测试溶液,以减少碳化和水分的蒸发. 向上述模拟液中加入NaCl配制含氯模拟液,以NaCl含量 $w(\text{NaCl})$ 间接表征氯离子浓度, $w(\text{NaCl})$ 越大,氯离子浓度越高.

### 1.2 测试方法

采用传统的三电极体系作为测试装置,试验在CHI604E型电化学工作站上进行. 将暴露面积为2 cm<sup>2</sup>的镀锌高强钢丝试样作为工作电极,以饱和甘汞电极(SCE)和铂丝电极分别作为参比电极和对电极. 试验中,参比电极尽可能靠近工作电极,以减小电解质溶液电阻( $R_s$ )引起的误差. 为了满足标准ASTM G31-21 *Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*规定的溶液体积与试样暴露面积比率最小值(0.2 mL/mm<sup>2</sup>)的要求,本文采用的模拟液体积为250 mL. 所有试样均置于饱和Ca(OH)<sub>2</sub>溶液中浸泡7 d以形成完整钝化膜. 待试样浸泡完毕后,将试样分别放置于NaCl含量为1%~7%的模拟液中,每隔1~2 d开展1次试验. 以镀锌高强钢丝在不含氯离子模拟液中的电化学行为作为基准,进行对比分析. 首先,进行开路电位(OCP)测试,以监测其在腐蚀环境中表面状态的变化情况,利用半电池电位法测试OCP,测试时间为120 s,测试期间当最大波动幅度不超过1 mV时认为其达到稳定. 然后,进行电化学阻抗谱(EIS)测试,以确定其表面钝化膜的详细信息. 电化学阻抗谱测试信号区间为10 mV,频率范围为10 mHz~100 kHz. 测试结果均采用ZsimpWin软件进行拟合处理. 为了确保拟合结果的可靠性,本文选取3种常用等效电路进行拟合,并选取最优拟合结果进行下一步分析. 最后,将试样烘干,从表面刮下腐蚀产物,采用VEGA 3 TESCAN型扫描电子显微镜(SEM)对其进行微观形貌表征,并采用能量色散谱(EDS)

分析其元素组成,SEM测试采用喷金、无需背散射的方式,放大1~100倍,EDS打点位置取拍摄腐蚀处,放大1~50倍。

## 2 结果与分析

### 2.1 开路电位

开路电位OCP常被用于评估金属表面的稳定性及其腐蚀倾向,本文用OCP反映镀锌高强钢丝表面状态。图1给出了在不同氯离子浓度混凝土模拟液中镀锌高强钢丝OCP随时间 $t$ 的变化。由图1可见:(1)在不添加NaCl的模拟液中,OCP始终在-650 mV上下波动,并未出现数值下降的趋势,由此可以判断在整个测试周期内钢丝试样无腐蚀发生。(2)在添加了1%NaCl的模拟液中,初期OCP以较小的振幅波动,幅值不超过10%,试样整体呈现腐蚀延迟现象,当浸泡至第12 d时,OCP跳跃性下降,同时可以观察到钢丝表面有乳白色点状形貌出现,说明钢丝在该时间节点发生了点蚀。(3)在2%NaCl模拟液中,OCP初期呈现小幅度不规则波动,3 d后出现了随着时间线性递减的规律,并在10 d时大幅度降低至-1 000 mV左右,该时间节点可以作为钢丝表面钝化膜破裂的标志。(4)在3%、4%、5%NaCl模拟液中,OCP在初期(2 d)出现了小幅度正移的现象,此时钢丝表面钝化膜对基体起到一定的防护作用,随后分别在8、8、6 d时大幅度降低,说明钢丝脱钝时间节点不断缩短。其中5%NaCl模拟液中的OCP与6%、7%NaCl模拟液中的OCP比较接近,表明钢丝在5%NaCl模拟液中的腐蚀速率大幅提高。(5)6%NaCl模拟液中钢丝腐蚀的脱钝趋势与5%NaCl中接近,均在6 d时发生突变,与低腐蚀性1%NaCl模拟液相比,脱钝时间缩短了一半。(6)当NaCl含量升至7%时,从测试开始,OCP就呈现下降趋势,在4 d时降至-1 424 mV,之后变化缓慢,这可能是由于腐蚀产物对腐蚀坑产生了堵塞效应<sup>[11]</sup>,进而抑制了腐蚀的反应速率。

依据上述试验现象可知,氯离子浓度对钢丝脱钝影响很大,具体表现为:随着氯离子浓度的增加,钢丝发生脱钝的时间越来越短,腐蚀反应速率明显加快,特别地,当NaCl含量超过4%后,开路电位显著降低。同时在试验过程中还观测到:随着氯离子浓度的增加,钢丝表面产生的气泡不断增多,阴极发生的析氢反应越来越剧烈;随着腐蚀时间的增加,钢丝表面生成的腐蚀产物虽阻碍了氯离子进一步入侵,但不能改变开路电位整体下降的趋势。

