

文章编号:1006-3471(2007)03-0297-05

张力对斜拉桥拉索镀锌钢绞线腐蚀行为影响

黎学明^{1*}, 周杰敏¹, 刘 强¹, 孔令峰¹, 周建庭²

(1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030;

2. 重庆交通大学土木建筑学院, 重庆 400047)

摘要: 应用伏安极化法和中性盐雾腐蚀试验研究了张力作用下斜拉桥拉索镀锌钢绞线在 5% NaCl 溶液中腐蚀行为。腐蚀产物理化性质由 XRD、TG-DTA 等测试表征。结果表明, 镀锌钢绞线的腐蚀电流, 即腐蚀速率随试验前施加的张力增加而增大, 其产生白锈的盐雾试验周期小于 1, 经 15 ~ 22 kN 张力作用后的镀锌钢绞线, 产生红锈的盐雾试验周期为 16, 而经 0、10 kN 张力作用的钢绞线, 产生红锈的周期则延长至 23, 钢绞线腐蚀产物主要是 $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 ZnO 。

关键词: 斜拉桥; 拉索; 钢绞线; 腐蚀行为

中图分类号: TG174.3

文献标识码: A

斜拉桥是一种跨越能力大、结构轻巧美观、受力明确、空气动力稳定性好、结构型式简洁的桥型^[1-2], 其拉索则是桥梁的主要承重结构, 它的耐久性将直接影响全桥安全。目前, 用于斜拉桥拉索的钢绞线主要有全裸钢绞线、环氧涂漆钢绞线和镀锌钢绞线 3 种类型, 其中镀锌钢绞线因其抗拉强度高、延伸率好、松弛值低、应力损失小、抗疲劳性能优良、防护能力强等诸多特点而被广泛应用。然而, 作为拉索, 不仅长期暴露于自然环境并且承受交变载荷, 索内钢绞线极易遭受环境腐蚀, 影响桥的安全和使用寿命, 严重者则导致重大事故发生^[3-4]。对此, Honshu-Shikoku 桥梁管理部门^[5]已就其监护的 10 多座斜拉桥开展了预防性维护研究, 提出诸如防腐蚀涂层、拉索除湿、静态和动态监测等维护措施; 而 Hamilton H R 和 Barton S C 等^[6-7]则采用人工加速腐蚀试验方法评价拉索耐蚀性, 重点探讨不同负载作用下拉索的全面腐蚀、腐蚀破裂和氢脆, 比较试验样品腐蚀前后失重、氢浓度和可变载荷等方面的变化; Suzumura K 等^[8]研究了镀锌钢绞线腐蚀行为的环境影响因素, 指出当相对湿度小于 60% 时, 镀锌钢绞线不会发生腐蚀, 而处于湿润或浸湿环境中的钢绞线, 其表面

镀锌层寿命约达 10 年, 但如环境中存在大量 NaCl 或温度升高均会显著加速钢绞线的腐蚀。本文拟在前期工作基础上, 探讨斜拉桥拉索镀锌钢绞线在 5% NaCl 溶液中张力作用下的腐蚀行为, 进而评价其耐蚀性, 这对延长斜拉桥拉索使用寿命和提高桥梁安全性研究具有重要参考意义, 而相关研究迄今国内尚未见报导。

1 实验

1.1 仪器、材料与试剂

电化学工作站 (CHI660B, 上海辰华)、盐雾腐蚀试验箱 (YWX/Q750C, 无锡苏南试验设备有限公司)、微机控制电子万能试验机 (CMT5105, 深圳三思材料检测有限公司)、酸度计 (pHS-25, 上海雷磁)、电子天平 (AL204, Mettler Toledo 公司)、热重-差热分析仪 (DTG-60H, 日本岛津)、X 射线衍射仪 (XRD-6000, 日本岛津)。

