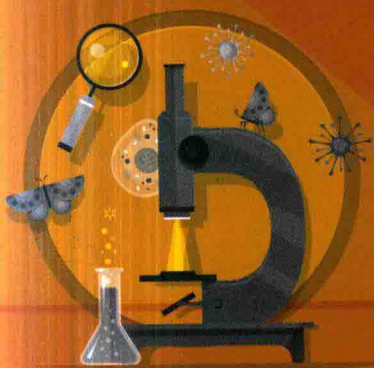


典型功能材料 环境适应性评价技术

Environmental adaptability evaluation technology
of typical function materials



中国建材检验认证集团股份有限公司
国家建筑材料测试中心

组 编

孙飞龙 刘玉军 等 编 著

中国建材工业出版社

典型功能材料 环境适应性评价技术

中国建材检验认证集团股份有限公司 组 编
国家建筑材料测试中心

孙飞龙 刘玉军 编 著



中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

典型功能材料环境适应性评价技术/中国建材检验
认证集团股份有限公司, 国家建筑材料测试中心组编;
孙飞龙等编著. --北京: 中国建材工业出版社,
2017. 12

ISBN 978-7-5160-2116-3

I. ①典… II. ①中… ②国… ③孙… III. ①功能材
料—适应性—评价 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 306112 号

内 容 简 介

本书介绍了我国典型自然环境及环境试验站的气候条件和特征以及材料的环境
腐蚀老化评价方法和标准; 阐述了建筑防护涂层、建筑隔热涂层、吸波墙材、海工
混凝土等功能材料在海滨环境下的腐蚀老化行为; 并基于南海严酷的海洋大气环
境, 以典型涂层体系为研究对象, 建立了多环境因素耦合腐蚀实验方法。

本书可供建筑涂料、吸波墙材或海工混凝土生产、工程结构设计和腐蚀研究的
科研和技术人员阅读。

典型功能材料环境适应性评价技术

中国建材检验认证集团股份有限公司 组 编
国家建筑材料测试中心
孙飞龙 刘玉军等 编 著

出版发行: **中国建材工业出版社**

地 址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京雁林吉兆印刷有限公司

开 本: 710mm×1000mm 1/16

印 张: 12.25 彩 色: 0.25

字 数: 300 千字

版 次: 2017 年 12 月第 1 版

印 次: 2017 年 12 月第 1 次

定 价: **49.80 元**

本社网址: www.jcbs.com 微信公众号: [zgjcgycbs](https://www.weixin.com/zgjcgycbs)

本书如出现印装质量问题, 由我社市场营销部负责调换。联系电话: (010) 88386906

本书编委会

主任 蒋 荃

副主任 陈 璐 刘婷婷

主 编 孙飞龙

副主编 刘玉军

编 委 许 欣 刘顺利 吴 帅 范祥林

孙洁平 郑雪颖 赵奕泽 王强强

代 铮 何 磊 李 戈 王 啸

前 言

我国幅员辽阔，拥有长达几万公里的大陆海岸线，开发海洋资源、发展沿海经济对我国国民经济发展具有重大战略意义。材料是各类设施建设的基础，各种材料在严酷海洋服役环境中极易发生腐蚀、破坏，带来巨大的经济损失。因此，材料在海洋环境中的腐蚀问题不容忽视。

学术界对于常规金属材料、涂镀层体系、高分子材料等在海洋环境下的腐蚀耐久性和环境适应性的研究比较成熟，主要通过自然环境暴露试验和实验室加速试验进行研究。国际上先后出现了多个环境材料腐蚀试验中心，进行长期的材料腐蚀数据积累，组建数据共享网络系统，制定了大量的环境试验标准，形成了环境试验标准体系，逐步做到了自然环境试验的标准化。但是自然环境腐蚀试验周期长，少则几个月，多则几十年，不利于快速选材与评价。为此，国内外都在开展模拟自然环境的加速试验方法，探索室内短期加速腐蚀试验结果和户外长期暴露试验结果的相关性，以尽快获得试验结果，进行材料、制品、防护层的腐蚀寿命预测。目前此类试验已取得很大进展，已经基本建立材料在标准环境条件下的性能测试方法和评价标准。

