



材料腐蚀丛书

西沙海洋大气环境下典型材料 腐蚀/老化行为与机理

李晓刚 董超芳 肖葵 高瑾 著



科学出版社

材料腐蚀丛书

西沙海洋大气环境下典型材料 腐蚀/老化行为与机理

李晓刚 董超芳 肖 葵 高 瑾 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书介绍西沙海洋大气环境下,碳钢、耐候钢、不锈钢、铝及铝合金、铜及铜合金、镁合金、锌及锌铝涂层的腐蚀行为,以及塑料的老化规律。全书共 16 章,主要内容包括上述材料在严酷高湿热西沙大气中的腐蚀类型、腐蚀机理、老化特征和影响因素。本书包含作者所在研究团队在材料腐蚀和老化方面近年来所取得的研究成果、大量数据以及模拟加速试验方法与分析结果。

本书可供黑色金属、有色金属或高分子材料生产、工程结构设计和腐蚀研究的科研人员阅读,也可作为从事材料腐蚀与防护研究的研究生参考书。

图书在版编目(CIP)数据

西沙海洋大气环境下典型材料腐蚀/老化行为与机理/李晓刚等著. —北京:科学出版社,2014
(材料腐蚀丛书)

ISBN 978-7-03-041181-3

I. ①西… II. ①李… III. ①金属材料-腐蚀-研究-西沙群岛

IV. ①TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 202137 号

责任编辑:牛宇锋 唐保军 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:肖 兴 / 封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 9 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 9 月第一次印刷 印张:19

字数:363 000

定价:118.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料腐蚀丛书》编委会

顾 问：曹楚南 侯保荣

主 编：李晓刚

编 委：(按姓氏汉语拼音字母顺序排列)

董超芳 郭兴蓬 韩 冰 何业东

李双林 林昌健 齐慧滨 乔利杰

王福会 张鉴清 张伦武 张三平

郑玉贵 左 禹

《材料腐蚀丛书》序

材料是人类社会可接受的、能经济地制造有用器件(或物品)的物质。腐蚀是材料受环境介质的化学作用(包括电化学作用)而破坏的现象。腐蚀不仅在金属材料中发生,也存在于陶瓷、高分子材料、复合材料、功能材料等各种材料中。腐蚀是“静悄悄”地发生在所有的服役材料中的一种不可避免的过程,因此,认识材料腐蚀过程的基本规律和机理非常重要。

材料腐蚀学是一门认识材料腐蚀过程的基本规律和机理的学科,其理论研究与材料科学、化学、电化学、物理学、表面科学、力学、生物学、环境科学和医学等学科密切相关;其研究手段包括各种现代电化学测试分析设备、先进的材料微观分析设备、现代物理学的物相表征技术和先进的环境因素测量装备等;其防护技术应用范围涉及各种工业领域,以及大气、土壤、水环境甚至太空环境等自然环境。

对材料腐蚀过程的机理和规律的探索是材料腐蚀学科的灵魂。多学科理论的交叉,即材料科学、化学、电化学、物理学、表面科学和环境科学等学科的进一步发展及渗透促进了材料腐蚀学科基础理论的发展。其另外一个特点是理论研究与工程实际应用的结合,工程实际应用的需求是其理论研究发展的最大推动力。

由统计与调查结果发现,各工业发达国家的材料腐蚀年损失是国民经济总产值的2%~4%,我国2000年的材料腐蚀损失是5000亿元人民币。利用材料的环境腐蚀数据和腐蚀规律与机理的研究成果,在设计中指导材料的科学使用,并采取相应的防护措施,有利于节约材料、节省能源消耗。若减少腐蚀经济损失的25%~30%,可对我国产生每年约1000亿元人民币的效益。同时,避免和减少腐蚀事故的发生,可延长设备与构件的使用寿命,有很好的社会效益和经济效益。特别是近20年来我国冶金、化工、能源、交通、造纸等工业的发展,带来了对外部环境的污染,不仅导致生态环境的破坏,还使材料的腐蚀速率迅速增加,设备、构件、建筑物等的使用寿命大大缩短,我国局部地区雨水pH已降低到3.2,导致普碳钢的腐蚀速率增大5~10倍,混凝土建筑物的腐蚀破坏也大大加速。只有充分认识材料在不同污染自然环境中的腐蚀规律,才能为国家制定材料保护政策和环境污染控制标准提供依据和对策。