镀锌钢绞线由重庆万桥交通科技发展有限公司提供, 成分: 0.75% ~ 0.85% C, 0.12% ~ 0.32% Si, 0.60% ~ 0.90% Mn, $P \leq 0.025\%$, $S \leq 0.025\%$, $\text{Cu} \leq 0.20\%$; $\Phi = 5\text{mm}$; 抗拉强度: $\geq 1570\text{MPa}$; 屈服强度: $\geq 1330\text{MPa}$ 。使用前两端作锚

头处理。氯化钠、氢氧化钠、盐酸、氨水等均为分析纯。

1.2 电化学腐蚀实验

用专用夹具固定 5 根两端镦头镀锌钢绞线于万能试验机上, 夹具结构见文献^[7]。分别施加 0、10、15、20、22 kN 张力, 此处 22 kN 是钢绞线屈服强度的 1/1.2 (材料安全系数)。应用极化法由 Tafel 直线外推测定室温下不同张力作用时镀锌钢绞线的腐蚀电流。三电极体系, 研究电极为镀锌钢绞线 (工作面积 3.14 cm^2), 铂环为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 腐蚀液为 5% NaCl 溶液 ($\text{pH}=7$), 电化学腐蚀实验装置如图 1 所示。扫描电位范围 $-1.21 \sim -0.91 \text{ V}$, 扫速 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 极化前腐蚀试验体系预先稳定 5 ~ 10 min。

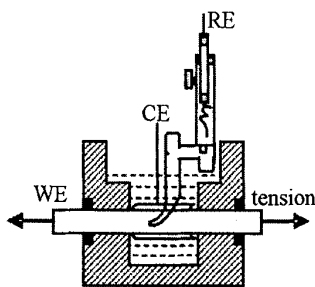


图 1 电化学腐蚀实验装置示意图

Fig1 Schematic drawing of electrolytic cell in corrosion test

1.3 中性盐雾腐蚀试验 (NSS)

将经过张力作用后的镀锌钢绞线连同夹具置于盐雾腐蚀试验箱中, 以“喷 12 h—停 12 h”为一个喷雾周期, 每隔一周期检查钢绞线腐蚀状态, 表面出现红锈即停止试验。从夹具取下腐蚀后样品, 用蒸馏水轻轻冲洗, 刀片轻轻刮下腐蚀产物待用。刮去腐蚀产物后的钢绞线再用 15% 氨水浸泡、蒸馏水冲洗、干燥称量, 失重法^[9]评价经不同张力作用的镀锌钢绞线腐蚀速率。

1.4 腐蚀产物表征

使用 X 射线衍射仪分析腐蚀产物结构与组成, 电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描范围 $2^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 热重-差热分析仪观测升温过程腐蚀产物结构变化, 温度范围 $15 \sim 500^\circ \text{C}$, 升温速率 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气氛, 流速 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 张力作用对镀锌钢绞线腐蚀电流影响

图 2 示出镀锌钢绞线在不同张力作用下 5% NaCl 溶液中电化学腐蚀的 Tafel 曲线。如图可见, 镀锌钢绞线腐蚀电流随张力增加呈增大趋势, 且当张力为 22 kN 时镀锌钢绞线腐蚀电流达到最大值, 为 0 kN 的 4.5 倍。其原因可能是该钢绞线镀锌层内之多晶晶面因张力增加而发生滑移, 晶粒间距离随之增大, 使吸附 Cl^- 的晶界电位变负从而更易发生腐蚀。

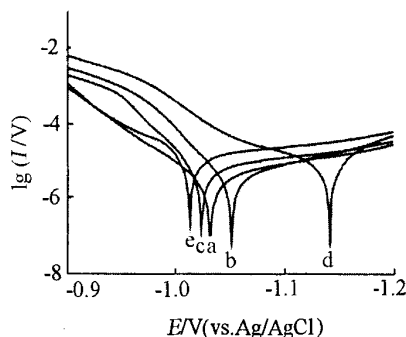


图 2 不同张力作用下镀锌钢绞线在 5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 2 Tafel curves of the galvanized steel wire in 5% NaCl solution at different tension/kN a) 0, b) 10, c) 15, d) 20, e) 22