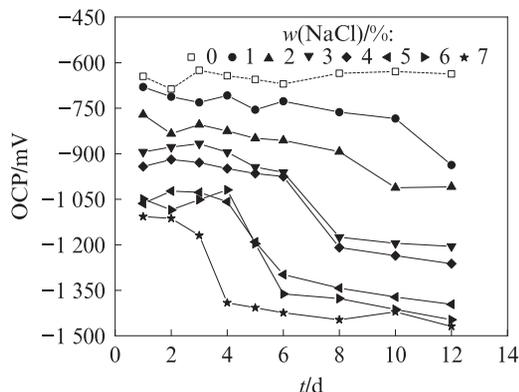


图1 不同氯离子浓度模拟液中镀锌高强钢丝OCP随时间的变化

Fig.1 OCP vs. time of galvanized high-strength steel wire in simulated solutions with different chloride concentrations

### 2.2 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱测量可以获得镀锌高强钢丝的脱钝行为和抗腐蚀能力。浸泡12 d后,不同氯离子浓度模拟液中镀锌高强钢丝的阻抗谱见图2、3,图中 $Z_{re}$ 、 $Z_{im}$ 、 $|Z|$ 分别为阻抗实部、阻抗虚部及阻抗模值。由图2可以看出:(1)在无腐蚀性介质模拟液中,钢丝容抗弧半径在测试周期内有微小波动,但未出现阻抗值下降的趋势。(2)在含有NaCl的模拟液中,当腐蚀时间较短时,钢丝的容抗弧半径无明显变化,此时镀锌层的钝化膜起保护作用;当腐蚀时间超过一定临界值后,容抗弧半径大大减小,此时钢丝表面状态发生较大变化,可将其归因于点蚀的引发。(3)在1%NaCl模拟液中浸泡12 d后,其容抗弧半径大幅度降低;在3%、4%NaCl模拟液中,钢丝的脱钝时间节点均提前至8 d,相较于1%NaCl模拟液,其容抗弧半径下降缓慢,呈现较小的变化幅度;而在5%、6%、7%NaCl模拟液中,钢丝腐蚀时间节点分别提前至6、6、4 d(见图1),其容抗弧半径相较于1%NaCl模拟液中大幅降低。因在2%NaCl模拟液中,测试得出的Nyquist曲线与1%NaCl模拟液中相似,6%NaCl模拟液中测得的Nyquist曲线与5%NaCl模拟液相似,故不再过多赘述。上述分析表明,氯离子浓度的升高会对钢丝的耐蚀性能产生较大影响,在高浓度腐蚀性介质中,有加快钢丝腐蚀反应发生的可能,宏观表现为容抗弧半径的减少,同时氯离子的存在会导致钢丝表面保护层活化溶解,生成疏松的腐蚀产物层,有利于侵蚀介质的入侵。