因此,发展材料腐蚀与防护学科是国家经济建设和国防建设、科技进步和经济与社会可持续发展的迫切需要。持续深入开展本学科的基础性研究工作,有利于提高我国的材料与基础设施的整体水平,促进我国材料腐蚀基础理论体系和防护技术工程体系的形成与发展,对国家建设、科技进步、技术创新,以及学科的进一步

发展具有重要意义。

1949年后,我国的材料腐蚀理论研究和防护技术受到高度重视并迅速发展。随着经济的高速增长和工业体系的日渐完备,目前,我国有关腐蚀学科理论和各种防护技术的研究成果不但完全可以解决自身出现的各种材料腐蚀的问题,而且已经成为世界上该学科的重要组成部分,焕发出朝气蓬勃的活力。我国正逐渐由材料腐蚀研究与防护技术大国向材料腐蚀研究与防护技术强国转变。

值此科学出版社推出《材料腐蚀丛书》之际,本人很高兴以此序抒发感想并表示祝愿与感谢之意:祝愿这套丛书能充分反映我国在材料腐蚀学科基础性研究成果方面的进展与水平;感谢我国材料腐蚀学科研究者的辛勤劳动;感谢科学出版社对材料腐蚀学科的支持。相信随着我国经济水平的日益提高,我国材料腐蚀理论研究和防护技术的发展一定会再上一个新台阶!

曹楚南

中国科学院院士、浙江大学教授

2009年8月28日

前 言

金属大气腐蚀是指金属在大气环境服役过程中,发生化学或电化学反应而失效的过程。相比于其他类型的环境腐蚀,大气腐蚀是一种更加普遍的现象,无论在室内或室外都会发生。大部分金属及其制品是在大气环境下存放和使用的,因此,因大气腐蚀而损失的金属约占材料总腐蚀量的一半以上。

在大气环境中,海洋大气腐蚀是海洋资源开发和海上交通运输基础设施建设所必须面临和解决的问题。目前,普遍采用在典型海洋大气环境中建立腐蚀试验站进行暴露试验。自然环境下的暴露试验是研究海洋大气腐蚀最有效的试验方法,通过海洋大气暴露试验可以掌握不同材料在不同海洋大气环境中的耐蚀性及腐蚀机理,为工程防腐设计和在典型恶劣环境下使用钢铁材料提供合理可靠的设计依据。海洋大气暴露试验能真实地反映出材料在典型气候环境地区的耐蚀性,数据准确可靠。我国地理环境复杂多样,针对不同地域的大气环境特点,广泛开展材料大气腐蚀试验与研究非常有必要。自然环境下材料腐蚀破坏是一个长期、持续的过程,故试验周期较长、速度慢,耗费大量的人力与物力,而且试验区域性很强。对于耐蚀材料或保护层,往往需要数年甚至更长时间的试验才能得到较为可靠的试验数据,难以满足研究和生产的迫切需要,不利于新材料的快速应用。

当前新材料发展迅速,生产和使用部门迫切地希望对新材料的耐蚀性能及其使用寿命作出较快的评价和预估。为克服海洋大气暴露试验的缺点,缩短试验周期,需要制订海洋大气环境模拟加速试验方法和评价技术,从短期的加速腐蚀试验结果预测材料在海洋大气环境长期的腐蚀行为和使用寿命。该技术是工业技术发展的需要,也是自然环境试验技术的重要发展方向。探索合适的人工加速试验方法,开展材料室内人工加速试验与自然环境下大气暴露老化试验相关性的研究工作,不仅对于合理选用材料,制订防止大气腐蚀的有效措施,减少腐蚀造成的经济损失有广泛的实用价值,而且对研究预测材料大气腐蚀寿命有更重要的理论意义。