然而，对于建筑材料，尤其是近年来发展迅速的建筑功能材料而言，其功能失效评价方法标准尚不完善，尤其是复杂海洋大气环境对材料功能性影响的评价技术和方法还很缺失，建筑功能材料的自然环境腐蚀数据更是一个空白。这严重制约了新型功能型建筑材料在海滨工程建设中的应用。基于此，本团队选取典型建筑功能材料进行了自然环境暴露试验和实验室加速腐蚀试验，研究其腐蚀老化行为和功能衰减规律，进而建立建筑功能材料的环境适应性评价技术和方法，为新型建筑功能材料的开发应用和海滨工程建设提供技术支撑。

本书首先介绍了我国所处的典型自然环境，包括大气环境、海水环境和土壤环境，并介绍了国家材料环境腐蚀试验站网所属大气试验站、海水试验站和土壤试验站的环境条件和特征及其腐蚀性的评价。然后从自然环境暴露试验和室内加速腐蚀试验两方面阐述了建筑材料的环境腐蚀老化试验方法和评价标准；研究了13种金属基和10种水泥基建筑防护涂层、3种隔热吸波

墙材、7种海工混凝土在不同自然环境暴露试验后的腐蚀老化行为和功能衰减规律，以及建筑防护涂层和海工混凝土在室内模拟加速试验中的腐蚀规律和老化行为，分析了室内模拟加速试验与大气暴露试验的相关性，建立了基于南海严酷海洋大气环境的多环境因素耦合腐蚀试验方法；同时基于42种建筑隔热涂层的实验数据，研究了建筑隔热涂层的功能衰减规律和功能性评价指标，提出了建筑隔热涂层隔热效果评估和测试方法。

以上系列研究工作是在国家科技支撑计划（2014BAB15B02）、国家自然科学基金青年基金（51508541）和国家材料环境腐蚀平台的资助下完成的，在此一并表示感谢！衷心感谢中国建筑材料科学研究总院郭俊萍和曹延鑫、北京工业大学孙诗兵、盐城工学院代少俊以及国家建筑材料测试中心吕秋瑞等同志在试验研究工作中给予的支持和帮助。

建筑功能材料种类繁多，其环境适应性评价技术所包含的内容范围甚广，各项相关技术仍在不断发展和完善，加之作者水平所限，本书的不足甚至谬误在所难免，敬请读者批评指正。

编著者

2017年11月

目 录

第 1 章 我国典型自然环境及环境试验站的气候条件和特征	1
1.1 大气腐蚀的主要环境影响因素	1
1.1.1 大气的相对湿度	2
1.1.2 温度	2
1.1.3 太阳辐照	3
1.1.4 降雨量	3
1.1.5 大气成分	3
1.2 大气腐蚀性的评价	4
1.2.1 大气腐蚀性分级	4
1.2.2 大气腐蚀性等级指导值	5
1.2.3 推测性腐蚀分级方法	6
1.2.4 腐蚀速率预测	8
1.3 我国的大气环境试验站的气候条件和特征	10
1.4 海洋腐蚀区带及其重要环境影响因素	12
1.4.1 海洋大气区	13
1.4.2 海水飞溅区	13
1.4.3 海水潮差区	14
1.4.4 海水全浸区	14
1.4.5 海泥区	14
1.5 我国的海水环境试验站的环境特征	15
1.6 土壤腐蚀的主要环境影响因素	18
1.6.1 电阻率	18
1.6.2 含水量	18
1.6.3 氧化还原电位	19
1.6.4 pH 值	19
1.6.5 孔隙度 (透气性)	19
1.6.6 温度	19
1.6.7 可溶性离子	20