在图3(a)中,低频区阻抗模值 $|Z|$ 的大小反映了镀锌高强钢丝的耐腐蚀性。在相同浸泡时间(12 d)内,镀锌高强钢丝在不含氯离子的模拟液中具有最

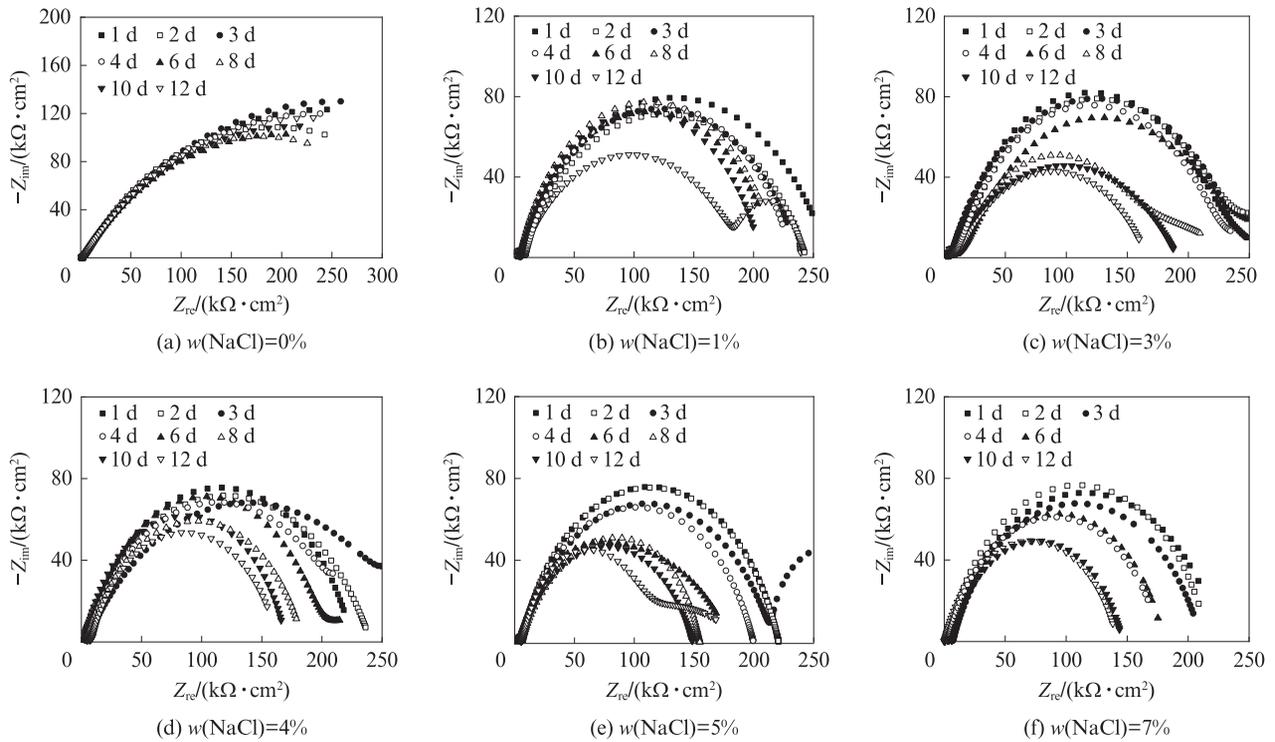


图 2 不同氯离子浓度模拟液中镀锌高强钢丝 Nyquist 图

Fig. 2 Nyquist diagrams of galvanized high-strength steel wire in simulated concrete solutions with different chloride concentrations

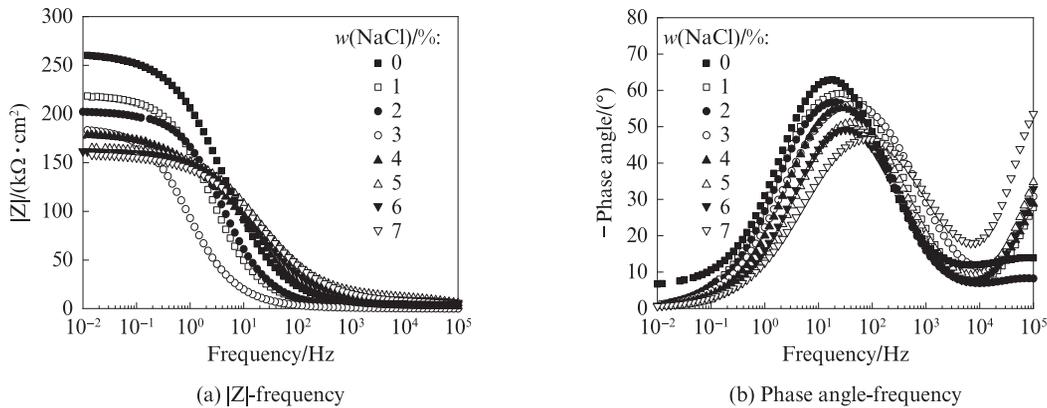


图 3 不同氯离子浓度模拟液中镀锌高强钢丝 Bode 图

Fig. 3 Bode diagrams of galvanized high-strength steel wire in simulated concrete solutions with different chloride concentrations

高的耐腐蚀性能.随着氯离子浓度的增加,镀锌高强钢丝的 Bode 图阻抗模值与 Nyquist 图中的容抗弧半径减少趋势一致.这表明氯离子浓度的提高加快了镀锌高强钢丝的脱钝.特别是当 NaCl 含量达到 5% 时,镀锌高强钢丝的阻抗模值显著减小.在图 3(b) 中,最大相位角绝对值出现在不含 NaCl 的模拟液中,其值随着氯离子浓度的增加而降低,在强腐蚀性环境(7% NaCl 模拟液)中降至约 45°,这表明镀锌层的腐蚀破坏加剧,钝化膜不完整.综上,在混凝土腐蚀环境中,氯离子的存在将加速热浸镀锌高强钢丝的腐蚀破坏;但由于镀锌层的存在,钢丝在 5% NaCl 模

拟液中的腐蚀速率急剧增加,而普通钢丝在 3% NaCl 模拟液中有最快腐蚀速率<sup>[6]</sup>,说明镀锌高强钢丝的耐蚀性能得到了很大提升.

### 2.3 等效电路选取与拟合

为了得到镀锌高强钢丝在 NaCl 模拟液中更为详细的电化学参数,本文建立了如图 4 所示的 3 种等效电路模型<sup>[12]</sup>,用以分析和拟合电化学阻抗谱测试结果.其中: $R_s$ 为溶液电阻, $R_1$ 为钝化膜电阻, $Q_1$ 为钝化膜电容, $R_2$ 为电荷转移电阻, $Q_2$ 为双电层电容.图 4 中模型(a)是最简单的单时间常数模型,适用于描述金属在酸性或碱性溶液中的电化学行为;模型(b)是

具有 2 个时间常数的  $R_s(Q_1(R_1(R_2Q_2)))$  模型, 该模型假设金属的钝化膜已经形成, 由充满电解质溶液的多孔层组成; 模型 (c) 同样为双时间常数模型, 该模型

认为钝化膜具有电容特性, 钝化膜同时具有紧凑的外层和内层结构. 上述模型均可用于对阻抗数据的拟合, 但通常模型 (b) 和 (c) 的适配性优于模型 (a).

