

电阻法和方块电阻法连续监测 A3 钢在硫酸中的腐蚀深度

Monitoring of Corrosion Depth of A3 Steel in H_2SO_4

Solution by Continuously Measuring its

Resistance or Sheet Resistance

冯长杰¹, 杜楠¹, 李晓刚^{1,2}

(1 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063;

2 北京科技大学 材料科学与工程学院腐蚀与防护中心, 北京 100083)

FENG Chang-jie¹, DU Nan¹, LI Xiao-gang^{1,2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong

University, Nanchang 330063, China; 2 Corrosion and Protection Center, School of Materials

Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 采用电阻法、方块电阻法和失重法分别研究了棒状和板状 A3 钢在 0.1M/L 和 0.5M/L H_2SO_4 中连续的腐蚀深度变化。结果表明: 用电阻法和方块电阻法获得的腐蚀深度与失重法获得的腐蚀深度具有很好的一致性, 在腐蚀深度为 $7.07\mu m$ 范围内, 电阻法与失重法获得的腐蚀深度的差值小于 $0.90\mu m$, 平均差值为 $0.70\mu m$, 而方块电阻法与失重法获得的腐蚀深度的差值小于 $0.75\mu m$, 平均差值为 $0.42\mu m$ 。与电阻法相比, 方块电阻法获得的测量数据分散性小, 可获得更接近于实际的腐蚀深度。

关键词: 电阻法; 方块电阻法; A3 钢; 腐蚀深度监测

中图分类号: TG172.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)08-0064-05

Abstract: The corrosion depths of A3 steel bar and plate in 0.1M/L and 0.5M/L H_2SO_4 solutions were investigated by measuring their mass loss, resistance or sheet resistance changes, respectively. The results showed that the A3 steel corrosion depths resulted from mass loss were greatly consistent with those calculated from resistance or sheet resistance changes. Within the range of $7.07\mu m$, the maximum and average differences of corrosion depths obtained from mass and resistance changes for A3 steel bar in the above solutions were $0.90\mu m$ and $0.70\mu m$ respectively, and those for the A3 steel plate from mass and sheet resistance changes were $0.75\mu m$ and $0.42\mu m$. Compared with the data of measured resistances of A3 steel bar in 0.1M/L and 0.5M/L H_2SO_4 solutions, the sheet resistances monitored of A3 steel plate in the same solutions were less scattered and their corresponding calculated corrosion depths were closer to those acquired from mass changes.

Key words: resistance; sheet resistance; A3 steel; monitoring of corrosion depth

土壤腐蚀实验研究经常采用且最为可靠的方法是在典型土壤中埋设大量的试件, 然后按一定的埋设周期挖掘, 确定试件的腐蚀质量损失和腐蚀速率, 但是此法实验周期长, 不能获得腐蚀过程的中间数据, 投入的人力、物力巨大, 且不能完全满足工程建设的实际需要^[1,2]。钢筋混凝土结构中钢筋的腐蚀与保护也是一个十分重要的课题, 日益引起人们的重视^[3,4]。然而, 钢筋腐蚀引起的混凝土结构失效以及如何提高其耐久性问题一直困扰着材料科学工作者。电化学方法是

研究土壤腐蚀和钢筋混凝土腐蚀常用方法之一, 如半电池电位法^[5], 线性极化法^[6,7], 交流阻抗法^[8,9], 但由于土壤和混凝土物理性状的特殊性, 这些方法虽然能够获得金属腐蚀的相关信息, 但与实际腐蚀情况的差别较大。因此, 开发实时腐蚀监测技术、建立和发展各种原位腐蚀测量技术十分迫切。目前国内, 有关利用金属电阻精密测量技术来研究金属材料在土壤或混凝土中腐蚀的报道较少。