1.6.8 杂散电流	20
1.7 土壤腐蚀性的评价	21
1.8 我国土壤环境试验站的环境特征	22
参考文献	23
第2章 海洋工程建设用建筑材料的环境腐蚀老化评价方法	25
2.1 室外暴露试验方法	25
2.1.1 大气室外暴露试验方法	25
2.1.2 天然海水暴露试验方法	26
2.1.3 土壤室外现场埋设试验方法	27
2.2 室内加速腐蚀试验方法	28
2.2.1 湿热试验	28
2.2.2 盐雾试验	28
2.2.3 周浸试验	30
2.2.4 碳化试验	30
2.2.5 人工气候老化试验	30
2.2.6 综合环境加速腐蚀老化试验	31
2.2.7 土壤腐蚀加速试验	32
2.3 腐蚀老化评级	33
参考文献	33
第3章 建筑防护涂层在海滨环境下的腐蚀老化行为研究	36
3.1 引言	36
3.2 金属基防护涂层在海滨环境下的腐蚀老化行为研究	36
3.2.1 聚酯涂层在海滨环境下的腐蚀老化行为研究	37
3.2.2 氟碳涂层在海滨环境下的腐蚀老化行为研究	38
3.3 水泥基防护涂层在海滨环境下的腐蚀老化行为	44
3.3.1 腐蚀老化形貌观察	44
3.3.2 颜色和光泽度变化分析	45
参考文献	46
第4章 建筑隔热涂层隔热性能评价及其在海滨环境下的腐蚀老化行为研究	47
4.1 引言	47
4.1.1 太阳热反射涂料的隔热机理	48
4.1.2 涂层太阳反射比的影响因素	50
4.2 太阳热反射涂料的技术标准与检测方法	52

4.3	彩色太阳热反射涂料隔热性能评价的研究	53
4.3.1	样品	54
4.3.2	测试和仪器	54
4.3.3	颜色的三要素	54
4.3.4	结果和讨论	56
4.4	太阳热反射隔热涂层环境适应性研究	64
4.4.1	氟碳和弹性反射隔热涂层在海滨环境下的腐蚀老化行为	64
4.4.2	丙烯酸反射隔热涂层在海滨环境下的腐蚀老化行为	65
4.5	太阳热反射涂料隔热效果评估和测试方法研究	68
4.5.1	测试原理	70
4.5.2	测试设备	71
4.5.3	试验参数的确定	73
4.5.4	试验步骤	75
4.5.5	数据处理和分析	76
	参考文献	78
第5章	隔热吸波墙材在海滨环境下的腐蚀老化行为研究	81
5.1	引言	81
5.2	硅酸盐隔热板在海滨环境下的腐蚀老化行为	81
5.3	绝热隔潮吸波墙材在海滨环境下的腐蚀老化行为	83
第6章	海工混凝土在海滨环境下的腐蚀老化行为研究	85
6.1	引言	85
6.2	海工混凝土耐久性的影响因素	86
6.2.1	钢筋混凝土保护层厚度	87
6.2.2	碳化(中性化)腐蚀	90
6.2.3	化学腐蚀	92
6.2.4	冻融循环	94
6.2.5	碳化与氯离子等的多因素耦合影响	98
6.2.6	荷载与干湿循环的多因素侵蚀	100
6.2.7	开裂	102
6.3	海工混凝土结构的防护措施	104
6.3.1	普通水泥砂浆层	105
6.3.2	聚合物改性水泥砂浆层(PCM)	105
6.3.3	渗透型涂层	105
6.3.4	混凝土表面涂层	108