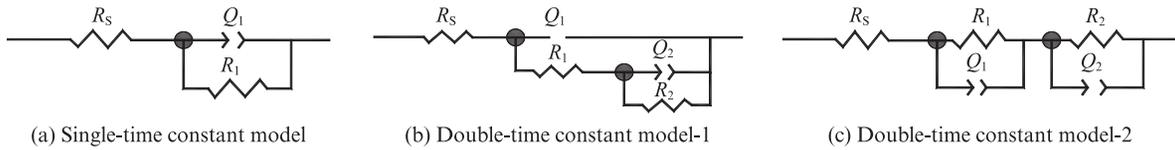


图 4 3 种等效电路模型

Fig. 4 Three equivalent circuit models

卡方验证可以用于检验 2 个分类变量之间是否存在关联性, 即定量表示等效电路拟合结果与实测值的偏离程度. 卡方值  $\chi^2$  越大, 观察值与期望值之间的差异越明显, 进而可以推断出 2 个分类变量之间可能存在的关联. 本文采用卡方公式进行拟合度验算<sup>[11]</sup>, 如式 (1)、(2) 所示. 以腐蚀 12 d 为例, 计算结果如表 1 所示.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{|Z_{re,i} - Z_{re}(\omega_i)|^2 + |Z_{im,i} - Z_{im}(\omega_i)|^2}{|Z(\omega_i)|^2} \quad (1)$$

$$|Z(\omega_i)|^2 = Z_{re,i}^2 + Z_{im,i}^2 \quad (2)$$

式中:  $|Z(\omega_i)|$  为拟合数据  $\omega_i$  的阻抗模值; 下标  $i$  为实测数据序号;  $N$  为实测数据总数.

由表 1 可知, 等效电路模型 (a) 拟合结果的卡方值在  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  数量级之间, 等效电路模型 (b) 和 (c) 的卡方值绝大部分在  $10^{-4}$  数量级左右, 而等效电路模型 (b) 的卡方值计算结果普遍小于等效电路模型 (c). 现有研究表明, 卡方值越小, 实测值与拟合值吻合越好, 离散性越小<sup>[11]</sup>.

图 5 为 12 d 时镀锌高强钢丝在不同氯离子浓度腐

表 1 12 d 时各模拟液中等效电路的卡方值

Table 1 Chi-square values of equivalent circuits in various simulated concrete solutions at 12 d

| $w(\text{NaCl})/\%$ | Model (a)             | Model (b)             | Model (c)             |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1                   | $6.30 \times 10^{-3}$ | $8.21 \times 10^{-3}$ | $7.46 \times 10^{-3}$ |
| 2                   | $5.58 \times 10^{-3}$ | $7.21 \times 10^{-4}$ | $5.42 \times 10^{-4}$ |
| 3                   | $7.84 \times 10^{-4}$ | $1.69 \times 10^{-4}$ | $4.51 \times 10^{-4}$ |
| 4                   | $7.51 \times 10^{-4}$ | $2.63 \times 10^{-4}$ | $4.68 \times 10^{-4}$ |
| 5                   | $7.08 \times 10^{-4}$ | $2.98 \times 10^{-4}$ | $3.46 \times 10^{-4}$ |
| 6                   | $3.73 \times 10^{-3}$ | $2.33 \times 10^{-4}$ | $5.59 \times 10^{-4}$ |
| 7                   | $3.23 \times 10^{-4}$ | $5.56 \times 10^{-4}$ | $3.15 \times 10^{-4}$ |

蚀条件下利用等效电路模型 (a)、(b)、(c) 拟合得出的模拟数据与实测数据对比图. 由图 5 可以看出: 等效电路模型 (a) 不能反映低氯离子浓度下全频区域阻抗的变化; 等效电路模型 (c) 不能反映高氯离子浓度下低频区域阻抗的变化; 而等效电路模型 (b) 拟合的 Nyquist 图在不同氯离子浓度下和全频率范围内均呈现出与实测数据较高的一致性, 其偏离情况较等效电路模型 (a) 和 (c) 有大幅改善. 因此, 结合模型物理意义和拟合偏差, 本文采用等效电路模型 (b) 拟合阻抗谱数据, 可以最大限度地模拟阻抗高、低频的演变规律和趋势.

