

腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展

中国腐蚀与防护学会 主编



化学工业出版社



腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展

中国腐蚀与防护学会成立 20 周年论文集

1979~1999

中国腐蚀与防护学会 主编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展/中国腐蚀与防护
学会主编. —北京: 化学工业出版社, 1999. 10
ISBN 7-5025-2485-1

I. 腐… II. 中… III. ①腐蚀-文集②防腐-技术-
文集 IV. TB304-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 48863 号

腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展

中国腐蚀与防护学会 主编

责任编辑: 陈志良 段志兵

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 37½ 插页 4 字数 895 千字

1999 年 10 月第 1 版 1999 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-2485-1/TQ·1124

定 价: 120.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

为庆祝中国腐蚀与防护学会成立 20 周年,展示我国腐蚀与防护科技界的学术成果与水平,于 1999 年 11 月 7 日至 11 日在北京召开了中国腐蚀与防护学会成立 20 周年暨'99 学术年会,并由化学工业出版社正式出版“腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展”论文集。

中国腐蚀与防护学会成立以来,一直将组织学术交流作为学会的主要任务,如果没有学术活动,学会就将失去存在的价值与意义。实践证明,只有搞好学术活动才能增强学会与科技工作者的凝聚力,学会才能起到纽带与桥梁作用。20 年来学会正是通过积极开展国内外学术交流、大力开展科学技术普及活动、传播腐蚀与防护科学技术知识和先进生产技术,对国家经济建设中有腐蚀与防护项目和问题进行技术咨询服务和举办各种类型的继续教育培训班,以及科技展览等活动,为促进我国腐蚀与防护科学技术的繁荣和发展,促进腐蚀与防护科学技术的普及和推广,促进腐蚀与防护科技人才的成长和提高,促进腐蚀与防护科学技术与经济的结合作出了应有的贡献。

“腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展”论文集包括高温腐蚀、钝化及局部腐蚀、应力作用下的腐蚀与防护、自然环境下的腐蚀与防护、表面保护技术、缓蚀剂、电化学保护、工业环境中的腐蚀与防护、腐蚀试验方法与检测技术等 9 个专项,共收集了 167 篇文章,系统、全面地论述了我国近年来腐蚀科学与防护技术发展的前沿问题,特别是 9 篇特邀综述论文,重点反映了腐蚀科技领域中几个主要方面的成果与进展以及在国民经济中所发挥的作用。

本论文集由学会学术工作委员会和学会秘书处组织,得到了化学工业出版社的大力支持,更得到了广大会员和腐蚀科技界同仁的热情撰稿,得以顺利出版。我代表学会表示衷心的感谢。由于出版时间仓促,错误和不足之处,请读者批评指正。

21 世纪即将来临,愿我国的腐蚀与防护科技工作者和中国腐蚀与防护学会一起,在科教兴国战略方针指引下奋发图强,努力攀登科技高峰,为我国社会主义四化建设,为解决国民经济和国防工业建设工程中防腐蚀科技问题作出新的贡献。

中国腐蚀与防护学会理事长

中国科学院院士

曹楚南

1999 年 11 月

目 录

1 综述

我国材料自然环境腐蚀试验研究工作进展	曹楚南等 (1)
钢筋混凝土结构中钢筋的腐蚀与防护	魏宝明等 (7)
油气田腐蚀类型、特点及几个重要研究领域	李鹤林等 (12)
材料高温氧化与防护现状与展望	李铁藩 (20)
应力腐蚀的位错层次研究	褚武扬 (27)
阴极保护技术的新进展	陈光章等 (32)
核电设备的腐蚀与防护	张伟国等 (36)
涂镀层钢板的现状与发展	吴继勋 (41)
中国汽车腐蚀状况调查分析	黄建中等 (48)

2 高温腐蚀

一种新型钴基超合金的高温氧化行为	袁福河等 (55)
合金选择氧化的热力学和动力学基础问题	何业东 (58)
弥散氧化物 Ni-20Cr-Y ₂ O ₃ 微晶涂层及其氧化性能	何业东等 (62)
铝及其改性保护层中某些问题的探讨	曹铁梁等 (65)
铀在干燥氯化氢气氛中的腐蚀行为研究	陆春海等 (69)
SUS304 不锈钢中铁、铬、镍元素与高能氧离子氧化行为的同步辐射光电子能谱原位研究	李 瑛等 (74)
Ta 对涂层 1150℃ 条件下抗氧化性能的影响	李建平等 (76)
表面涂覆 CeO ₂ 对合金热生长 Cr ₂ O ₃ 膜层稳定性的影响	沈嘉年等 (79)

3 钝化及局部腐蚀

耐蚀金属材料的研究开发	王正樵 (82)
316L 不锈钢钝化工艺的电化学研究	王凤丽等 (89)
碳钢/紫铜在氯化钠介质中的电偶行为研究	李淑英等 (93)
三种不同相态不锈钢的点蚀孕育期比较研究	张小红等 (95)
稀土铈在铝合金阳极氧化膜中电化学沉积的研究	彭明霞等 (98)
低碳结构钢在涂层下的初期腐蚀过程研究及耐蚀性比较	常万顺等 (101)
CO ₂ 饱和的 DGA 溶液中 Fe/Ni 基合金的腐蚀行为	郭兴蓬等 (104)
堆焊 308L 不锈钢晶间腐蚀规律及其电化学检测方法	周纯青等 (106)
316L 不锈钢在酸性氧化性介质中形成的钝化膜的厚度研究	汪轩义等 (110)
316L 不锈钢在酸性氧化性溶液中形成的钝化膜的 XPS 研究	汪轩义等 (112)
316L 不锈钢在酸性氧化性溶液中的钝化机制	汪轩义等 (117)
关于医用 317L 不锈钢钝化工艺的研究	张琳等 (122)
凝汽器用铜合金腐蚀行为的研究	谢学军等 (127)
在人工模拟体液中 TiNi SMA 的耐蚀性	梁成浩等 (131)