6.3.5	隔离层	112
6.4	海工混凝土的自然环境腐蚀行为研究	113
6.4.1	不同环境对海工混凝土腐蚀的影响	113
6.4.2	不同涂层对海工混凝土腐蚀的影响	116
6.4.3	不同掺合料对海工混凝土腐蚀的影响	117
6.4.4	耐侵蚀硫铝酸盐基海工水泥的自然环境腐蚀行为研究	118
6.5	海工混凝土的加速腐蚀测试方法研究	123
6.5.1	电化学试验	123
6.5.2	交流阻抗谱试验	134
6.5.3	盐水干/湿循环试验	138
6.5.4	钢筋混凝土应力-环境多因素下的腐蚀	143
6.5.5	电化学法测定混凝土保护涂层抗碳化性能	150
6.5.6	高精度抗渗实验	160
6.6	杭州湾大桥海工混凝土结构防腐设计案例	160
6.6.1	钻孔灌注桩	161
6.6.2	承台的防腐蚀措施	161
6.6.3	桥墩的防腐措施	162
6.6.4	混凝土箱梁的防腐措施	162
6.6.5	小结	163
	参考文献	163
第7章	基于南海严酷海洋大气环境的多因素耦合实验环境谱研究	165
7.1	引言	165
7.2	样品和试验方案设计	165
7.3	氟碳涂层加速腐蚀老化试验研究	167
7.3.1	腐蚀老化形貌观察	167
7.3.2	颜色和光泽度变化分析	167
7.4	聚酯涂层加速腐蚀老化试验研究	177
7.4.1	腐蚀老化形貌观察	177
7.4.2	颜色和光泽度变化分析	177
7.5	室内外相关性分析	181
7.5.1	Spearman 秩相关系数法	181
7.5.2	实验室加速腐蚀老化实验与自然环境实验相关性分析	182
7.5.3	涂层腐蚀老化机理分析	183
	参考文献	184

第 1 章 我国典型自然环境及环境 试验站的气候条件和特征

我国地域辽阔，处于 8 个气候带，划分为 6 个气候区（寒冷、寒暖、温暖、干热、亚湿热、湿热），拥有 7 类大气环境（农村、城市、工业、海洋、高原、沙漠戈壁、热带雨林），5 大水系（黄河、长江、松花江、淮河和珠江），4 个海域（渤海、黄海、东海和南海），40 多种土壤。同一材料在不同自然环境中的腐蚀速率可以相差数倍至几十倍。因此，材料在我国自然环境条件下的腐蚀数据和规律，以及我国自然环境腐蚀性的测定数据，只有通过长期试验和检测进行积累，才能满足国家建设和国情调查的需要^[1]。

国外对于材料自然环境腐蚀的研究起步较早，规模也较大。国际上先后出现了多个环境材料腐蚀试验中心，进行长期的材料腐蚀数据积累、组建数据共享网络系统、开展自然环境中材料腐蚀规律性和腐蚀产物对自然环境污染的影响研究。如美国自 20 世纪初首先建立大气腐蚀试验网站。目前美国试验站的规模很大：世界上的 5 大试验站中就有 3 个在美国（菲尼克斯试验站、迈阿密试验站、科尔试验站）。我国自然环境腐蚀网站工作开始于 20 世纪 50 年代末，现有大气腐蚀试验站 15 个，土壤腐蚀试验站 9 个，水环境试验站 7 个，已覆盖我国典型环境区域^[2]。

1.1 大气腐蚀的主要环境影响因素

金属材料的大气腐蚀主要是指材料受大气中所含的水分、氧气和腐蚀性介质（包括雨水中杂质、烟尘、表面沉积物等）的联合作用而引起的破坏，按腐蚀反应可分为化学腐蚀和电化学腐蚀，除在干燥无水分的大气环境中发生表面氧化、硫化造成失去光泽和变色等属于化学腐蚀外，大多数情况下均属于电化学腐蚀，但又不同于全浸在电解液中的电化学腐蚀，而是在电解液薄膜下的电化学腐蚀。空气中的氧是电化学腐蚀阴极过程的去极化剂，金属材料表面水膜的厚度、干湿交变频率和氧的扩散速度等直接影响大气腐蚀过程的速率^[1]。从而，大气的相对湿度、表面润湿时间、温度、降雨和污染物质（ SO_2 、 Cl^- 、 NO_2 ）等显著影响金属的大气腐蚀。高分子材料、涂层、复合材料等与金属不