本工作从酸性溶液环境入手, 对棒状和板状 A3

钢分别研究其电阻和方块电阻变化与腐蚀深度的关系,并与相同条件下采用失重法获得的腐蚀深度进行对比。初步探讨采用电阻法和方块电阻法研究金属材料腐蚀速度的可行性。

1 理论分析

1.1 电阻法

电阻是金属材料的基本属性,其大小由式(1)计算可得:

$$R = \rho \times \frac{L}{s} \quad (1)$$

式中: R 为被测材料的电阻; ρ 为材料的电阻率; L 为材料的长度; s 为材料的截面积。

金属材料的电阻率主要受成分、加工工艺和温度等因素的影响,对确定的金属材料,其电阻率在一定温度下为定值,其电阻大小由几何尺寸决定。当金属材料发生均匀腐蚀时,根据其电阻变化可得到其腐蚀深度。故可通过连续监测金属材料的电阻,研究外界因素对金属材料均匀或平均腐蚀速度的影响。

对棒状金属材料,其腐蚀深度(T_c)与电阻变化(ΔR)关系式^[10]如下:

$$T_c = S_0 \times \Delta R / (R_0 \times F) \quad (2)$$

式中: S_0 为试样的原始截面积; R_0 为试样的原始电阻值; F 为试样的原始周长。

最近几年,随着微电子工业的发展,四线制微欧仪测量金属电阻^[11]的分辨率可高达 $0.1\mu\Omega$,以直径为 5mm ,长度为 400mm 的碳钢为例,其电阻约为 $3000\mu\Omega$, $1\mu\text{m}$ 的腐蚀深度将导致 $1.5\mu\Omega$ 的电阻变化量,即此时可以监测碳钢腐蚀深度为 $1/15\mu\text{m}$ 的变化量。对于 A3, H20, M16, X60 及 X70 等钢种在中国南方酸性土壤或混凝土中每年大于 $5\mu\text{m}$ 的腐蚀深度来讲,每年可获得 75 个以上的有效数据。因此,这种方法可以直接、连续地监测金属在土壤/混凝土中的腐蚀速率。

1.2 方块电阻法

方块电阻是指单位方块平面导电体的电阻,其等于平面导电体的平面电阻率,据此可求出被测导电体的厚度^[12,13]:

$$\rho = F \times R \times t \quad (3)$$

式中: F 为常规四探针法常数,为 4.532; R 为四探针法所测量的材料方块电阻值; t 为材料的厚度。

对板状试样,其腐蚀深度(T_c)与方块电阻变化(ΔR)的关系式^[13]如下:

$$T_c = \frac{F1 \times \rho}{F \times R_0^2} (\Delta R) \quad (4)$$

式中: ρ 为金属材料的电阻率,为常数; $F1$ 为与测量装置有关的常量; F 是由常规四探针法确定的常数为 4.532; R_0 为四探针法所测量的材料方块电阻原始值。故四探针法可通过连续监测金属材料在土壤或混凝土等特殊环境中的方块电阻变化研究其腐蚀厚度的变化。

1.3 失重法

根据金属材料在腐蚀前后的质量变化(Δm),求出其平均腐蚀深度(T_c),其关系为:

$$T_c = \Delta m / (\rho \times s) \quad (5)$$

式中: ρ 为材料的密度; s 为试样的表面积。

2 实验方法

2.1 棒状 A3 钢电阻测量方法

棒状 A3 钢试样尺寸为 $300.05\text{mm} \times \phi 7.55\text{mm}$,采用四线制 DMR-5 型微欧仪测量其电阻。在电阻测量之前,试样经过 800# SiC 砂纸预磨,以除去表面氧化膜,然后在乙醇和丙酮中超声清洗。测量时,分别将微欧仪的 1 个电压端子和 1 个电流端子用尺寸为 $3\text{mm} \times \phi 7.55\text{mm}$ 铜质螺母固定在试样的一端,将另外 2 个电压和电流端子用相同的螺母固定在试样的另一端,并用石蜡将螺母密封。腐蚀介质为 0.1M/L 和 0.5M/L H_2SO_4 ,温度为 35°C ,用计算机每间隔 60s 自动存储微欧仪连续监测的试样电阻数据,腐蚀时间为 120min。