A3 钢缝隙内溶液化学和阴极极化行为研究	杜翠薇等 (133)
金属缝隙腐蚀研究进展	杜翠薇等 (138)
电化学改性不锈钢钝化膜的 XPS/SERS 研究	胡融刚等 (142)
耐海水腐蚀锌基合金镀层低浓度铬酸盐钝化	王洪仁等 (146)
铝合金上锂盐抗蚀层的研究	郑辅养等 (150)
新中强 Ti-31 钛合金耐腐蚀性能研究	胡耀君等 (153)
低碳钢在碱性 NaCl 溶液中闭塞区内化学状态的变化及 CrO_4^{2-} 的影响	许淳淳等 (157)
几种金属材料在超临界水环境中的腐蚀	韩恩厚等 (161)
Ar 离子轰击对铝合金钝化电流密度的影响	白新德等 (164)
4 应力作用下的腐蚀与防护	
工业纯钛和 00Cr25Ni22Mo2 不锈钢的冲刷腐蚀探讨	刘 冉等 (168)
冲刷腐蚀过程中氧的作用	阎永贵等 (171)
真空电弧镀在钛合金上沉积 ZrN 耐磨涂层研究	郝杉杉等 (174)
钝化膜拉应力和应力腐蚀的关系	吕 宏等 (177)
TiAl 的氢化物脆和滞后断裂机理	高克玮等 (181)
氢对纯铁钝化膜半导体性质的影响	曾一民等 (185)
腐蚀过程中的氢	乔利杰 (189)
AISI304 奥氏体不锈钢的形变诱发马氏体相变及其电化行为研究	丁宝峰等 (193)
缓蚀剂对提高铝合金腐蚀疲劳寿命的研究	王 成等 (197)
高镍合金碱性 SCC 的电化学研究	杨 武等 (200)
Ce 对镍磷镀层腐蚀磨损性能的影响	黄锦滨等 (204)
奥氏体不锈钢应变电化学过程的控制	牛 林等 (206)
外加电位条件下的铁铬合金摩擦破损电偶作用	李 涛等 (210)
模拟油田条件下的流动腐蚀研究	李桂芝等 (214)
突扩管局部流速流态的激光多普勒测试	阎永贵等 (217)
金属在两相流动水体中的冲刷腐蚀	吴成红等 (219)
5 自然环境下的腐蚀与防护	
铜、磷含量对钢耐大气腐蚀的影响	梁彩凤等 (225)
大气环境腐蚀性因素的聚类分析	董玉兰等 (228)
紫铜的四种大气腐蚀加速试验模拟性和加速性的比较	孙志华等 (230)
304 不锈钢在人造雨水中的腐蚀溶解	卢建树等 (233)
舰船海水管路系统中铝青铜的脱合金行为	韩 忠等 (236)
流动海水对铜管腐蚀的研究	顾桂松等 (239)
不锈钢在海水中的腐蚀电位研究	黄桂桥等 (242)
船舶主循环水系统材料在海水中的电化行为	姚 萍等 (245)
有色金属海水腐蚀图谱库设计及应用举例	徐 杰等 (249)
B10 铜镍合金在我国海域海水腐蚀与抗污行为研究	林乐耘等 (252)
不同加工及表面处理状态 LF6 铝镁合金圆筒深海腐蚀行为的研究	赵月红等 (256)
HSn70-1A 黄铜的原始表面膜特征及其海水腐蚀行为	刘增才等 (260)
南方海港梁板码头腐蚀破坏分析与对策	陈兆林 (263)

含铬低合金钢在南海海水中 8 年腐蚀行为·····	李文军 (266)
铝合金在榆林海域暴露 8 年腐蚀行为·····	刘大扬等 (269)
金属材料在海水环境中的腐蚀电位研究·····	刘大扬等 (271)
DSA 电极正反交替电流电解腐蚀条件下失效机理的研究·····	李 晶等 (275)
船用电解防污技术的应用研究·····	李长彦 (279)
人工神经网络预测海水腐蚀·····	戴明安等 (283)
航空材料环境试验数据库及专家咨询系统设计·····	赖俊斌等 (286)
接地材料在塔中沙漠腐蚀行为的研究·····	李相怡等 (288)
聚乙烯、聚氯乙烯及尼龙 12 在南方赤红壤中的腐蚀性能分析比较·····	王永红等 (291)

6 表面保护技术

我国航空工业实施腐蚀控制系统工程·····	李金桂 (293)
SEBF/SLF 涂装技术新进展·····	李 京等 (299)
表面保护防腐蚀技术进展·····	倪浩明 (302)
乙烯酯系列重防腐涂料的交流阻抗研究·····	刘宏伟等 (306)
海洋工程用涂料体系 10 年实际暴露试验·····	金晓鸿 (309)
无毒的防海生物污损涂料·····	辜志俊等 (313)
YJF-氟橡胶重防腐涂料研究及应用·····	王东林等 (315)
采用环氧漆氯化橡胶漆复合涂层防止湿式气柜腐蚀·····	张 炼 (318)
SB-99 阻尼防腐涂料的研制·····	杨松柏等 (319)
符合 GMP 的洁净耐磨地坪涂料的性能研究·····	王晓东等 (323)
湿磨云母环氧涂料的研究·····	过永康等 (327)
PABE 防锈成膜剂的研究·····	朱 超等 (329)
钛合金表面电镀的预处理工艺探讨·····	夏益祥等 (332)
45° 钢机加工件与热锻件的热浸铝工艺及镀后组织性能的比较·····	侯惠君等 (335)
离子注入铈提高铀及铀铈合金的抗蚀性研究·····	罗文华等 (337)
稀土铈-有机羧酸对 1420 铝锂合金阳极化膜耐蚀性的协同效应·····	邓月鹏等 (340)
电子束表面熔凝处理对熔凝层耐蚀性的影响·····	胡传顺等 (342)
高酸度磷化机理分析·····	曾仁森 (345)
烧结青铜多孔元件防氧化变色技术·····	陈祖秋等 (349)
碳钢表面 TiO_2 膜的形成和耐蚀性能的初步研究·····	宋来洲等 (352)
舰用雷达制导站不锈钢紧固件的腐蚀与防护·····	丁凤星 (355)
长输管道外防腐层选择·····	陈向新等 (358)
极性化聚乙烯防腐涂层的研究·····	魏无际等 (363)
LC4 铝合金 Ce 转化膜和 Ce-Mo 共存转化膜·····	李久青等 (367)
氧化处理对钛合金电化学特性和形貌的影响·····	陈 军等 (370)
利用 CO_2 激光对铸铁快速熔凝处理和自淬火处理·····	张友寿等 (373)

7 缓蚀剂

缓蚀剂科技发展历程的回顾与展望·····	黄魁元等 (377)
新型铜缓蚀剂的研究·····	董泉玉等 (386)
磷钼酸盐相转移型缓蚀剂吸附及极化性能的研究·····	赵 晴等 (389)