2.2 不同张力作用下镀锌钢绞线耐蚀性 NSS 试验评价

图 3 为镀锌钢绞线经不同张力作用后再经中性盐雾腐蚀后的表观照片。实验发现, 试验钢绞线在中性盐雾腐蚀的一个周期内, 表面就开始出现白锈, 延长腐蚀周期, 电化学腐蚀加快, 白色锈点越来越多, 直至表面全为白锈布满; 之后, 红锈产生, 但其出现的快慢与施加的张力大小有关。如作用张力为 15 ~ 22 kN, 钢绞线产生红锈的盐雾试验周期为 16, 而在 0 kN 或 10 kN 张力作用下则延长至 23 周期, 可见张力作用对镀锌钢绞线腐蚀行为有直接影响。图 4 给出由失重法测得的镀锌钢绞线在不同张力作用下的腐蚀速率, 同样表明随张力增加钢绞线腐蚀速率呈上升趋势, 与上述极化法得出的规律相一致。据图 4, 该钢绞线的腐蚀速率于 22 kN 张力下达最大值, 对应的腐蚀深度为 $0.41 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 此值比极化法 Tafel 外推计算的腐蚀深度大 5 倍, 其原因当与中性盐雾腐蚀环

境中雾粒对镀锌层的冲刷作用、失重法测量存在误差有关。

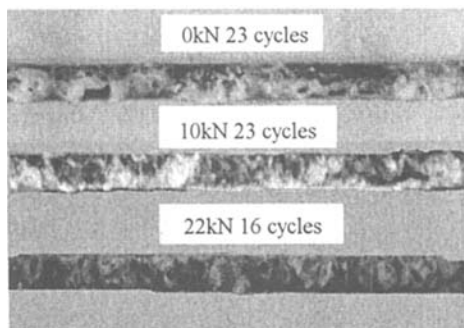


图3 不同张力作用下镀锌钢绞线 NSS 试验后照片

Fig. 3 Images of galvanized steel wire at different tension

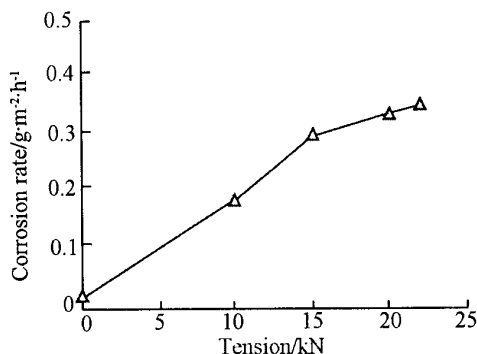


图4 镀锌钢绞线在不同张力作用下的腐蚀速率

Fig. 4 Corrosion rate of galvanized steel wire at different tension

2.3 腐蚀产物的组成与结构分析

图5给出22 kN 张力作用下镀锌钢绞线经中性盐雾腐蚀16周期的腐蚀产物XRD图谱。对照PDF卡片表明,该腐蚀产物在 2θ 为 11.186° 、 33.506° 和 37.857° 处的强衍射峰与 $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的标准衍射谱相符(卡片72-1444),说明镀锌层的主要腐蚀产物为 $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$;而出现在 31.733° 、 34.393° 和 56.552° 处的较强衍射峰则与 ZnO 相符(卡片89-1397),说明腐蚀产物中含有部分 ZnO ;又因盐雾试验环境存在一定量的二氧化碳,故而腐蚀产物也含有少量 $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$,这与Q. Qu等^[10]研究报道的结果一致;此外,该腐蚀产物也存在少量的 Fe_2O_3 ,即上述之红锈,表明本盐雾腐蚀试验难免导致Fe基体发生缓慢的电化学腐蚀。