同,一般不会发生电化学腐蚀。它们在大气环境中的性能变化主要是在阳光作用下的光老化和湿热老化。大气中的老化因素主要包括紫外线、温度、水、污染物质等。

1.1.1 大气的相对湿度

对于金属而言,大气腐蚀是发生在薄液膜下的电化学反应,而薄液膜的形成与大气的相对湿度有关。一般来讲,大气中相对湿度越大,金属表面越容易形成电解液薄膜。而不同物质或同一物质的不同表面状态,对大气中水分的吸附能力不同,形成薄液膜所需的相对湿度条件也不同。我们将金属表面形成水膜所需的最低相对湿度称为腐蚀临界相对湿度值。当大气中的相对湿度超过该金属的腐蚀临界相对湿度值后,金属的大气腐蚀速度开始急剧增加。常用金属(如钢铁、铜、铝、镍、锌等)的腐蚀临界相对湿度值均在60%以上。金属的腐蚀临界相对湿度因金属表面状态不同而不同,如金属表面粗糙度增加,则其临界相对湿度值降低,且当金属表面沾有易于吸潮的盐类、灰尘或生成易溶的腐蚀产物时,大气中的水分就会优先凝聚,使其临界相对湿度值降低^[1,3]。

对于涂层而言,由于涂层固有的渗透性以及涂层涂覆过程中产生的气孔,外界渗入的水分易在涂层的极性基团处聚积,离子亦向水相扩散,并进行离子交换,该过程持续进行,直至透过涂层达到金属基体,并导致金属基体的腐蚀。Jacques 阐述了水对涂层老化的影响:当有机涂层表面湿润时,水分使涂层体积膨胀;干燥时,涂层表面收缩。经过不断的干湿交替循环后,涂层产生巨大的内应力,内应力逐渐累积,达到涂层和基体结合强度临界值时,涂层从基体上剥落^[4]。David R 等研究发现,有机涂层中存在易被水攻击的键,如 $\text{—NH—CH}_2\text{—}$ 、 —CHO—O—C— 、 $\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$ 等,当涂层发生水降解时,上述各键断裂,生成小分子产物,涂层老化^[5-7]。

1.1.2 温度

温度对金属腐蚀的影响体现在温度对金属表面水蒸气的凝聚、水膜中各种腐蚀气体和盐类的溶解度、水膜的阻力以及腐蚀电化学反应速度的影响。温度的影响需要与大气的相对湿度综合考虑。当相对湿度低于金属的临界相对湿度时,温度对大气腐蚀的影响很小,无论气温多高,在干燥环境下金属腐蚀都很轻微。但当相对湿度达到金属腐蚀的临界相对湿度时,温度的影响将非常显著。因而,在湿热带或雨季,大气腐蚀严重。温度剧烈变化也会影响大气腐蚀,主要体现在金属表面上的凝露作用。如在大陆性气候地区,白天炎热,大气相对

湿度低,水分不易凝聚;但在夜间及清晨,温度下降,导致水分在金属表面凝露,加速腐蚀。

不同的温度环境下,有机涂层可能因温度变化而导致老化。Perea 研究发现有机涂层长期受热后发生物理老化。当温度从玻璃化温度以上降至玻璃化温度以下时,有机涂层处于非平衡态,在氧气和高温的共同作用下,有机涂层发生热氧老化,导致涂层的机械性能、热性能、绝缘性能等物理性能均发生变化^[8]。