苯并三氮唑和 4-羧基苯并三氮唑对铜缓蚀作用的光电化学比较研究	徐群杰等	(392)
咪唑啉及其衍生物对碳钢在 CO ₂ 腐蚀介质中的缓蚀机理研究进展	张玉芳等	(398)
硫脲对稀硫酸溶液中 A3 钢的缓蚀作用	李正奉等	(403)
SP 化合物对水中碳钢表面铝缓蚀膜缓蚀性能的影响及其机理研究	刘增才等	(406)
热力设备停用保护新型缓蚀剂的应用研究	姚 兰等	(409)
SD-603 盐酸酸洗缓蚀剂研究	刘世川等	(411)
铝酸钠-磷酸盐对碳钢的协同缓蚀效应与作用机理研究	郭良生等	(414)
舰船内舱防腐缓蚀材料的研究——阴极保护和高效缓蚀剂技术的联合保护		

	赵永韬等	(418)
--	------	-------

软硬酸碱理论在缓蚀技术上的应用进展	高延敏等	(421)
2-巯基苯并噁唑 (MBO) 在铜表面缓蚀膜研究	严川伟等	(424)
酸性溶液中氯离子与几种有机胺在铁电极上的协同缓蚀作用研究	董俊华等	(427)
吗啉类齐聚型气相防锈剂的研究	张大全等	(431)
缓蚀剂阳极脱附的自催化机制	汪的华等	(435)

8 电化学保护

我国管道阴极保护技术 20 年的回顾	胡士信	(438)
城市埋地旧管线增施阴极保护的技术研究	曹 备等	(442)
稳态阴极保护体系电位分布模型研究	翁永基等	(446)
网状阳极在储罐底板阴极保护中的应用	冯洪臣等	(448)
阴极保护中阴阳极面积比效应	郭琦龙等	(451)
导流罩电化学保护时电力线分布的研究	任厚珉等	(454)
无电地区阴极保护的电源—TEG	胡士信等	(458)
阴极保护准则的测试方法的比较	胡士信等	(463)
钢筋混凝土结构阴极保护应用及研究现状	武书祥	(467)
NaCl 溶液中加镁改性 Al-Zn-In-Si 系合金的电化学性能研究	战广深等	(470)
带状镁基牺牲阳极在库都输油管线阴极保护中的应用	闫久红等	(474)
铝牺牲阳极在动水中的电化学特性	张志刚等	(477)
海底管线手锯式高效铝牺牲阳极应用研究	韩 冰等	(480)
探讨石墨电极用作牺牲阳极保护系统永久参比电极的可行性	李成保等	(482)
铟钽钛金属氧化物阳极的研究	王廷勇等	(485)
长江某码头铂/钽阳极和高纯锌参比电极的电化学性能测定	董飒英等	(488)
电站埋地海水管线 22 年防腐蚀实践	朱瑜麟	(490)
湿法纺丝鹅颈管的阳极保护研究	胡肆福	(492)
白液介质中碳钢阴极保护的阳极材料和参比电极研究	胡肆福等	(496)

9 工业环境中的腐蚀与防护

石化设备适应性评估技术进展	李晓刚等	(499)
我国广播电视钢塔桅腐蚀与防护概况	曾晓庄	(504)
中原油田油套管腐蚀分析	傅朝阳等	(506)
重油催化氨精制塔塔底封头失效分析	杨 力等	(510)
大型尿素造粒塔内壁防腐蚀构造设计及应用特点	侯锐钢等	(513)

钢筋腐蚀的经济损失与防护技术·····	洪乃丰 (516)
水工混凝土碳化与钢筋锈蚀防护材料的研制·····	耿同谋等 (520)
混凝土的腐蚀与防护方法·····	杜洪彦等 (523)
钢筋混凝土的腐蚀与检测研究·····	林海潮等 (527)
钎钛锡氧化物阳极在硫酸中的电解失效·····	许立坤等 (529)
玻璃钢防腐在钢储罐大修理中的研究与应用·····	王建新等 (532)
舰船杂散电流的产生原因及检测·····	肖利秋等 (536)
316L 不锈钢在高温间甲酚溶液中腐蚀影响因素的研究 ·····	熊金平等 (539)
几种不锈钢材料在高温间甲酚溶液中的耐蚀性·····	熊金平等 (542)
大型水解设备的防腐蚀进展·····	吕文强 (545)
钎盐蒸发器 1Cr18Ni9Ti 列管失效分析 ·····	魏 云等 (547)
ND 钢在硫酸环境中的耐蚀性及应用 ·····	郑文龙等 (552)
A3 钢在 H_2S -3%NaCl- H_2O 体系中的腐蚀产物分析 ·····	张 颖等 (556)

10 腐蚀试验方法与检测技术

空泡腐蚀电化学试验装置研究 ·····	张秀丽等 (559)
流体力学因素对电极反应作用的定量分析 ·····	雍兴跃等 (562)
流体腐蚀研究中数值计算法的探讨 ·····	刘景军等 (565)
消除 IR 降电极电位测量方法的研究 ·····	熊信勇等 (568)
航空表面防护体系加速模拟试验方法的设计 ·····	刘凤岭等 (570)
灰色预测在土壤腐蚀研究中的应用 ·····	楚喜丽等 (573)
用数值微分方法分析极化测量数据 ·····	张远声等 (576)
阴极保护下钢铁表面防护层缺陷的阻抗谱特征 ·····	宋诗哲等 (579)
动电位再活化法用于评价晶间腐蚀敏感性的各种判据的比较 ·····	高中平等 (582)
埋地管线沥青保护层剥离的电化学阻抗研究 ·····	魏 忻等 (587)

我国材料自然环境腐蚀试验研究工作进展*

曹楚南

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 沈阳 110015)

王光雍

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要 通过材料在全国典型大气、海水、土壤环境中 36 个腐蚀试验站的长期挂片与埋片试验, 获得材料大气、海水腐蚀 8~10 年及中、碱性土壤中 33~35 年的腐蚀数据 4 万多个, 环境因素测定数据 5 万余个。结合腐蚀监测与专项研究, 总结了典型材料在不同自然环境中的腐蚀规律, 并发现了一些腐蚀的新现象。结合中心试验站和实验室研究, 建立了典型材料在某些典型环境中的模拟加速试验方法、材料自然环境腐蚀系统的多种数据处理方法, 研制成 ACM 大气腐蚀监测仪、CMB 智能型土壤腐蚀测量仪及多种土壤理化性质的测试仪器, 并获得了实际应用。进行了区域环境腐蚀性调查, 绘制了腐蚀图。初步建成了材料自然环境腐蚀数据总库, 对材料自然环境腐蚀与防护咨询决策系统进行了探索。数据和试验研究成果已在国家建设中得到了初步应用。