2.2 板状 A3 钢方块电阻测量方法

块状 A3 钢试样尺寸为 $100.60\text{mm} \times 101.50\text{mm} \times 1.02\text{mm}$ 。采用常规四探针法^[14,15]和 DMR-5 型微欧仪测量板状 A3 钢的方块电阻,探针间距为 5mm ,将探针与被测金属表面紧密接触,并用石蜡把探针和与其接触的试样表面及试样侧面密封。前处理和实验条件同棒状试样。

2.3 失重法确定试样的腐蚀深度

尺寸为 $15.60\text{mm} \times 10.20\text{mm} \times 1.02\text{mm}$ 的 A3 钢试样经前处理(方法同棒材),放在温度为 35°C ,浓度为 0.1M/L 和 0.5M/L 的 H_2SO_4 中腐蚀一定时间后,用毛刷将试样表面清理干净,利用 sartorius210 电子天平称重,根据其腐蚀前后质量变化确定腐蚀深度。

3 结果与讨论

3.1 棒状 A3 钢腐蚀

棒状 A3 钢在 0.1M/L 和 0.5M/L H_2SO_4 中电阻

变化及其拟合曲线如图 1, 2 所示。拟合曲线的方程为: $Y = 371.87 + 0.0054X - 1.65067 \times 10^{-5} X^2$ 和 $Y = 369.14 + 0.04003X - 3.63776 \times 10^{-3} X^2$ 。由图 1, 2 可知, 所测电阻数值均具有一定的分散性, 但具有增加的趋势, 提高 H_2SO_4 浓度, 在相同的时间内, 电阻增加明显。随着腐蚀时间的增加, 电阻增加速度逐渐减慢, 这是因为随着腐蚀反应的进行, 溶液中 H^+ 浓度逐渐降低, 腐蚀产物在金属棒表面的吸附也逐渐增加, 降低了腐蚀反应的速度。

所测电阻数值具有分散性, 这可能与测量过程中产生的氢气有关。在电阻测量过程中, 金属试样、金属试样表面的腐蚀产物和溶液三者构成并联体系。由于

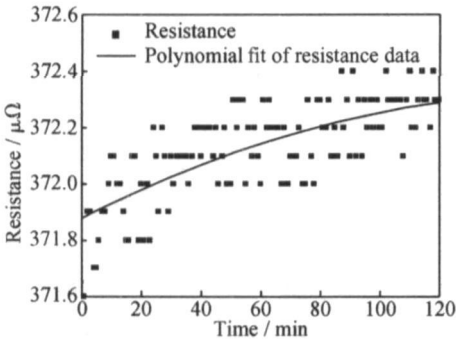


图 1 棒状 A3 钢在 0.1M/L H_2SO_4 中的电阻及其拟合曲线
Fig 1 The resistances and their fitting curve of A3 steel bar in 0.1M/L H_2SO_4 solution

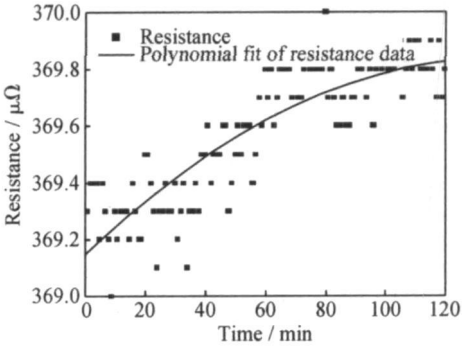


图 2 棒状 A3 钢在 0.5M/L H_2SO_4 中的电阻及其拟合曲线
Fig 2 The resistances and their fitting curve of A3 steel bar in 0.5M/L H_2SO_4 solution