1.1.3 太阳辐照

太阳光经过大气中尘埃和水分等的吸收和散射后,仅 290 nm 波长以上的光才能到达地面,其中破坏性最强的是紫外线^[9]。紫外线的能量为 $314\sim 419\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而大部分聚合物的自动氧化活化能为 $42\sim 167\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,一般化学键能为 $167\sim 418\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,故紫外线完全可以分解高分子材料或有机涂层的高分子链,引发自动氧化反应,从而造成高分子材料和涂层的老化分解^[10]。太阳辐照强度越高,日照时间越长,高分子材料老化速度越快。

一般认为,对于金属材料,日照会促使金属表面水膜消失,降低表面润湿时间,反而会减缓腐蚀。但最近陈卓元的研究表明,在影响金属材料大气腐蚀的诸多因素中,光照辐射带来的金属光致加速腐蚀现象对大气腐蚀过程的影响一直未能引起足够的重视。光照辐射对金属海洋大气腐蚀过程的影响主要是通过具有半导体性质的腐蚀产物的光电化学效应来进行的^[11]。

1.1.4 降雨量

降雨对大气腐蚀具有两种主要影响。一方面,降雨增大了大气相对湿度,延长了金属表面的润湿时间,同时降雨的冲刷作用破坏了腐蚀产物的保护性,从而加速了金属的大气腐蚀。另一方面,降雨冲刷掉了金属表面的污染物和灰尘,减少液膜的腐蚀性,减缓了腐蚀进程^[1]。

1.1.5 大气成分

大气中的污染物质包括固体颗粒(如灰尘、NaCl、CaCO₃、ZnO、金属粉或氧化物粉等)和硫化物(SO₂、SO₃、H₂S)、氮化物(NO、NO₂、NH₃、HNO₃)、碳化物(CO、CO₂)及氯化物(Cl₂、HCl)等气体杂质。硫化物在材料表面与水反应,生成硫酸、亚硫酸等酸性离子,降低薄液膜的 pH 值,加速材料的腐蚀。在硫化物中,SO₂是最常见也是影响最严重的污染物,石油、煤燃烧的废气中都含有大量的 SO₂。氯化物有很强的吸湿作用,将增大表面液膜层的电

导率，同时在表面薄液膜中形成的氯离子对材料的钝化膜有很强的破坏作用。氮化物会形成硝酸、亚硝酸等腐蚀性很强的成分，甚至碳酸在材料的薄液膜中也会降低 pH 值而加速腐蚀。

涂层，尤其是含不饱和键涂层老化的主要因素之一是大气中的氧气。不饱和碳链聚合物易受氧的影响，裂解交联^[12]；饱和碳链聚合物的氧化反应从 C—H 键开始，但作用较慢，紫外线可以加速氧化反应过程，生成过氧化物，影响涂料的耐久性。

S、N、C 等元素的氧化物及其他盐离子（如 Cl^- ）扩散进入涂层中，气体中活性基团与分子链上某些基团反应，从而改变分子链结构，导致有机涂层老化。Davis 等研究发现 SO_2 会加速醇酸涂层老化进程。在 SO_2 中放置 5d，涂层和基体间的结合力下降到原始值的 1/3，而在无 SO_2 的气氛中则需 28 d^[13]。

1.2 大气腐蚀性的评价

传统的大气腐蚀性是根据环境状况分类的，如工业大气、海洋大气、乡村大气、城市大气等。这种分类方法的不足之处是没有细致地考虑工业的类别、城市密度和所用的燃料等方面的差异，因而不能提供一个预测大气腐蚀性的定量方法^[1]。ISO 9223 标准规定了两种大气环境腐蚀性分级分类的方法：一种方法是根据金属标准试件的腐蚀速率进行分级，即将钢、锌、铜、铝的标准试片在某自然环境暴露 1 年后，由失重速率确定大气腐蚀性的分级；另一种方法是根据大气环境中 SO_2 浓度、 Cl^- 沉降量和试件的润湿时间，形成一个推测性的腐蚀分级^[14-15]，用于预测在不同腐蚀性等级的大气中，金属、合金和一些金属涂镀层的使用寿命。