关键词 材料 自然环境腐蚀 加速试验 数据处理

1 前 言

材料在我国自然环境(大气、海水、土壤)中的腐蚀数据积累与腐蚀规律研究是国家建设的需求,也是学科发展的需要,具有明确的应用背景和较高的科学价值。原国家科委指出,这是目前国家建设中十分急切而必须长期坚持的一项重要的基础性工作。由于自然环境的腐蚀性 & 材料在自然环境中的腐蚀规律与特征具有国家和区域的特点,因此工业发达国家十分重视这项工作,从 20 世纪 20 年代开始就建立材料自然环境腐蚀试验网站,长期系统地积累在本国各种典型自然环境中的腐蚀数据,出版了《腐蚀手册》和专著^[1,2]。各国环境有自己的特点,为了国家建设需要,国家科技部(原国家科委)和国家自然科学基金委员会长期支持常用材料在我国典型自然环境中的腐蚀数据积累和规律性研究。

“材料自然环境腐蚀”作为一个学科领域,从目前国家建设的需要来说,除了积累材料长期的环境腐蚀数据外,还要着重解决:自然环境腐蚀性的评价和从短期的加速腐蚀试验结果预测材料在自然环境中长期的腐蚀行为和使用寿命,因此必须深入进行各类材料在不同自然环境中腐蚀规律的研究;自然环境中主

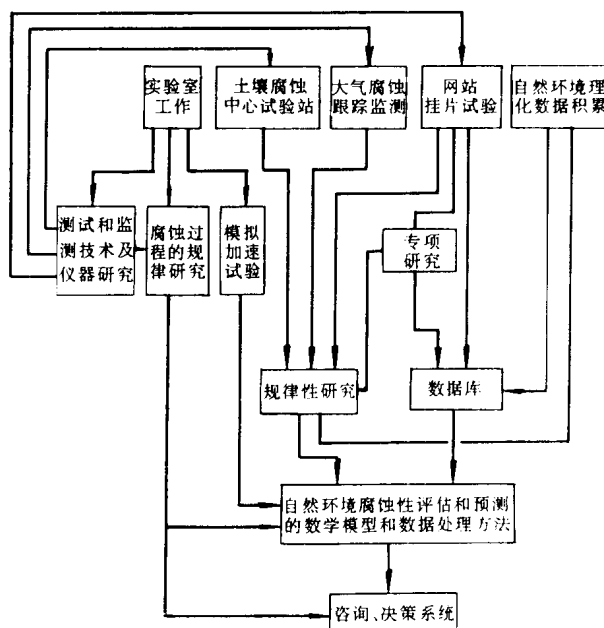


图 1 材料自然环境腐蚀试验研究总体思路

* 国家自然科学基金资助项目, 编号 59290900。

要因素对材料腐蚀的影响与作用机理的研究；实验室加速腐蚀试验与长期自然暴露试验相关关系的研究；以及材料-自然环境腐蚀系统数据处理方法和现场快速综合测试方法的研究。国外在这方面虽然做了一些工作，但由于材料自然环境腐蚀影响因素多，随机波动大，环境因素之间的交互作用相当复杂，尚未完全解决这些问题。我们在“六五”、“七五”工作的基础上，一方面，通过长周期的试验数据总结出各类材料在不同自然环境中腐蚀的规律性，另一方面，开展必要的加速试验与中心站的原位连续测试，并和实验室研究相结合，应用多变量统计方法、模糊技术、灰色动态分析等新技术，争取较好地解决上述环境腐蚀科学中的问题（总体思路见图1）推动与发展材料自然环境腐蚀科学^[3]，更好地为国家建设服务。

2 实 验

我国地域辽阔，有8个气候带、7类大气区、4个海域、40多种土壤，自然环境类型多，对材料腐蚀的差别很大。材料自然环境腐蚀的现场试验与验证试验主要在全国材料环境腐蚀试验网站进行，常用材料大气、海水、土壤腐蚀的挂片与埋片试验是按统一制订的试验规程和试验方法，在我国典型的大气、海域、土壤环境中参照国际标准建设起来的36个腐蚀试验站（图2）上进行。模拟自然环境加速腐蚀试验、材料成分、组织、锈层结构及力学性能测试、现场综合测试方法及仪器的研制开发等研究工作在实验室进行。各类环境腐蚀试验站均有环境因素的现场测试与分析装置，土壤腐蚀中心试验站均安装有埋地金属腐蚀电流与电位以及土壤盐分、水分、地温、电阻率、氧化还原电位、电位梯度瞬时变化的原位连续测试装置。