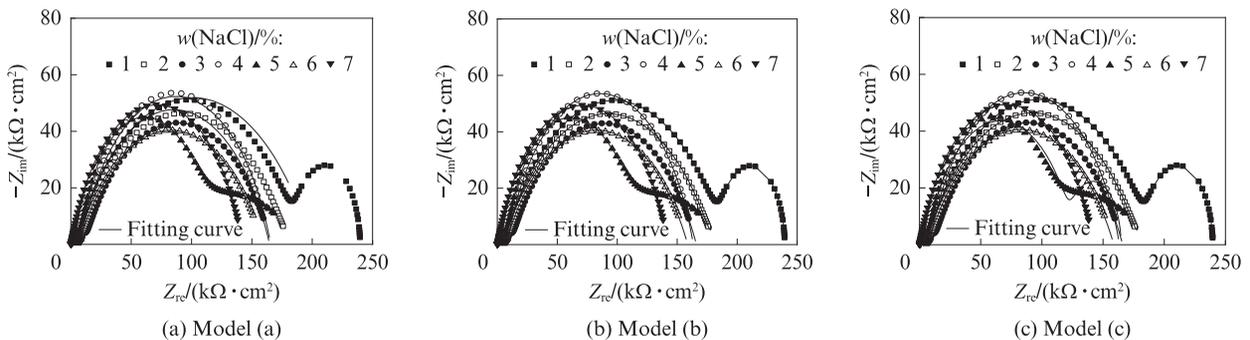


图 5 12 d 时等效电路模型 (a)、(b)、(c) 模拟数据与实测数据对比

Fig. 5 Comparison of simulated and experimental data for equivalent circuits models (a), (b) and (c) at 12 d

12 d 时各氯离子浓度模拟液中获得的镀锌高强钢丝阻抗谱最佳拟合参数列于表 2. 由表 2 可见: 无腐蚀性介质的模拟液中, 钢丝的耐蚀性能维持在较高水平; 随着氯离子浓度的增加, 12 d 时钝化膜

电阻  $R_1$  从  $204.5 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$  降至  $86.5 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ , 在 5% NaCl 模拟液中,  $R_1$  降低速率最快, 表明在较高氯离子浓度环境下, 钝化膜的防护性能快速下降, 电阻值大幅降低; 氯离子浓度升高使得钝化膜电容

$Q_1$ 增大,即钝化膜中的缺陷增多; $Q_2$ 的值接近于典型的双电层电容; $Q_1$ 整体上小于 $Q_2$ ,这与钝化膜外部区域发生氧化还原反应有关;NaCl含量为1%~

3%时 $R_2$ 值较高,说明在该模拟液中,钝化膜在电荷转移过程中具有较高的电阻,可以有效抑制腐蚀的发生。

表2 12 d时各氯离子浓度模拟液中获得的镀锌高强钢丝阻抗谱最佳拟合参数

Table 2 Optimal fitting parameters of impedance spectra obtained in simulated concrete solution with different chloride concentrations at 12 d in galvanized high-strength steel wire

| $w(\text{NaCl})/\%$ | $R_s/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ | $Q_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2})$ | $R_1/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ | $Q_2/(\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2})$ | $R_2/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ |
|---------------------|---|---|---|---|---|
| 0                   | 65.85                                       | $5.45 \times 10^{-6}$                                     | 813.3                                       | $1.98 \times 10^{-5}$                                     | 266.7                                       |
| 1                   | 58.64                                       | $7.66 \times 10^{-6}$                                     | 204.5                                       | $4.11 \times 10^{-5}$                                     | 53.5  |
| 2                   | 45.99                                       | $8.73 \times 10^{-6}$                                     | 175.6                                       | $5.42 \times 10^{-5}$                                     | 27.6  |
| 3                   | 43.71                                       | $9.63 \times 10^{-6}$                                     | 143.9                                       | $6.60 \times 10^{-5}$                                     | 21.4  |
| 4                   | 27.85                                       | $1.11 \times 10^{-5}$                                     | 145.5                                       | $8.36 \times 10^{-5}$                                     | 13.8  |
| 5                   | 56.34                                       | $1.51 \times 10^{-5}$                                     | 100.2                                       | $9.01 \times 10^{-5}$                                     | 28.7  |
| 6                   | 8.48  | $1.55 \times 10^{-5}$                                     | 107.6                                       | $1.54 \times 10^{-4}$                                     | 12.8  |
| 7                   | 16.59                                       | $2.23 \times 10^{-5}$                                     | 86.5  | $2.15 \times 10^{-4}$                                     | 15.5  |

2.4 电化学腐蚀参数变化

一般来说,钢丝的极化电阻 $R_p$ 可由下式计算,用以表征钝化膜的稳定性。

$$R_p = R_1 + R_2 \quad (3)$$

镀锌高强钢丝在不同模拟液中的 $R_p$ 值如图6所示。由图6可见:在不含NaCl的模拟液中,钢丝的 $R_p$ 值一直保持较高水平,其耐蚀性能明显优于其他模拟液;对于含氯模拟液,刚开始 $R_p$ 值均处于较高水平,随着浸泡时间的增加, $R_p$ 值逐渐降低,在一定时间节点迅速下降,意味着镀锌高强钢丝开始脱钝;镀锌高强钢丝在7%NaCl模拟液中最不稳定, $R_p$ 值线性下降。这意味着,在高浓度腐蚀性环境下,钢丝很难保持钝化膜的完整,其耐腐蚀性能随着氯离子的大量侵入而下降。氯离子浓度会影响钢丝脱钝的时间。在低腐蚀性环境下,脱钝时间节点至少需要8 d,而在高浓度腐蚀溶液中,仅需4~6 d。