在电阻测量过程中, 试样表面产生的氢气不均匀, 影响腐蚀产物离子在溶液中分布的均匀性, 产生的氢气对溶液具有搅拌作用, 也会影响溶液电导的稳定性^[14]。

根据图 1, 2 中的电阻拟合曲线, 失重实验, 公式 (2) 和公式 (5), 棒状 A3 钢在 0.1M/L 和 0.5M/L H_2SO_4 中的电阻和质量变化以及计算腐蚀深度 T_1 , T_2 如表 1, 2 所示。随着腐蚀时间的增加, 电阻和失重也逐渐增加, 且两种方法计算的腐蚀深度 T_1 和 T_2 具有较好的一致性, 在测量范围内(腐蚀深度 < 7.07 μm) 其差值小于 0.90 μm , 平均差值为 0.70 μm , 说明用金属电阻精密测量方法监测金属材料的均匀或平均腐蚀深度是可行的。

表 1 棒状 A3 钢在 0.1M/L H_2SO_4 中的腐蚀数据

Table 1 The resistance changes, mass loss and their corresponding corrosion depths of A3 steel bar in 0.1M/L H_2SO_4 solution

Corrosion time/min	Resistance test		Mass loss test		Difference between T_1 and $T_2/\mu m$
	Resistance change/ $\mu \Omega$	$T_1/\mu m$	Mass loss / mg	$T_2/\mu m$	
30	0.17	2.02	4.69	1.72	0.30
60	0.26	3.09	7.01	2.57	0.52
90	0.35	4.16	9.58	3.51	0.65
120	0.42	4.99	11.38	4.17	0.82

表 2 棒状 A3 钢在 0.5M/L H_2SO_4 中的腐蚀数据

Table 2 The resistance changes, mass loss and their corresponding corrosion depths of A3 steel bar in 0.5M/L H_2SO_4 solution

Corrosion time/min	Resistance test		Mass loss test		Difference between T_1 and $T_2/\mu m$
	Resistance change/ $\mu \Omega$	$T_1/\mu m$	Mass loss / mg	$T_2/\mu m$	
30	0.27	3.21	6.98	2.56	0.65
60	0.46	5.46	12.50	4.58	0.88
90	0.61	7.25	17.20	6.38	0.87
120	0.67	7.96	19.30	7.07	0.89

3 2 板状 A3 钢腐蚀

板状 A3 钢在 0 1M/L 和 0 5M/L H₂SO₄ 中方块电阻变化及其拟合曲线如图 3, 4 所示, 其拟合曲线方程为: $Y = 35.42612 + 0.00495 X - 8.62745 \times 10^{-6} X^2$ 和 $Y = 35.14392 + 0.0079X - 1.97748 \times 10^{-5} X^2$ 。由图 3, 4 可见, 所测方块电阻数值呈阶梯状逐渐增加, 拟合曲线具有和棒状 A3 钢(如图 1, 2 所示) 相同的变化趋势。由于方块电阻是单位方块平面导电体的电阻, 其等于平面导电体的平面电阻率, 板状 A3 钢试样在实验条件下, 其电阻率是一定的, 方块电阻只受其厚度的影响^[11- 13], 不受试样腐蚀产生氢气和

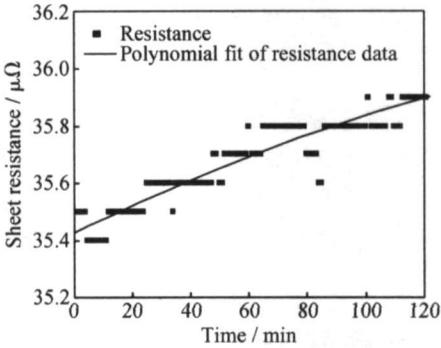


图 3 板状 A3 钢在 0 1M/L H₂SO₄ 中的方块电阻及其拟合曲线

Fig 3 The sheet resistances and their fitting curve of A3 steel plate in 0 1M/L H₂SO₄ solution

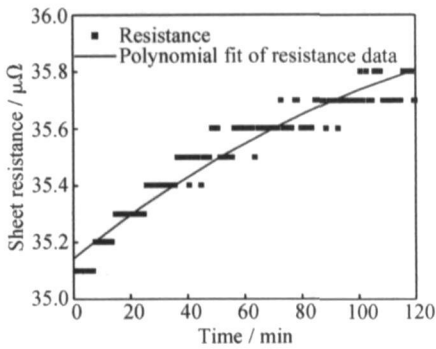


图 4 板状 A3 钢在 0 5M/L H₂SO₄ 中的方块电阻及其拟合曲线

Fig 4 The sheet resistances and their fitting curve of A3 steel plate in 0 5M/L H₂SO₄ solution