我国在“十二五”及今后更长的一段时期,将进行更为广泛的南海海洋资源开发和海上交通运输基础设施建设,涉及港口码头、采油平台、跨海大桥、大型船舶等广阔的海洋工程设施领域,海洋大气腐蚀严重威胁着这些海洋工程设施的安全。西沙群岛地处我国南海中部,是我国典型的高温、高湿、高盐雾、长日照地区,具有广泛的代表性。我国南海的气候环境对材料造成的破坏高于其他海洋地区,但目前还缺乏基本而系统的定量数据。因此研究金属材料在西沙严酷海洋大气环境及室内加速腐蚀环境下的腐蚀行为并建立腐蚀预测模型,对评价金属材料抗严酷海

洋大气环境的适应性、可靠性及寿命预测具有非常重要的意义。

本书涉及的工作是在前期金属大气腐蚀初期规律研究的基础上(参见《金属大气腐蚀初期行为与机理》),针对我国南海环境下材料腐蚀研究的迫切需求,在西沙大气环境下研究了常用金属材料、金属涂层及高分子材料在海洋大气环境中不同周期(最长4年)下的腐蚀/老化行为与机理,并通过室内加速试验预测其腐蚀速率,对评价材料在海洋大气环境下的耐蚀性、海洋工程设计选材及腐蚀控制都具有非常重要的意义。

本书研究 Q235 碳钢等 5 种黑色金属、纯铝等 11 种有色金属、锌铝等 2 种喷涂层及 PS 等 6 种塑料在西沙大气暴露试验后的腐蚀规律和老化行为,以及碳钢、耐候钢和锌铝喷涂层室内模拟加速试验中的腐蚀行为,分析大气暴露试验与室内模拟加速试验的相关性,建立基于室内加速试验的西沙海洋大气环境腐蚀寿命预测模型。

以上系列研究工作是在国家科技基础条件平台建设项目(No. 2005DKA10400)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(No. 2014CB643300)、国家科技基础性工作专项(No. 2012FY113000)和国家自然科学基金重点项目(No. 51131005)的资助下完成的,在此一并表示感谢!感谢为我国材料在西沙大气环境腐蚀研究作过和正在继续作出各种贡献的单位和同志,特别感谢师昌绪院士、王光雍教授和徐金堃教授对本书研究工作的指导和支持,感谢信息产业部电子第五研究所胡湘洪、廖国栋、纪春阳等同志对本书工作的支持。

国家科技基础条件平台中心戴国强主任、吕先志副主任、苏靖副主任、袁伟处长、卢凡处长以及赫运涛、黄珍东、王正、王瑞丹、张鹏、石蕾、陈志辉、褚文博等同志对“国家材料环境腐蚀平台”的各项工作均给予了大力支持与帮助,对现场试验工作起到了重要的推动作用。

参加以上研究工作的有李晓刚教授、董超芳教授、肖葵副教授、高瑾研究员、杜翠薇教授、程学群副教授、吴俊升副教授、刘智勇副教授、卢琳讲师、崔中雨博士、骆鸿博士、吴军硕士、刘安强博士、宋东东博士、郝献超博士、李涛博士、李朴华硕士等。