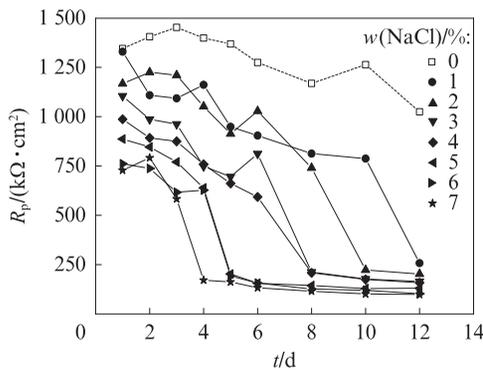


图6 镀锌高强钢丝在不同模拟液中的 $R_p$ 值

Fig. 6  $R_p$  value of galvanized high-strength steel wires in different simulated concrete solutions

基于 $R_p$ 值,通过Stern-Geary方程<sup>[13]</sup>可以计算出工作电极的腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}}$ :

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (4)$$

式中: $B$ 为阴极和阳极温度斜率的比例常数<sup>[13]</sup>。

$$B = \frac{\beta_c \beta_a}{2.303(\beta_c + \beta_a)} \quad (5)$$

式中: $\beta_c$ 、 $\beta_a$ 分别为腐蚀过程中阴极和阳极反应的Tafel斜率。

$B$ 的取值一般在13~52 mV范围内。一般来说,当钢筋处于活化状态时, $B=26$  mV;当钢筋处于钝化状态时, $B=52$  mV。本文 $B$ 取值26 mV。

一般认为,当 $i_{\text{corr}}$ 超过 $0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,钢丝的腐蚀速率不能忽略<sup>[14]</sup>,因此将 $i_{\text{corr}}=0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的时间节点定义为钢丝发生腐蚀的标志。镀锌高强钢丝在不同模拟液中的腐蚀电流密度见图7。由图7可以看出:(1)在不含NaCl的模拟液中,镀锌高强钢丝的腐蚀电流密度一直处于 $0.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 水平,可认为其在测试周期内没有发生腐蚀。(2)对于NaCl模拟液,初期由于钢丝表面钝化层致密, $i_{\text{corr}}$ 较低;当浸泡达到

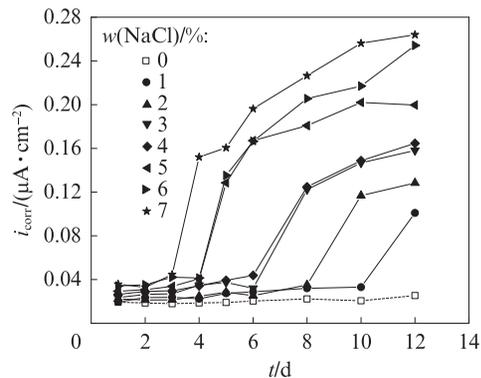


图7 镀锌高强钢丝在不同模拟液中的腐蚀电流密度

Fig. 7 Corrosion current density of galvanized high-strength steel wires in different simulated concrete solutions

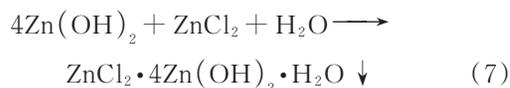
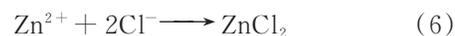
一定时间时,  $i_{\text{corr}}$  急剧增加, 其值普遍大于  $0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . 与开路电位 OCP 的突变相似,  $i_{\text{corr}}$  的骤变与钝化膜的损伤有关, 说明在该时间节点下钢丝表面发生了腐蚀. 同时, 氯离子浓度会对钢丝腐蚀造成显著影响, 以 5% NaCl 模拟液作为突变点, 随着氯离子浓度的升高其腐蚀速率有不断增长的趋势.

### 2.5 表观形貌观测与机理分析

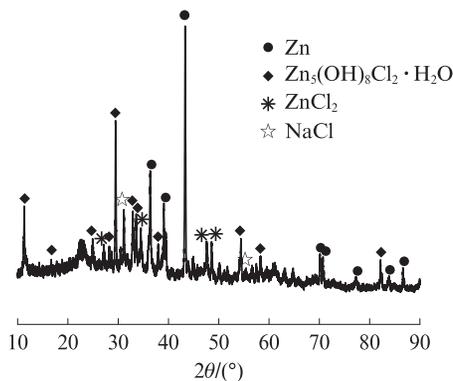
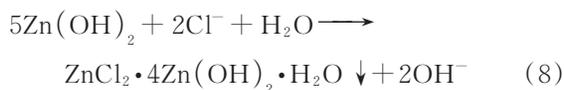
电化学测试完毕后, 将 5% NaCl 模拟液中镀锌高强钢丝表面出现的乳白色腐蚀产物轻轻刮下, 经干燥磨细后进行 X 射线衍射 (XRD) 测试. 图 8 为钢丝腐蚀产物的 XRD 图谱与 SEM 照片. 表 3 为图 8(b) 中微区的元素组成. 由图 8(a) 可见, 除了试样镀层表面的 Zn 元素及残留的 NaCl 晶体外, 产物中主要为碱式氯化锌  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (伴有少量  $\text{ZnCl}_2$  生成). 结合图 8(b) 及表 3, 可判断氯离子引起钢丝点蚀后形

成的主要腐蚀产物为  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 当钢丝受侵蚀时, 模拟液中大量的氯离子使  $\text{ZnO}$  或  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  钝化膜破坏溶解, 以  $\text{ZnCl}_2$  的形式扩散到钝化膜表面, 再与模拟液中的  $\text{OH}^-$  结合生成腐蚀产物, 即  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15]. 在此过程中, 先期保护膜被破坏的速率远远大于再次生成钝化膜的速率, 势必造成腐蚀电流密度急剧增大.