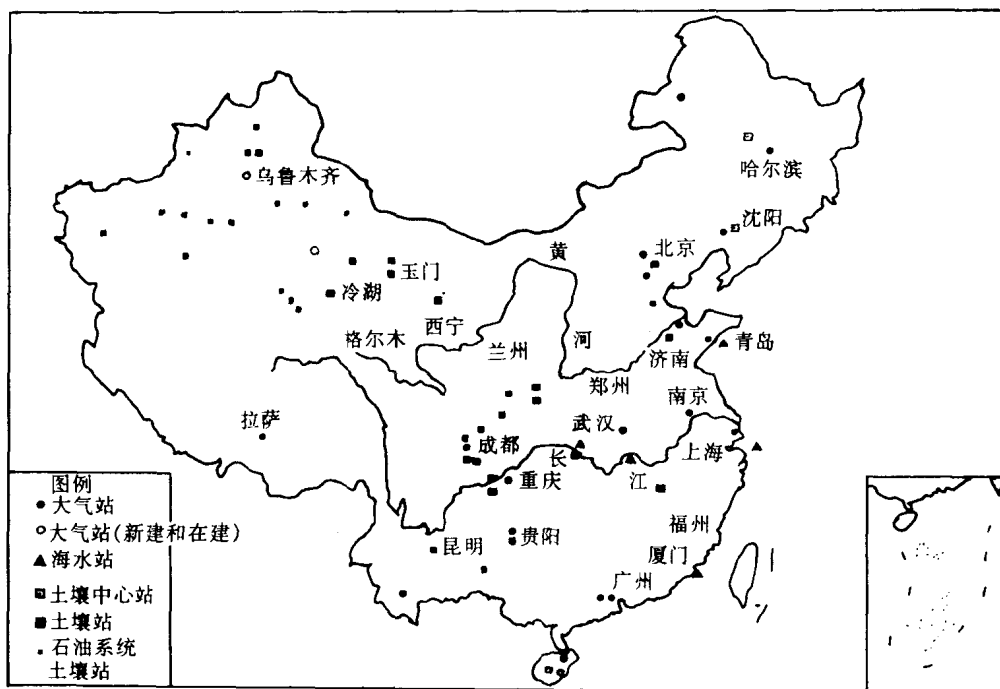


图2 全国大气、海水、土壤腐蚀试验站分布

3 结果与讨论

3.1 数据积累

“八五”期间积累常用材料自然环境腐蚀二次数据46000多个（见下表）

环 境	大 气	海 水	土 壤	合 计
二次数据,个	11140	9140	25740	46020

其中有常用材料大气、海水腐蚀 8~10 年的数据,中、碱性土壤腐蚀 33~35 年的数据。(包括 1993 年找到的三峡土壤腐蚀试验站埋地 33 年的材料土壤腐蚀数据),以及酸性土壤中取得的 1、3、5 年的腐蚀数据和有色金属土壤腐蚀数据,这些数据在我国都是首次获得,对国家建设具有重要意义。

积累材料自然环境腐蚀数据的主要目的:一是为了提供给国家建设部门使用,二是为了深化材料自然环境腐蚀基础研究提供第一手资料,因此,保证数据的质量是关键。项目学术领导小组历次会议都强调要保证数据的质量,在年度与中期的工作检查与评议中都列为首要内容,各课题组均采取措施,严格执行测试操作规程,定期校正计量仪器仪表,对下架试片采取统一处理以减少人为误差,并加强各个环节的数据核查工作,因此数据的质量是可靠的。

3.2 规律性研究

在积累数据的基础上加强对各类材料在不同自然环境中腐蚀规律的总结和研究,对扩大数据的应用,促进我国材料自然环境腐蚀科学的建立与发展具有重要意义。

“八五”期间总结出各种材料在不同类型的大气环境^[4]、在海水的全浸区、潮差区和飞溅区三种挂片位置^[5],以及在中、碱性土壤和酸性红壤土中的腐蚀规律^[6]。图 3 是不同材料在典型大气环境中的腐蚀规律,图 4 是 08AL 钢在不同大气环境中的腐蚀率。对于不同材料在不同自然环境条件下的耐蚀性,腐蚀破坏特征和发展规律有了比较全面的了解(见图 5~图 7)。各课题组都已写成研究报告,有的已在学术刊物上公开发表。但要指出下列几点是特别有意义的。

(1) 发现钢材在各大气站腐蚀率大小排序的第 1 年的次序与长期(4、8 年)试验后的次序有较大差别。这反映了钢材的大气腐蚀率与时间的关系式 $D=At^n$ 中的 A 值和 n 值的大小排序是不同的。因此,国际标准 ISO9223 的以 1 年的腐蚀数据评定大气腐蚀性的规定是不合理的^[7]。

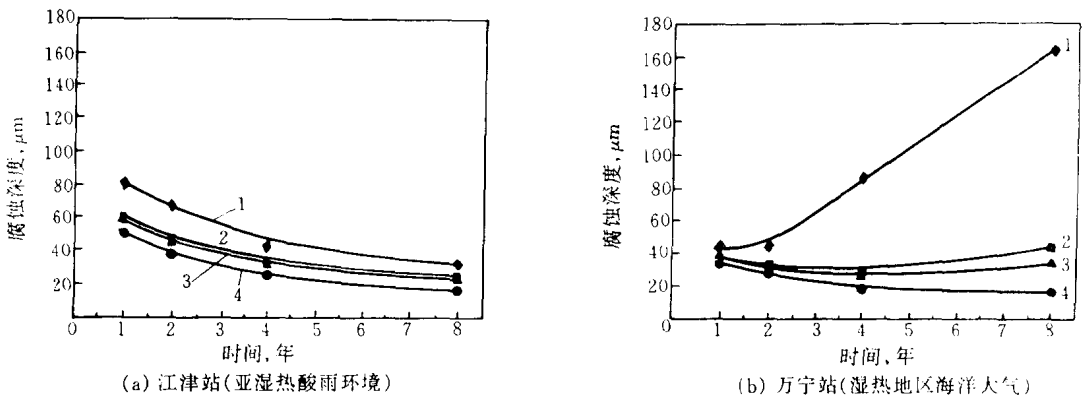


图 3 不同材料在典型大气环境中的腐蚀规律

1—碳钢; 2—耐候钢 B; 3—低含铜钢; 4—耐候钢 A

(2) 在海水腐蚀方面,我们的数据证实了文献中在巴拿马运河口腐蚀试验得到的含 Cr 低合金钢在全浸区 5 年内的耐蚀性比碳钢好,而 5 年以上则比碳钢差的这种优劣次序随时间逆转的现象;同时我们还在部分海域发现另一种随时间逆转的现象;4 年以内所有钢材在潮差