溶液的影响, 故方块电阻数据具有比棒状试样电阻数据更好的稳定性。

根据图 3, 4 中的方块电阻拟合曲线, 失重实验, 公式(4) 和(5), 板状 A3 钢在 0 1M/L 和 0. 5M/L H₂SO₄ 中的方块电阻和质量变化以及相应的计算腐蚀深度 T_3 , T_4 如表 3, 4 所示。随着腐蚀时间的增加, 方块电阻和失重也逐渐增加, T_3 与 T_4 的差值在测量范围内(腐蚀深度 < 7. 07μm) 均小于 0. 75μm, 平均差值为 0 42μm。与表 1, 2 相比, 通过测量板状试样的方块电阻比通过测量棒状试样的电阻所获得的腐蚀深度更接近由失重法获得的腐蚀深度。

表 3 板状 A3 钢在 0 1M/L H₂SO₄ 中的腐蚀数据

Table 3 The sheet resistance changes, mass loss and their corresponding corrosion depths of A3 steel plate in 0 1M/L H₂SO₄ solution

Corrosion time/ min	Resistance test		Mass loss test		Difference between T_3 and T_4 /μm
	Resistance change/μΩ	T_3 /μm	Mass loss / mg	T_4 /μm	
30	0. 13	1. 39	4. 69	1. 72	- 0. 33
60	0. 26	2. 78	7. 01	2. 57	0. 21
90	0. 37	3. 95	9. 58	3. 51	0. 44
120	0. 46	4. 91	11. 38	4. 17	0. 74

表 4 板状 A3 钢在 0 5M/L H₂SO₄ 中的腐蚀数据

Table 4 The sheet resistance changes, mass loss and their corresponding corrosion depths of A3 steel plate in 0 5M/L H₂SO₄ solution

Corrosion time/ min	Resistance test		Mass loss test		Difference between T_3 and T_4 /μm
	Resistance change/μΩ	T_3 /μm	Mass loss / mg	T_4 /μm	
30	0. 22	2. 35	6. 98	2. 56	- 0. 21
60	0. 39	4. 17	12. 50	4. 58	- 0. 41
90	0. 55	5. 87	17. 20	6. 38	- 0. 51
120	0. 65	6. 94	19. 30	7. 07	- 0. 13

4 结论

(1) 连续测量棒状 A3 钢分别在 0.1M/L 和 0.5M/L H_2SO_4 溶液中的电阻可获得其连续的腐蚀深度。在腐蚀深度(失重法获得)为 7.07 μm 范围内, 电阻法与失重法获得的腐蚀深度的差值小于 0.90 μm , 平均差值为 0.70 μm 。

(2) 连续测量板状 A3 钢分别在 0.1M/L 和 0.5M/L H_2SO_4 溶液中的方块电阻可获得其连续的腐蚀深度。在腐蚀深度(失重法获得)为 7.07 μm 范围内, 方块电阻法与失重法获得的腐蚀深度的差值小于 0.75 μm , 平均差值为 0.42 μm 。

(3) 方块电阻法与电阻法相比, 方块电阻法获得的测量数据稳定性高, 可获得更接近于实际的腐蚀深度。

参考文献

- [1] 尹桂勤, 张莉华, 常守文, 等. 土壤腐蚀研究方法概述[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 367–370.
- [2] 武俊伟, 李晓刚, 杜翠薇, 等. X70 钢在库尔勒土壤中短期腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1): 15–19.
- [3] HA-WON SONG, VELU SARASWATHY. Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag-an overview[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(2): 226–233.
- [4] 陈友治, 徐瑛, 丁庆军, 等. 酸性介质对钢筋混凝土腐蚀机理研究[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(8): 4–6.
- [5] JOHN P B. The use of permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures[J]. Cement & Concrete Composites, 2002, 24: 27–34.