图6示出腐蚀产物热重和差热分析结果。发现在室温~150℃范围内,TG曲线随温度升高而缓慢下降,而对应的DTA曲线则在150℃前出现吸热峰,这与腐蚀产物失去吸附水和结晶水有关。在150~250℃之间,TG曲线快速下降,与此对应的DTA曲线上显示两个吸热峰,第1吸热峰对应于 $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8$ 的受热分解,第2吸热峰为 $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$ 受热分解和前面 $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8$ 再进一步受热分解^[11];250~500℃之间,TG曲线缓慢下降,对应的DTA曲线则表出明显的吸热,这是 $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8$ 之热分解产物,即 $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ 又继续热分解所致^[12]。

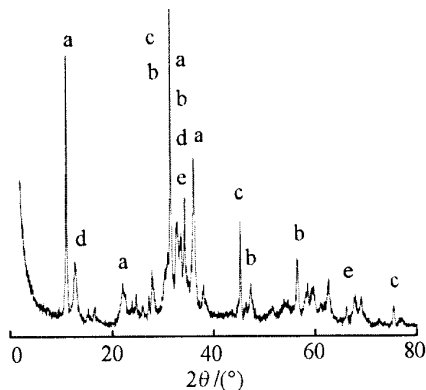


图5 镀锌钢绞线腐蚀产物XRD图

Fig. 5 XRD patterns of corrosion products for galvanized steel wire

a) $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) ZnO ; c) NaCl ;
d) $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; e) Fe_2O_3

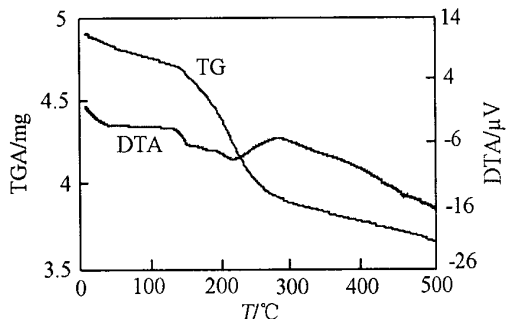


图6 镀锌钢绞线腐蚀产物TG-DTA图

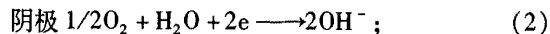
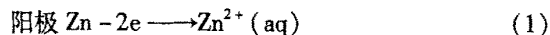
Fig. 6 TG-DTA patterns of corrosion products for galvanized steel wire

2.4 盐雾腐蚀过程初探

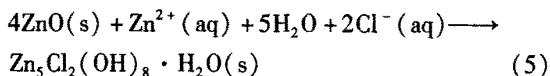
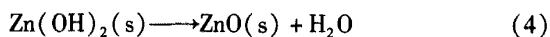
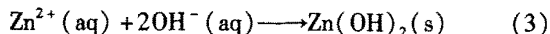
镀锌钢绞线经中性盐雾试验16周期后,除镀

锌层遭受腐蚀外, 钢绞线基体铁也同时发生缓慢电化学腐蚀, 其腐蚀过程可能为:

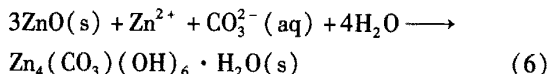
1) 在盐雾腐蚀试验箱内, 钢绞线镀锌层最先受到含湿热空气的盐雾和 O_2 的作用而发生电化学腐蚀:



2) Zn^{2+} 与 OH^- 作用发生化学反应:



3) 湿热空气中 CO_2 溶于 5% NaCl 溶液, 产生 CO_3^{2-} 的参与上述化学反应:



4) 镀锌层局部区域腐蚀后露出 Fe 基体, 虽然有以镀锌层作牺牲阳极的阴极保护法, 但仍然难以避免铁基体的电化学腐蚀缓慢发生, 从而出现红锈(铁锈)。

3 结 论

在 5% NaCl 溶液中镀锌钢绞线极化腐蚀电流随其作用张力之增加而呈增大趋势, 并于 22 kN 下镀锌钢绞线腐蚀电流最大, 为 0 kN 的 4.5 倍; 在张力 0 kN ~ 22 kN 作用范围内, 各钢绞线在 NSS 试验一个周期内产生白锈, 作用张力较小(0 kN、10 kN)的镀锌钢绞线产生红锈的周期为 23, 而张力大的(15 kN ~ 22 kN)仅为 16, 其腐蚀产物主要为 $Zn_5Cl_2(OH)_8 \cdot H_2O$ 、 $Zn_4(CO_3)(OH)_6 \cdot H_2O$ 和 ZnO。钢绞线腐蚀是一个复杂的过程, 有必要进一步开展模拟真实环境下斜拉桥拉索镀锌钢绞线腐蚀过程及其防护研究。