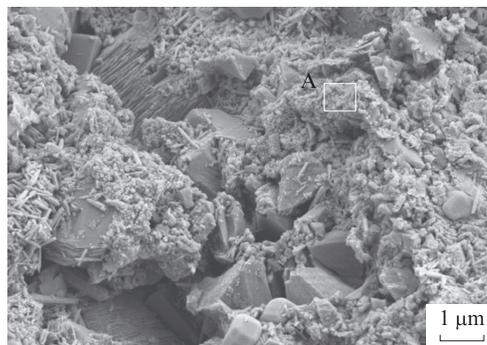
镀锌高强钢丝受氯离子侵蚀的反应过程如下:



也可能发生以下反应:



(a) XRD pattern



(b) SEM image

图 8 钢丝腐蚀产物的 XRD 图谱与 SEM 照片

Fig. 8 XRD pattern and SEM image of corrosion products scraped off from steel wire

表 3 图 8(b) 中微区的元素组成

Table 3 Element composition of the micro region in Fig. 8(b)

| Unit: % |       |      |       |
|---------|-------|------|-------|
| C       | O     | Cl   | Zn    |
| 25.34   | 50.97 | 7.14 | 16.55 |

钢丝钝化膜受氯离子侵蚀时, 氯离子占据钝化膜表层区的阴离子空位, 从而破坏膜层结构, 使金属阳离子析出, 钝化膜逐渐溶解, 膜层厚度减薄. 在高氯离子浓度下, 受氯离子侵蚀后镀锌高强钢丝钝化膜中保护性 Zn 复合结构更易被破坏, 膜层加速解体, 使得钝化膜薄弱处受氯离子侵蚀后诱发点蚀, 该过程如图 9 所示.

镀锌高强钢丝表面钝化膜主要由  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$  等化合物组成, 具有较好的腐蚀抵抗能力. 当钢丝受到氯离子侵蚀时, 表面钝化膜会发生氧化还原反应, 趋于不完整, 其腐蚀机理包括以下几步:

(1) 氯离子吸附. 由于具有较强的电负性, 氯离

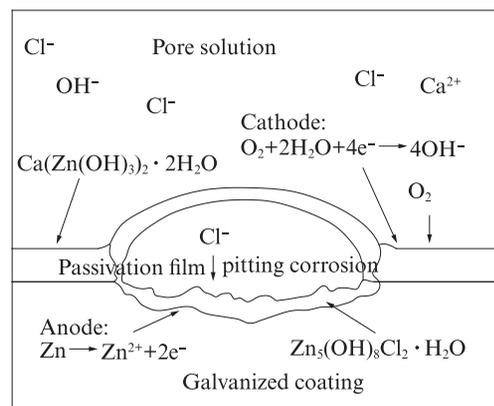


图 9 镀锌高强钢丝在氯化模拟液中的点蚀示意图

Fig. 9 Schematic model of pitting corrosion of galvanized high-strength steel wire in chlorinated simulated concrete solution

子首先会吸附到钢丝表面, 与表面正离子相互作用.

(2) 钝化膜破坏. 钢丝表面发生氧化还原反应, 导致  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$  等化合物逐渐失去防护作用, 钢

丝表面开始腐蚀。

(3)发生还原反应.溶液中 $\text{Cl}^-$ 与 $\text{Zn}^{2+}$ 发生反应生成 $\text{ZnCl}_2$ 等化合物,并释放电子,进而促进 $\text{Cl}^-$ 在钢丝表面的吸附,导致腐蚀加剧。

(4)钢丝基体破坏.镀锌层破裂后,钢丝基体暴露于模拟液中,遭受氯离子的进一步侵蚀,基体的完整性被破坏。

综上,引起镀锌高强钢丝锈蚀的临界 $\text{NaCl}$ 含量为4%,超过此界限,将加速钢丝钝化膜的破裂,加快腐蚀的发生,并最终造成结构破坏等安全隐患.虽然钢丝表面生成的腐蚀产物会对混凝土结构产生威胁,但是在实际混凝土孔隙液中,由于混凝土中氧气浓度相对较低,钢丝发生点蚀的腐蚀速率也会相对较低,并且形成的腐蚀产物可能扩散到钢丝周围的混凝土孔隙中,受混凝土挤压变得更加密实,从而抑制氯离子的进一步入侵。