- [6] PERNICE P, ARPAIA M, COSTANTINI A. Steel corrosion rate in soils by a.c. and d.c. electrochemical methods[J]. Materials Chemistry and Physics, 1990, 26(3/4): 323–330.
- [7] 杜爱玲, 侯文涛. 线性极化方法测量混凝土中钢筋的腐蚀速度[J]. 电化学, 2000, 6(3): 297–304.
- [8] 孙成, 韩恩厚, 张淑泉. 土壤中硫酸盐还原菌对 1Cr13 不锈钢腐蚀的影响[J]. 材料研究学报, 2003, 13: 192–197.
- [9] DAROWICKI K. Corrosion rate measurements by non-linear electrochemical impedance spectroscopy[J]. Corrosion Science, 1995, 37(6): 913–925.
- [10] RODRIGUEZ P. Use of the coulstatic method for measuring corrosion rates of embedded metal in concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 1994, 46(167): 91–95.
- [11] 刘新福, 孙以材, 刘东升. 四探针技术测量薄层电阻的原理[J]. 半导体技术, 2004, 29: 48–52.
- [12] 孙以材. 半导体测试技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 17–19.
- [13] 刘新福, 孙以材, 张艳辉, 等. 用改进的 Rymaszewski 公式及方形四探针法定微区的方块电阻[J]. 物理学报, 2004, 53: 2461–2465.
- [14] 李荻. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2000. 10–12.

基金项目: 国家科技基础条件平台建设资助项目(2005DKA10400-Z6); 江西省教育厅资助项目(赣教技字(2006)315)

收稿日期: 2007-11-28; 修订日期: 2008-03-26

作者简介: 冯长杰(1977—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为金属自然环境腐蚀与防护, 联系地址: 江西省南昌市丰和南大道 696 号南昌航空大学材料学院(330063)。E-mail: chjfgengniat@126.com

(上接第 63 页)

- [3] DAMME S VAN, NELISSEN G, VAN DEN B BOSSCHE, et al. Numerical model for predicting the efficiency behaviour during pulsed electrochemical machining of steel in $NaNO_3$ [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36(1): 1–10.
- [4] BEJAR M A, GUTIERREZ F. On the determination of current efficiency in electrochemical machining with a variable gap[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1993, 37(2): 691–699.
- [5] HAISCH T, MITTEMEIJER E J, SCHULTZE J W. High rate anodic dissolution of 100Cr6 steel in aqueous $NaNO_3$ solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34: 997–1005.
- [6] MOUNT A R, ELEY K L, CLIFTON D. Theoretical analysis of chronoamperometric transients in electrochemical machining and characterization of titanium 6/4 and inconel 718 alloys[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30: 447–455.
- [7] 葛媛媛, 徐家文, 赵建社, 等. 镍基高温合金 GH4169 电解加工 η_{ω_i} 曲线测定[J]. 宇航材料工艺, 2006, (4): 38–41.

- [8] 张士林, 任颂赞. 简明铝合金手册[M]. 第 2 版. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2006. 444–500.
- [9] CRITCHLOW G W, BREWIS D M. Review of surface pretreatments for aluminium alloys[J]. Int J Adhesion and Adhesives, 1996, (16): 255–275.
- [10] 王建业, 徐家文. 电解加工原理及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001. 40–65.
- [11] 庄楚强, 吴亚森. 应用数理统计基础[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2002. 383–495.
- [12] 王沫然. MATLAB 6.0 与科学计算[M]. 北京: 电子工业出版社, 2001. 218–220.

收稿日期: 2007-12-19; 修订日期: 2008-03-26

作者简介: 吴建民(1970—), 男, 博士研究生, 主要从事特种加工技术研究, 联系地址: 南京市御道街 29 号南京航空航天大学 305 信箱(210016)。E-mail: wujianmin@nuaa.edu.cn