由于受工作和认识的局限,本书难免存在一些不妥之处,敬请读者赐教与指正。

谨以此书献给坚守南海岛礁的将士们,他们在严酷的环境中,如磐石屹立,守防海疆,为我们的系统试验奠定了基础。

目 录

《材料腐蚀丛书》序

前言

第 1 章 金属大气腐蚀环境及其分级分类	1
1.1 金属大气腐蚀的环境特征与概念	1
1.2 大气腐蚀的环境模型研究	4
1.2.1 稳态薄液膜下大气腐蚀的理论模型	4
1.2.2 非稳态薄液膜下的大气腐蚀——液滴覆盖下的腐蚀研究	5
1.2.3 大气腐蚀机理研究中涉及的基本学科问题	8
1.3 大气腐蚀的主要环境影响因素	9
1.4 大气腐蚀环境的分级分类	11
1.4.1 按金属标准试样腐蚀速率进行分类	11
1.4.2 按照污染物浓度和润湿时间进行环境分类	12
1.5 海洋大气腐蚀特点	14
参考文献	16
第 2 章 西沙海洋大气试验站的气候特征与腐蚀研究方法	20
2.1 西沙群岛及永兴岛简介	20
2.2 西沙大气试验站气候环境条件与特征	21
2.3 西沙大气腐蚀研究方法	28
2.3.1 试验材料	28
2.3.2 金属材料西沙大气暴露试验	30
2.3.3 室内加速试验环境谱设计	31
参考文献	35
第 3 章 西沙海洋大气中碳钢的腐蚀行为与机理	36
3.1 西沙大气中 Q235 碳钢的腐蚀动力学	36
3.2 西沙大气中 Q235 碳钢的腐蚀形貌	39
3.3 西沙大气中 Q235 碳钢的腐蚀产物	43
3.4 暴露后 Q235 碳钢的电化学行为	46
3.5 碳钢在西沙海洋大气环境下的腐蚀机理	49
3.6 小结	50
参考文献	51

第 4 章 西沙海洋大气中耐候钢的腐蚀行为与机理	52
4.1 西沙海洋大气中 Q450 耐候钢的腐蚀行为与机理	52
4.1.1 西沙大气中 Q450 耐候钢的腐蚀动力学	52
4.1.2 西沙大气中 Q450 耐候钢的腐蚀形貌	54
4.1.3 西沙大气中 Q450 耐候钢的腐蚀产物	55
4.1.4 暴露后 Q450 耐候钢的电化学行为	61
4.2 西沙海洋大气中 B480 耐候钢的腐蚀行为与机理	63
4.2.1 西沙大气中 B480 耐候钢的腐蚀动力学	63
4.2.2 西沙大气中 B480 耐候钢的腐蚀形貌	64
4.2.3 暴露后 B480 耐候钢的电化学行为	69
4.3 耐候钢在西沙海洋大气环境下的腐蚀机理	71
4.4 小结	72
参考文献	72
第 5 章 西沙海洋大气中不锈钢的腐蚀行为与机理	74
5.1 西沙海洋大气中 304 不锈钢的腐蚀行为与机理	74
5.1.1 西沙大气中 304 不锈钢的腐蚀动力学	74
5.1.2 西沙大气中 304 不锈钢的腐蚀形貌	75
5.1.3 西沙大气中 304 不锈钢的腐蚀产物	84
5.1.4 暴露后 304 不锈钢的电化学行为	86
5.2 西沙海洋大气中 316 不锈钢的腐蚀行为与机理	89
5.2.1 西沙大气中 316 不锈钢的腐蚀动力学	89
5.2.2 西沙大气中 316 不锈钢的腐蚀形貌	90
5.2.3 西沙大气中 316 不锈钢的腐蚀产物	99
5.2.4 暴露后 316 不锈钢的电化学行为	101
5.3 不锈钢在西沙海洋大气环境下的腐蚀机理	104
5.4 小结	108
参考文献	109
第 6 章 西沙海洋大气环境中纯铝、防锈铝及锻铝的腐蚀行为与机理	111
6.1 西沙海洋大气环境中纯铝、防锈铝及锻铝的腐蚀动力学	111
6.2 西沙海洋大气中纯铝、防锈铝及锻铝的腐蚀形貌	113
6.3 西沙海洋大气中纯铝、防锈铝及锻铝的腐蚀产物	117
6.4 铝及铝合金在西沙海洋大气环境下的点蚀机理	120
6.4.1 环境因素对三种铝及铝合金在西沙海洋大气环境下腐蚀行为的影响	120
6.4.2 铝及铝合金在海洋大气环境下的腐蚀过程	122
6.4.3 纯铝、防锈铝、锻铝在海洋大气环境下的腐蚀行为差异	123