### 3 结论

(1)镀锌高强钢丝在高氯离子浓度模拟液中的脱钝时间明显短于低氯离子浓度模拟液.特别是当 $\text{NaCl}$ 含量超过4%后,开路电位显著降低,阴极发生的析氢反应愈来愈剧烈。

(2)随着氯离子浓度的提高,镀锌高强钢丝的容抗弧半径呈现先缓慢减小再急剧降低的发展趋势.引起镀锌高强钢丝锈蚀的临界 $\text{NaCl}$ 含量为4%,超过此界限后,其阻抗模值显著减小,腐蚀速率急剧增加.但相较于普通钢丝,由于镀锌层的存在,其耐腐蚀性能得到了良好的提升。

(3)镀锌高强钢丝发生点蚀后,生成的腐蚀产物 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 覆盖腐蚀坑,从而抑制氯离子进一步侵入.随着腐蚀产物的堆积,氯离子起到破坏钝化层、促进钢丝表面发生还原反应的作用。

(4)根据镀锌高强钢丝的阻抗特性,建立的双时间常数等效电路模型(b)拟合的阻抗谱数据与实测数据吻合较好,卡方值在 $10^{-4}$ 数量级左右。

#### 参考文献:

- [1] 左晓宝, 邹帅, 李向南, 等. 氯盐环境下粉煤灰-混凝土中钢筋的锈蚀过程[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(4):875-881.  
ZUO Xiaobao, ZOU Shuai, LI Xiangnan, et al. Corrosion process of steel bar in fly ash-concrete under chloride environment [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(4):875-881. (in Chinese)
- [2] 陈巍, 沈锐利, 白伦华, 等. 2 060 MPa级高强钢丝高温力学性能及破断模式[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(3):230-236.  
CHEN Wei, SHEN Ruili, BAI Lunhua, et al. Mechanical properties and fracture mode of 2 060 MPa grade high-strength steel wire at high-temperature[J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(3):230-236. (in Chinese)
- [3] 陈先亮. 桥梁索体钢丝腐蚀特征和力学性能试验研究[D]. 南京:东南大学, 2015.  
CHEN Xianliang. Experimental study on corrosion characteristics and mechanical properties of bridge cable wires[D]. Nanjing: Southeast University, 2015. (in Chinese)
- [4] 王志刚, 朱晓雄, 赵军, 等. 缆索用高强度热浸镀锌及锌铝合金钢丝的性能[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(7):25-29, 65.  
WANG Zhigang, ZHU Xiaoxiong, ZHAO Jun, et al. Performance of galvanized zinc and zinc-aluminum alloy for high strength steel cables[J]. Corrosion and Protection, 2021, 42(7):25-29, 65. (in Chinese)
- [5] 缪长青, 尉廷华, 王义春, 等. 大跨桥梁缆索钢丝腐蚀速率的试验研究[J]. 西南交通大学学报, 2014, 49(3):513-518.  
MIAO Changqing, WEI Tinghua, WANG Yichun, et al. Corrosion rate test of cable wires of large span bridge[J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2014, 49(3):513-518. (in Chinese)
- [6] LEE S F, GARCIA J F, YAP S S, et al. Pitting corrosion induced on high-strength high carbon steel wire in high alkaline deaerated chloride electrolyte [J]. Nanotechnology Reviews, 2022, 11(1):973-986.
- [7] 胡璠, 徐巍, 王林烽, 等. 桥梁缆索钢丝热浸镀 Zn-Al-Mg 镀层的组织与耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(11):279-286.  
HU Fan, XU Wei, WANG Linfeng, et al. Microstructure and corrosion resistance of hot dip Zn-Al-Mg coating for bridge cable wire [J]. Surface Technology, 2021, 50(11):279-286. (in Chinese)
- [8] LÜ S L, LI K F, CHEN J, et al. Corrosion of high-strength steel wires under tensile stress[J]. Materials, 2020, 13(21):4790.
- [9] TITTARELLI F, BELLEZZE T. Investigation of the major reduction reaction occurring during the passivation of galvanized steel rebars [J]. Corrosion Science, 2010, 52(3):978-983.
- [10] 郑海兵. 镀锌钢筋在内掺辅助胶凝材料混凝土中的防腐机理[D]. 北京:中国科学院大学, 2018.  
ZHENG Haibing. Corrosion inhibition mechanism of galvanized steel in concrete with supplementary cementitious materials[D]. Beijing:University of Chinese Academy of Sciences, 2018. (in Chinese)
- [11] 刘国建, 张云升, 刘诚, 等. 模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀与等效电路选取[J]. 材料导报, 2021, 35(14):14072-14078.  
LIU Guojian, ZHANG Yunsheng, LIU Cheng, et al. Corrosion of steel in simulated concrete pore solution and equivalent circuits selection[J]. Materials Reports, 2021, 35(14):14072-14078. (in Chinese)
- [12] NINGSHEN S, MUDALI U K, RAMYA S, et al. Corrosion behaviour of AISI type 304L stainless steel in nitric acid media containing oxidizing species[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1):64-70.