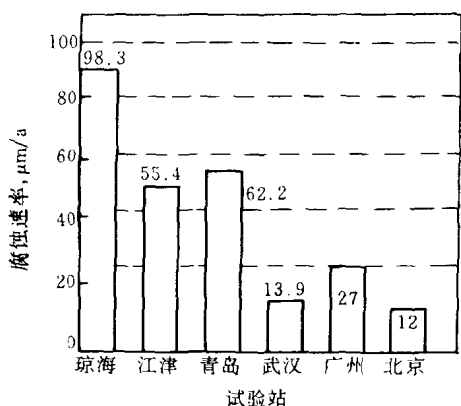


图4 08AL 钢在不同大气环境中的腐蚀率

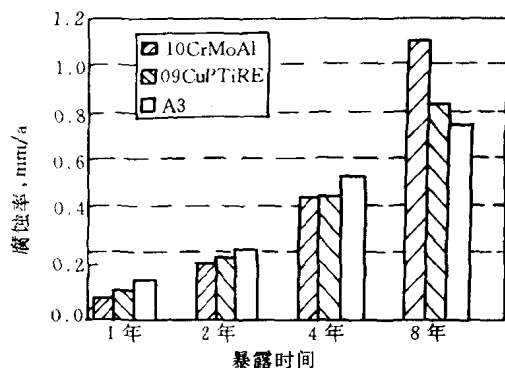


图5 含Cr 钢在海水中腐蚀率随时间的变化

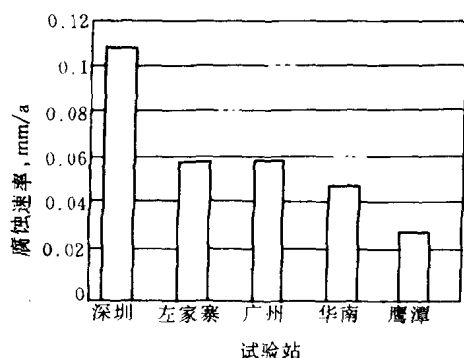


图6 碳钢在各酸性土壤站的腐蚀率

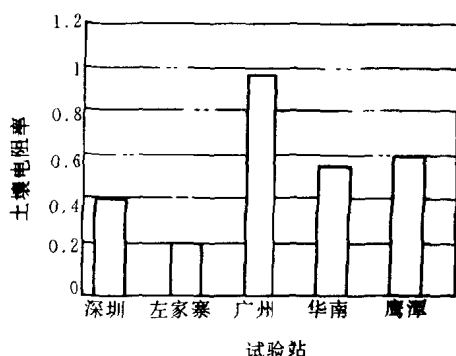


图7 各酸性土壤站的电阻率

区的腐蚀速度比全浸区大, 而4年以上则全浸区的腐蚀速度高于潮差区, 这种现象在文献中是没有报道过的^[8]。

(3) 金属在酸性土壤中的腐蚀规律与在中、碱性土壤中相比有很多不同之处, 例如, 有的酸性土壤尽管含盐量很低 ($<0.02\%$) 和电阻率很高 ($>300\Omega \cdot \text{m}$), 埋设的钢试样仍发生了严重腐蚀, 腐蚀率约为中性土壤中的5~10倍, 考虑到我国的具体情况, 酸性土壤中的腐蚀规律和机理是值得进一步研究的问题^[9]。

(4) 所有数据都证明石油沥青作为地下钢结构的保护层是有效的。

(5) 所有数据证明硅酸盐水泥不宜用于地下构筑物。

这些结果都是文献中未见到的, 而且对指导实践有重要意义。

3.3 模拟加速试验研究

模拟自然环境加速腐蚀试验研究的主要目的, 一是研究加速腐蚀试验结果与现场长期挂片试验结果的相关性, 探索通过短时间的加速腐蚀试验推测材料长期腐蚀行为的可能性; 二是通过实验室的加速试验, 弄清某些环境因素对材料腐蚀的影响及其作用规律; 三是研究发展现场监测的新方法与新技术, 在此基础上, 监测材料腐蚀速度与自然环境中某些因素的变化情况。研究其相关关系与规律, 为发展对自然环境腐蚀性的评价与分类分级方法提供依据。

“八五”取得的主要结果有: 研究建立了模拟海洋大气腐蚀的加速试验方法和模拟酸雨地区污染大气腐蚀的加速试验方法, 并求得相应的加速倍率公式^[10]。对于含泥沙的流动海水对铜合金的腐蚀进行了实验室模拟试验, 弄清了舟山站全浸区铜合金腐蚀速度高的原因, 还建

立了混凝土试件的加速试验方法。在土壤腐蚀中心试验站进行了钢管大试件横埋与竖埋的对比试验；模拟电缆护套受损和受力情况下的加速试验和混凝土大试件大气~土壤腐蚀试验。研制成功 ACM 大气腐蚀监测仪，在北京和海南地区的长期连续监测的结果表明，有可能发展成为一种评定大气腐蚀性的方法。国外材料海水腐蚀试验没有飞溅区的挂片，对飞溅区高度缺乏确切的判据，我国海水腐蚀试验中注意到了飞溅区的腐蚀问题，利用上述 ACM 仪进行监测，弄清了各海域试验站飞溅区高度的位置，以及典型钢种飞溅区腐蚀的一些规律^[1]。研制成对土壤多种理化性质的现场测试仪器和 CMB 智能型土壤腐蚀速度测量仪，配合土壤腐蚀中心试验站进行不同土壤组成的宏腐蚀电池、恒应变试件、不同阴阳极面积比的影响、强化土壤某些环境因素的加速腐蚀等多项试验。还利用现场监测仪进行土壤电阻率，电导及腐蚀速度随季节变化的试验研究工作。上述试验都取得了大量有意义的结果，研制成的仪器和方法都获得了实际应用。

3.4 材料自然环境腐蚀数据处理方法研究^[12~14]

材料自然环境腐蚀系统是由多种因素构成的复杂系统，而且存在许多不确定因素，对于这种系统的数据处理如运用传统的线性回归方法，很难反映实际情况，因此迫切需要研究和采用适合材料自然环境腐蚀系统实际的某些新的技术和新的方法，以便进行关于自然腐蚀性评价和材料自然环境腐蚀行为预测的研究。

我们研究了应用模糊数学、灰色系统理论、多变量统计分析中的主成分分析技术、各种聚类分析和模式识别技术，以及神经网络分析技术等手段来处理材料自然环境腐蚀系统数据问题，建立了多种数据处理方法，取得了不同程度的成功，有的在区域环境腐蚀性调查中应用。项目组就此问题还召开了专题的学术交流和研讨，有的工作已在国际著名的学术刊物上发表。目前我国在这方面的的工作领先于国外。