6.5 小结	123
参考文献	124
第7章 2A12和7A04高强铝合金在西沙海洋大气环境下的腐蚀行为与机理	126
7.1 西沙大气中2A12、7A04铝合金的腐蚀动力学	126
7.2 西沙大气中2A12、7A04铝合金的腐蚀产物	128
7.3 西沙大气中2A12、7A04铝合金的腐蚀产物	131
7.4 暴露后2A12和7A04铝合金的电化学行为	136
7.4.1 2A12锈层的电化学阻抗谱	136
7.4.2 7A04锈层的电化学阻抗谱	139
7.5 分析与讨论	141
7.5.1 腐蚀动力学分析	141
7.5.2 铝合金在海洋大气环境下的晶间腐蚀过程	141
7.6 小结	142
参考文献	142
第8章 西沙海洋大气环境中2B06铝合金的腐蚀行为与机理	144
8.1 西沙大气中2B06铝合金的腐蚀动力学	144
8.2 西沙大气中2B06铝合金的腐蚀形貌	145
8.3 西沙大气中2B06铝合金的腐蚀产物	147
8.4 铝合金在西沙海洋大气环境下的剥蚀机理	148
8.5 小结	148
参考文献	149
第9章 西沙海洋大气环境中紫铜和黄铜的腐蚀行为与机理	151
9.1 西沙大气中紫铜和黄铜的腐蚀动力学	151
9.2 西沙大气中紫铜和黄铜的腐蚀形貌	151
9.3 西沙大气中紫铜和黄铜的腐蚀产物	154
9.4 暴露后紫铜和黄铜的电化学行为	158
9.4.1 紫铜锈层的腐蚀电化学行为	158
9.4.2 黄铜锈层腐蚀电化学行为	159
9.5 紫铜和黄铜在西沙海洋环境下的腐蚀机理分析	161
9.5.1 紫铜海洋大气腐蚀机理	161
9.5.2 黄铜海洋大气腐蚀机理	161
9.6 小结	162
参考文献	162

第 10 章 西沙海洋大气环境中青铜和铍铜的腐蚀行为与机理	164
10.1 西沙大气中青铜和铍铜的腐蚀动力学	164
10.2 宏观腐蚀形貌	165
10.3 西沙大气中青铜和铍铜的腐蚀产物	168
10.4 暴露后青铜和铍铜的电化学行为	171
10.4.1 青铜锈层的腐蚀电化学行为	171
10.4.2 铍铜锈层的腐蚀电化学行为	172
10.5 青铜和铍铜在西沙海洋大气环境下的腐蚀机理	174
10.5.1 腐蚀动力学分析	174
10.5.2 青铜和铍铜在海洋大气环境下的腐蚀过程	175
10.6 小结	175
参考文献	175
第 11 章 西沙海洋大气环境中 AZ31 镁合金的腐蚀行为与机理	177
11.1 西沙大气中 AZ31 镁合金的腐蚀动力学	178
11.2 西沙大气中 AZ31 镁合金的腐蚀形貌	179
11.3 西沙大气中 AZ31 镁合金的腐蚀产物	181
11.4 暴露后 AZ31 镁合金的电化学行为	185
11.5 镁合金在西沙海洋大气环境下的腐蚀机理	188
11.5.1 环境因素对镁合金腐蚀行为的影响	188
11.5.2 镁合金在海洋大气环境下腐蚀产物的形成过程	188
11.5.3 镁合金 EIS 分析	189
11.6 小结	190
参考文献	191
第 12 章 西沙海洋大气环境中锌及锌铝喷涂层的腐蚀行为与机理	193
12.1 西沙大气中锌及锌铝喷涂层的腐蚀动力学	193
12.2 西沙大气中锌及锌铝喷涂层的腐蚀形貌	195
12.3 西沙大气中锌及锌铝喷涂层的腐蚀产物	198
12.4 暴露后锌及锌铝喷涂层的电化学行为	202
12.4.1 锌及锌铝喷涂层锈层的极化曲线	202
12.4.2 锌及锌铝喷涂层锈层的电化学阻抗谱	204
12.5 锌及锌铝喷涂层在西沙海洋大气环境下的腐蚀机理	207
12.6 小结	209
参考文献	210
第 13 章 西沙海洋大气环境中通用塑料的老化行为	212
13.1 通用塑料的自然环境老化试验方法与老化性能表征方法	212