参考文献 (References):

[1] Ma Kunquan (马坤全). Construction and expectation of large-span cable-stayed bridge [J]. World Bridges (in

Chinese), 2000, 4: 60.

- [2] Chen Kaili (陈开利), Yu Tianqing (余天庆), Xi Gang (习刚). Development and prospective of hybrid girder cable-stayed bridge [J]. Bridge Construction (in Chinese), 2005, 2: 1.
- [3] Jing Bolin (经柏林), Xie Hualuan (谢华鸾). A study on cable of cable-stayed bridge [J]. China Municipal Engineering (in Chinese), 2003, 6: 19.
- [4] Tang Qinghua (唐清华), Zheng Shixiong (郑史雄). Anti-corrosion of cable-stayed bridge and suspension bridge [J]. Sichuan Architecture (in Chinese), 2005, 25 (1): 125.
- [5] Yanaka Y, Kitagawa M. Maintenance of steel bridges on honshu-shikoku cross [J]. Constructional Steel Research, 2002, 58: 131.
- [6] Hamilton H R. Bridge stayed cable corrosion protection, II: accelerated corrosion tests [J]. Bridge Engineering, 1998, 3(2): 72.
- [7] Barton S C. Accelerated corrosion and embrittlement of high-strength bridge wire [J]. Materials in Civil Engineering, 2000, 12(1): 33.
- [8] Suzumura K. Environmental factors affecting corrosion of galvanized steel wires [J]. Materials in Civil Engineering, 2004, 16(1): 1.
- [9] Wang Zhenyao (王振尧), Yu Guocai (于国才), Han Wei (韩薇). Atmospheric corrosion performance of zinc at several Selected test sits in China [J]. Corrosion Science and Protection Technology (in Chinese), 2003, 15 (4): 191.
- [10] Qu Q, Yan C W, Wan Y, et al. Effects of NaCl and SO_2 on the initial atmospheric corrosion of zinc [J]. Corrosion Science, 2002, 44: 2789.
- [11] Ma Zhengxian (马正先), Han Yuxin (韩跃新), Liu Chunsheng (刘春生), et al. Study on mechanism and kinetics of thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate [J]. Engineering Science (in Chinese), 2003, 5(10): 78.
- [12] Jia Huizhen (贾会珍), Zhang Ping (张萍), Li Yuan (李媛), et al. A practical method for high-purity anhydrous zinc chloride in laboratory [J]. Journal of Shijiazhuang University (in Chinese), 2006, 18(5): 22.

Effect of Tension on Corrosion Behavior of Galvanized Steel Wire for Cable-Stayed Bridge

LI Xue-ming^{1*}, ZHOU Jie-min¹, LIU Qiang¹, KONG Ling-feng¹, ZHOU Jian-ting²

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China,*

2. *School of Civil and Architecture, Chongqing jiaotong University, Chongqing 400047, China)*

Abstract: Corrosion of steel wire in cables is a major cause of cable-stayed bridge deterioration. The corrosion behavior of galvanized steel wire at different tension is investigated by polarization voltammetry method and neutral salt spray test in 5% NaCl solution. The physical and chemical properties of corrosion products are characterized by XRD and TG-DTA. The result shows that the corrosion current or corrosion rate of galvanized steel wire is larger with increasing the tension, the white rust of galvanized steel wires at different tension appears within one cycle, the red rust appears after 16 cycles at 15 ~ 22kN tension, and 23 cycles at 0, 10kN tension, and its corrosion products mainly consist of $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and ZnO .

Key words: cable-stayed bridge; cables; steel wire; corrosion behavior