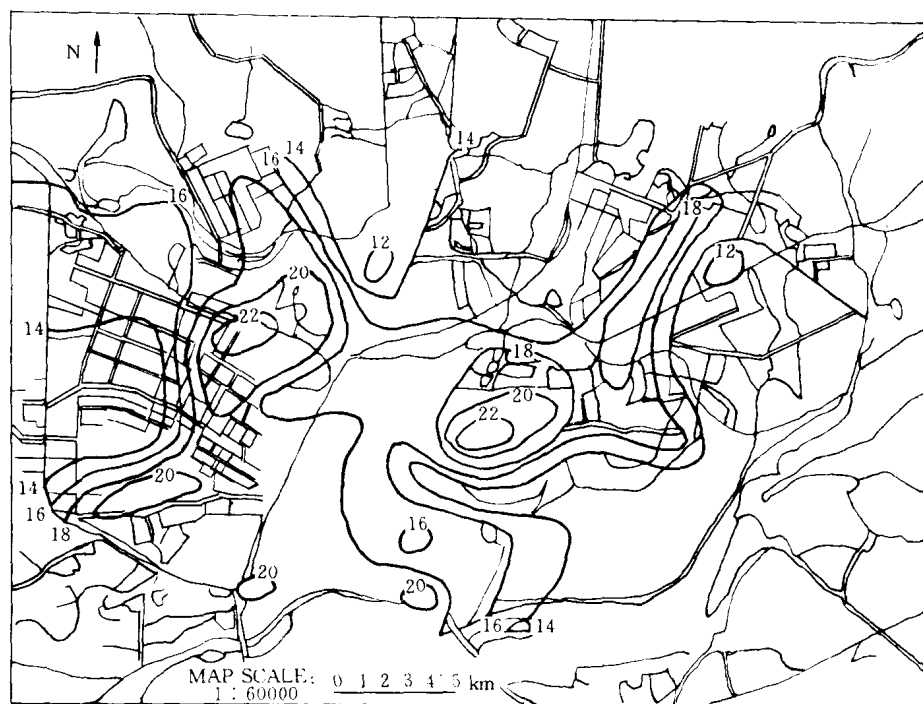


图8 沈阳市大气腐蚀图(材料:低碳钢;时间,2年,即1989年5月~1991年5月;
等腐蚀速率线:12,14,16,18,20,22 $\mu\text{m/a}$)

3.5 区域环境腐蚀性调查

通过区域环境的合理布点,采用典型金属材料试件在大气中进行挂片,或土壤中的埋片试验,同时测定环境介质中的主要腐蚀因素,按一定试验周期取得数据后,运用相关分析,主成分分析,模式识别及图形处理,网点加密,数据平滑等技术绘制出沈阳市大气腐蚀性分布图^[15](如图8)、辽宁省土壤腐蚀等级分布图、大庆和大港油田的土壤腐蚀性分布图^[16](如图9);另外还对四川和新疆的土壤腐蚀性进行了评价和分级探讨。类似的工作文献非常少见。这些结果的取得,对这些地区的工程建设、安全生产、节省投资等问题的决策提供了科学依据,所建立的方法也有推广应用价值。

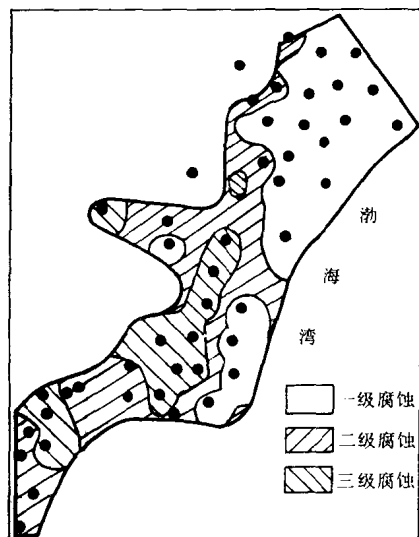


图9 大港油田(局部)土壤腐蚀性分级图

图^[15](如图8)、辽宁省土壤腐蚀等级分布图、大庆和大港油田的土壤腐蚀性分布图^[16](如图9);另外还对四川和新疆的土壤腐蚀性进行了评价和分级探讨。类似的工作文献非常少见。这些结果的取得,对这些地区的工程建设、安全生产、节省投资等问题的决策提供了科学依据,所建立的方法也有推广应用价值。

3.6 实验室研究

针对LY12铝合金在海南岛海洋性大气中发生严重剥蚀问题,空气中相对湿度、沉析盐粒的成分和 SO_2 含量对碳钢的大气腐蚀的影响问题,铝镁合金海水腐蚀试验中出现腐蚀异常现象问题,黄铜在海水中发生脱合金腐蚀问题,土壤介质含水量、含气量、含盐量和温度等因素对碳钢土壤腐蚀的影响问题等,开展了实验室研究。还在实验室中发展了测量薄水膜下腐蚀电化学过程的Kelvin探针技术;初步研制成两种监测金属材料在海水中的腐蚀行为与状态的电化学传感器、ACM大气腐蚀监测仪和

CMB智能型土壤腐蚀速度测量仪等测量技术和仪器。

3.7 材料自然环境腐蚀数据总库研制和专家系统探索

初步建成了我国材料自然环境腐蚀数据总库,对于钢铁材料大气腐蚀与防护知识库和大气腐蚀防护咨询决策系统进行了探索性研究,为今后进一步研究我国材料自然环境腐蚀与防护专家系统作准备。

4 结 束 语

我国材料自然环境腐蚀的试验研究工作,规模大、周期长、项目组和各课题组对已取得的材料腐蚀数据和试验研究成果,注意了及时的应用和推广。材料腐蚀数据已在国家重点工程建设、新材料研究开发、生产工艺的改进、防腐蚀标准与规范的制订等方面得到了直接的应用;研究发展的测试技术和加速试验方法,为工程建设、环境腐蚀性的勘测、评估和防护对策的制订提供服务;项目组研制成功的仪器和测试方法,也在有关科研领域和国家建设中进行了推广应用。材料大气、海水腐蚀第五周期试验仍在进行,试验中发现的一些新现象有待于进行系统深入的研究,我国材料自然环境腐蚀的基础研究的水平与国际先进水平之间的差距还比较大,今后应当结合环境腐蚀网站的试验工作进一步加强实验室的基础研究。为国家建设和学科发展作出更大的贡献。

参 考 文 献

- 1 王光雍等. 腐蚀科学与防护技术. 1989, 1 (2): 41
- 2 曹楚南, 王光雍. 全国环境腐蚀网站通讯. 1995, 174: 1

- 3 侯祥麟, 曹楚南. “材料自然环境腐蚀”重大项目“八五”研究工作总结 (内部资料). 1996
- 4 梁彩凤, 侯文泰. 腐蚀科学与防护技术. 1995, 7 (3): 183
- 5 青岛海洋腐蚀所课题组. 材料海水腐蚀数据积累及规律研究. 1996, “八五”研究报告汇编, 87
- 6 大庆油田设计院课题组. 钢铁材料土壤腐蚀数据积累及腐蚀与防护研究. 1996, “八五”研究报告汇编: 8
- 7 W. Hou., and C. Liang. Corrosion. 1999, 55 (1): 65
- 8 金蕾, 唐其环. 腐蚀科学防护技术. 1995, 7 (3): 214
- 9 朱相荣, 黄桂桥. 腐蚀科学与防护技术. 1995, 7 (3): 246
- 10 G. -L. song, C. -N. CaO., and H. -C. Lin. Corrosion. 1995, 51 (7): 491
- 11 李双林, 杨志勇等. 腐蚀科学与防护技术. 1995, 7 (3): 258
- 12 郭雅孤, 金名惠等. 腐蚀科学与防护技术. 1995, 7 (3): 195
- 13 陈鸿川, 于国才等. 腐蚀科学与防护技术. 1992, 4 (3): 195
- 14 杨建平, 狄峥等. 腐蚀科学与防护技术. 1995, 7 (3): 275