13.1.1	塑料的自然气候环境老化试验	212
13.1.2	主成分分析法在塑料耐老化性能评价的应用	213
13.2	通用塑料西沙暴露老化后的表观行为	214
13.2.1	宏观形貌	214
13.2.2	微观形貌分析	219
13.2.3	色差与黄色指数分析	220
13.2.4	光泽度变化分析	221
13.3	通用塑料西沙暴露老化后的力学性能	222
13.3.1	硬度	222
13.3.2	拉伸性能	222
13.3.3	弯曲性能	224
13.3.4	简支梁冲击性能	224
13.4	通用塑料西沙暴露老化后的红外谱图分析	225
13.4.1	PS 红外谱图分析	225
13.4.2	MDPE 红外谱图分析	226
13.4.3	PP 红外谱图分析	227
13.4.4	PVC 红外谱图分析	227
13.5	通用塑料耐老化性能综合指标分析	228
13.5.1	通用塑料老化性能的主成分分析	228
13.5.2	通用塑料老化性能综合指标分析讨论	232
13.6	小结	232
	参考文献	233
第 14 章	西沙海洋大气环境中工程塑料的老化行为	235
14.1	工程塑料西沙暴露老化后的表观行为	235
14.1.1	宏观形貌	235
14.1.2	微观形貌分析	236
14.1.3	色差与黄色指数分析	238
14.1.4	光泽度分析	239
14.2	工程塑料西沙暴露老化后的力学性能	240
14.2.1	硬度	240
14.2.2	拉伸性能	241
14.2.3	弯曲性能	241
14.2.4	简支梁冲击性能	242
14.3	工程塑料西沙暴露老化后的红外谱图分析	243
14.3.1	ABS 红外谱图分析	243

14.3.2 PA66 红外谱图分析	244
14.4 工程塑料的耐老化性能综合指标分析	244
14.4.1 工程塑料老化性能的主成分分析	244
14.4.2 工程塑料老化性能综合指标分析	247
14.5 小结	248
参考文献	248
第 15 章 基于西沙严酷海洋大气环境的室内加速腐蚀试验研究	249
15.1 碳钢和耐候钢的室内加速试验	250
15.1.1 碳钢和耐候钢室内加速试验的腐蚀动力学	250
15.1.2 碳钢和耐候钢室内加速试验的腐蚀形貌	251
15.1.3 碳钢和耐候钢室内加速试验的腐蚀产物分析	253
15.1.4 碳钢和耐候钢在西沙模拟溶液中的腐蚀电化学行为	254
15.2 锌及锌铝喷涂层的室内加速试验	258
15.2.1 锌及锌铝喷涂层室内加速试验的腐蚀动力学	258
15.2.2 锌及锌铝喷涂层室内加速试验的腐蚀形貌	259
15.2.3 锌及锌铝喷涂层室内加速试验的腐蚀产物分析	261
15.2.4 锌及锌铝喷涂层在西沙模拟溶液中的腐蚀电化学行为	262
15.3 小结	267
参考文献	267
第 16 章 基于加速试验的西沙海洋大气腐蚀寿命预测模型	269
16.1 室内外试验相关性的定性分析	269
16.1.1 腐蚀动力学比较	269
16.1.2 腐蚀形貌比较	270
16.1.3 腐蚀产物对比分析	275
16.1.4 电化学特征参数对比分析	276
16.2 室内外腐蚀动力学的灰色分析	277
16.2.1 灰色关联法原理	277
16.2.2 灰色关联度计算过程及结果	279
16.3 加速环境谱试验预测模型的建立	281
16.3.1 灰色预测模型的建模步骤	281
16.3.2 建立 GM(1,1) 预测模型及误差检验	283
16.3.3 室外腐蚀预测及验证	286
16.4 小结	287
参考文献	287