钢筋混凝土结构中钢筋的腐蚀与防护

魏宝明 储 炜 汪 鹰

(南京化工大学, 南京 210009)

摘 要 介绍钢筋腐蚀引起钢筋混凝土结构的破坏, 钢筋在混凝土中腐蚀的基本历程, 钢筋混凝土结构中钢筋腐蚀的研究方法, 作者的研究成果及未来的研究方向。

关键词 钢筋混凝土 钢筋腐蚀 腐蚀与防护

1 钢筋腐蚀引起混凝土结构的破坏

钢筋在混凝土中发生腐蚀是导致钢筋混凝土结构过早破坏的一个最主要的原因^[1~4]。按混凝土破坏原因的重要性递降顺序排列是: 钢筋腐蚀, 冻害, 侵蚀环境的物理化学作用。组成钢筋混凝土的水泥、沙石和水混合在一起凝固之后形成了一种多孔材料。在混凝土的微小孔隙里面, 含有混凝土孔溶液^[5~6], 其 pH 值可高达 12 以上。处于这种环境中的钢筋因发生钝化在表面上生成耐腐蚀的钝化膜。随着时间的推移或混凝土出现裂缝, 外界环境中的水、氧、二氧化碳和氯离子等介质渗入混凝土中, 引起钢筋周围孔溶液组成及性质的变化, 一旦破坏了钢筋表面的钝化膜, 将导致钢筋锈蚀。由于铁锈体积比铁本身大 2~4 倍, 产生的膨胀力高达 30MPa, 使得混凝土层沿着锈蚀的钢筋形成裂缝和剥落, 最终使钢筋混凝土结构丧失其应有的承载能力^[7]。

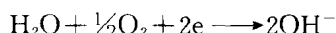
众所周知, 使用钢筋混凝土建成了无数的工业厂房、民用住宅、道路桥梁、海港码头和各种类型的水工大坝等等。大量出现的钢筋腐蚀促使混凝土结构提前失效与所造成的巨大经济损失, 引起了各国政府、工程界和科学家们的极大关注^[1,8~14]。例如美国在 1982 年正在损坏的 21.3 万座桥梁, 估计其维修费高达 411 亿美元, 而到 1986 年, 正在损坏的桥梁增至 24.4 万座, 相应维修费增至 514 亿美元; 在英国需要更换或重建的钢筋混凝土结构约占 36%; 对于我国已发现许多海港码头的混凝土梁、板使用不到 10 年已普遍出现顺筋锈胀开裂、剥落, 北京、天津的许多立交桥, 因冷天撒盐化冰雪也日益暴露出严重的钢筋腐蚀破坏, 不得不安排巨资修复。尽管世界各国多年来在拯救和防治钢筋混凝土结构过早失效方面做了大量的工

作,并取得了一定的效果,到目前为止,还没有对付引起钢筋腐蚀的好办法。这表明钢筋混凝土中钢筋的腐蚀与防护已成为一个世界性的难题。

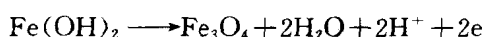
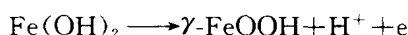
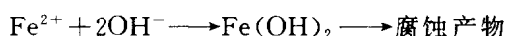
2 钢筋在混凝土中腐蚀的基本历程

对于混凝土中钢筋的腐蚀反应及其影响因素已作了广泛的研究^[3,4,12,15~19]。虽然在某些方面未取得完全一致的认识,但一般都认为,锈蚀是由于钢筋表面形成许多微电池、宏观电池而引起,主要是电化学过程,可用如下反应式描述。

在阴极进行 O_2 的还原反应



在阳极,铁失去电子变为铁离子进入溶液,并可进一步反应



影响钢筋在混凝土中腐蚀过程的因素较多,主要有以下几方面。

2.1 钢筋自身的影响^[12,20]

钢筋的不均匀性是由于其化学组成或晶体结构上的差异、受力程度不同、钝化膜的不连续或表面被污染有差别等等。这些不均匀性将导致存在电位差和形成腐蚀电池。

2.2 氯化物的影响

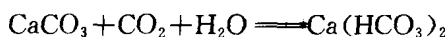
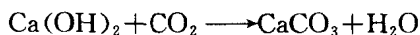
氯离子能加速钢筋腐蚀已在大量工程实践中得到证实^[3,21,22]。对于它的作用机理人们在认识上虽然尚有分歧,但大体上认为氯离子能破坏钢筋表面的钝化膜,使钢筋发生局部腐蚀。

并非混凝土中所有氯离子都会引起钢筋锈蚀,水化作用前,混凝土中的部分氯盐能与混凝土中的某些组分化合成难溶于水的水化氯化铝酸盐 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ 和 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 3H_2O$,在这种状态下的 Cl^- 不会对钢筋起作用,同时氯盐还可以被混凝土物理吸附。因此只有游离 Cl^- 才能对钢筋起锈蚀作用。

游离 Cl^- 主要通过扩散过程进入混凝土而到达钢筋表面^[23~27]。其扩散过程与周围介质中 Cl^- 浓度及混凝土的渗透性有关。

2.3 碳化的影响

碳化作用是指空气中的 CO_2 与混凝土中氢氧化钙的作用,其反应如下^[26]:



其破坏作用主要表现为:(1)可使 pH 值降到 8.3 左右^[27],钢筋因此从钝化状态进入活化状态;(2)导致混凝土粉化,使之失去对钢筋起保护层作用;(3)由于 pH 的降低,氯化铝酸盐不再稳定,释放 Cl^- ,并使游离 Cl^- 的浓度增大^[28]。

空气中的二氧化碳是透过混凝土中未完全充水的粗毛细孔道,以气相扩散到混凝土中部分充水的毛细孔中,再与其中的孔隙液所溶解的氢氧化钙进行中和反应。最适宜混凝土碳化的空气相对湿度是 50%~75%^[4]。影响碳化作用速度的主要因素是混凝土的密实性,即抗渗透性,它与混凝土的水灰比及单位水泥用量有关^[7]。

2.4 氧和水的影响

如前所述,氧参与钢筋腐蚀电化学过程的阴极反应,因而钢筋的腐蚀速度受到水中溶解