第 1 章 金属大气腐蚀环境及其分级分类

大气腐蚀是人类最早发现的环境腐蚀类型,大气环境腐蚀研究已有近百年的历史^[1]。20 世纪 20 年代,英国的 Vernon 首创了对大气环境腐蚀系统性的科学试验流程:将金属试样表面清洁干净后放入一定浓度的气体中(如 SO_2 、 CO_2)或者室外自然环境中暴露,最后测定腐蚀速率并标定主要腐蚀产物。Vernon 设计的这个试验流程直到现在依然被广泛使用,但是观测和测量仪器则有了本质性的提高。正是由于 Vernon 进行的试验,腐蚀学科才真正地由所谓的“艺术”领域转化到科学领域^[2]。70 年代,Evans 和 Taylor 将电化学测量方法引入到大气腐蚀的研究中,通过电化学极化曲线对腐蚀试样的电化学性质进行了描述^[3]。随后 Rosenfeld 和 Barton 等通过电化学等方法也对大气腐蚀进行了深入研究,对大气环境腐蚀研究作出了重要的贡献^[4]。90 年代后期,Graedel 将环境气象学研究方法引入到大气腐蚀领域,提出了大气腐蚀的 GILDES 六体系模型^[5]。近年来,Leygraf 等使用石英晶体微天平并结合 X 射线光电子能谱(XPS)分析方法,研究了电镀 Ni、Sn 在薄液膜下的大气腐蚀动力学,开发了基于石英晶体微天平技术的传感器测量体系,使原来无法在短期内进行的大气腐蚀在线监测变为现实。

随着腐蚀研究和观测仪器的进一步发展,近 10 年来,许多国家和地区的学者对大气腐蚀初期的微液滴和非稳态薄液膜现象进行了深入的研究,其中包括原子力探针(AFM)、扫描开尔文探针(SKPF)、交流阻抗(EIS)对微液滴在大气腐蚀初期行为观测。这些新的观测仪器和手段的发展,将使大气环境腐蚀的研究向“原位”和“原子尺度”的方向发展。

1.1 金属大气腐蚀的环境特征与概念

地球表面上自然状态的空气称为大气。大气是组成复杂的混合物,从全球范围看,它的主要成分几乎是不变的,如表 1.1 所示。但其中的水蒸气含量是随着地域、季节、时间等条件而变化的。参与金属大气腐蚀过程的主要组分是氧和水蒸气,二氧化碳虽参与锌、铁等某些金属的腐蚀过程,形成碳酸盐腐蚀产物,但它的作用是次要的。

表 1.1 大气的基本组成

组成	密度/(g/m ³)	含量(质量分数)/%
空气	1172	100
氮	879	75
氧	269	23
氩	15	1.26
水蒸气	8	0.70
二氧化碳	0.5	0.04

注:温度 10℃, 1atm(1atm=1.01325×10⁵Pa)。

按金属表面的潮湿程度,即电解液膜层的存在与否和状态,通常把大气腐蚀分成三类:

(1) 干大气腐蚀。在空气非常干燥的条件下,金属表面不存在液膜层时的腐蚀称为干大气腐蚀。这类腐蚀发生在生成氧化物反应自由能为负的金属表面,其特点是在金属表面形成极薄的不可见氧化膜,如铁的氧化膜厚度约为 30Å。

(2) 潮大气腐蚀。当相对湿度足够高,金属表面存在肉眼看不见的薄液膜层时,所发生的腐蚀称为潮大气腐蚀,如铁在没有雨雪淋到时的生锈。

(3) 湿大气腐蚀。当空气湿度接近 100%,以及当水分以雨、雪、泡沫等形式落在金属表面上时,金属表面便存在着肉眼可见的凝结水膜层,此时所发生的腐蚀称为湿大气腐蚀。

随着地区条件的不同,大气有不同的特征。例如,海洋大气中随着离海岸线距离的不同,就有不同的含盐量;工业大气中则含有 SO₂、H₂S、NH₃ 和 NO₂ 等杂质及各种悬浮颗粒和灰尘;而农村地区的大气都比较洁净。大气气体或大气悬浮物中总共包含有 2000 多种化学物质,同时光化学作为一个重要的催化手段,在大气环境中每个时刻有无数个化学反应在发生。不过对于大气腐蚀来说,并不是所有的反应都参与金属的大气腐蚀过程,一般来说只有有限的几种大气气体成分对金属的大气腐蚀有直接影响。同时并不是大气的敏感组分对所有的金属都具有腐蚀性,只有部分敏感组分对部分金属具有特定的腐蚀性。根据几十年的试验研究,表 1.2 列出了部分金属对大气中特定成分的敏感性,表 1.2 中的“高”、“中”、“低”只是对大气腐蚀速率的定性表示,并不代表具体的腐蚀速率的高低。

表 1.2 部分金属对大气中特定成分的腐蚀敏感性^[2]

大气中特定成分	部分金属								
	Ag	Al	黄铜	青铜	Cu	Fe	Ni	Zn	钢
CO ₂ /CO ₃ ²⁻	低			低		中	低	中	中
NH ₃ /NH ₄ ⁺	中	低	低	低	中	低	低	低	低
NO ₂ /NO ₃ ⁻	无	低	中	中	中	中	中	中	中
H ₂ S	高	低	中	中	高	低	低	低	低
SO ₂ /SO ₄ ²⁻	低	中	高	高	高	高	高	高	高
HCl/Cl ⁻	中	高	中	中	中	高	中	中	高
RCOOH/COOH ⁻	低	低	中	中	中	中	中	中	中
O ₃	中	无	中	中	中	中	中	中	中

我国幅员辽阔,一年四季各地区气候特征各有不同,气候区可分为:寒温带、中温带、暖温带、亚热带、热带和高原气候带等区域。如果按大气中有害杂质组分的不同,又可分为农村大气、海洋大气、城郊大气、工业大气等。根据以上特征,建立了15个能够反映我国典型大气环境的材料大气腐蚀试验站,其地理位置与气候特征见表1.3,在以上试验站中积累各种材料的大气腐蚀数据,并进行其规律与机理的研究。

表 1.3 我国国家级大气腐蚀试验站的地理位置与气候特征

序号	试验站名	东经,北纬	大气环境
1	武汉站	114°04',30°36'	亚热带湿润城市大气
2	广州站	113°13',23°23'	亚热带湿润城市大气
3	琼海站	110°28',19°14'	热带湿润大气
4	北京站	116°16',39°59'	温带亚湿润半乡村大气
5	青岛站	120°25',36°03'	温带湿润海洋大气
6	沈阳站	123°26',41°46'	温带亚湿润城市大气
7	江津站	106°15',29°19'	亚热带湿润酸雨大气
8	万宁站	110°05',18°58'	热带湿润海洋大气
9	敦煌站	94°41',40°09'	温带干旱沙漠大气
10	拉萨站	91°08',29°40'	高原亚干旱大气
11	漠河站	122°23',53°01'	寒带寒冷型森林大气
12	西双版纳站	100°40',21°35'	热带湿润雨林大气
13	库尔勒站	86°13',41°24'	温带干旱盐渍沙漠大气
14	吐鲁番站	89°19',42°91'	温带荒漠大气
15	西沙站	112°20',16°50'	热带湿润海洋大气