1.2.1 大气腐蚀性分级

ISO 9223—1992 将大气腐蚀性分为 5 级：C1：腐蚀性很低；C2：低；C3：中；C4：高；C5：很高。但一些学者对热带潮湿气候区（加勒比海地区的古巴、墨西哥、委内瑞拉等）的大气腐蚀性进行了评估，发现海滨的大气腐蚀性高于 ISO 标准的 C5 级^[16-17]。J. Morales 等的研究表明在加那利群岛西部的一些岛屿上碳钢、铜和锌的腐蚀速率超过了 ISO 9223—1992 标准中规定的 C5 级^[18-19]。因此，ISO 9223—2012 将大气腐蚀性分为 6 级，在前 5 级的基础上增加了一级 CX，应用于特定海洋和海洋/工业环境。具体的大气腐蚀性分级对比以及典型环境示例见表 1.1。

表 1.1 大气腐蚀性分级对比

ISO 9223—1992		ISO 9223—2012			
腐蚀性等级	腐蚀性	腐蚀性等级	腐蚀性	典型环境示例	
				室内	室外
C1	很低	C1	很低	干燥清洁的室内场地，如办公室、学校、博物馆	干旱寒冷地区、极低的污染和润湿时间的大气环境，如特定的沙漠、北极、南极
C2	低	C2	低	低频凝结、低污染的常温室室内场地，如仓库、体育场	温带、低污染物浓度 ($\text{SO}_2 \leq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的大气环境，如乡村、小镇。干旱寒冷地区、润湿时间短的大气环境，如沙漠、亚北极区
C3	中	C3	中	产品生产过程中产生中频凝结和轻度污染的场地，如食品加工厂、洗衣房、啤酒厂、乳制品厂	温带、中等污染物浓度 ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \leq \text{SO}_2 \leq 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 或低盐度的大气环境，如城市、低盐度海滨地区。亚热带和热带地区、低污染的大气环境
C4	高	C4	高	产品生产过程中产生高频凝结和重度污染的场地，如工业加工厂、游泳池	温带、高污染物浓度 ($30 \mu\text{g}/\text{m}^3 \leq \text{SO}_2 \leq 90 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 或高盐度的大气环境，如污染较重的城市、工业区、中等盐度海滨地区或暴露于除冰盐的区域。亚热带和热带地区、中度污染的大气环境
C5	很高	C5	很高	产品生产过程中产生极高频凝结和重度污染的场地，如矿井、工业洞穴、亚热带和热带地区不通风工作间	温带和亚热带、极高污染物浓度 ($90 \mu\text{g}/\text{m}^3 \leq \text{SO}_2 \leq 250 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 或极高盐度的大气环境，如工业区、海滨地区、沿海遮蔽处
		CX	极端	产品生产过程中产生持续凝结或长期暴露于高湿环境和重度污染的场地，如湿热带地区室外有污染物进入的不通风工作间	亚热带和热带（非常高的润湿时间）、极高污染物浓度 ($250 \mu\text{g}/\text{m}^3 \leq \text{SO}_2$) 和极高盐度的大气环境，如极端工业区、海滨和近海地区、偶尔接触盐雾

1.2.2 大气腐蚀性等级指导值

随着材料的大气环境腐蚀数据的积累和相关研究的进展^[20-23]，ISO 9223—

2012 将大气腐蚀性分为 6 类，在 ISO 9223—1992 前 5 类的基础上增加了一级 CX；应用于特定海洋和海洋/工业环境^[15]。同时，ISO 9224—2012 也相应地更新了材料在不同腐蚀等级的大气中的腐蚀速率的指导值，如表 1.2 所示^[24]。主要变化有三：一是增加了碳钢、锌和铜在 CX 级大气环境中的腐蚀速率的指导值；二是对碳钢、锌和铜在 C1~C5 级大气环境中的腐蚀速率的指导值作了修改；三是删除了耐候钢和铝在不同腐蚀等级的大气中的腐蚀速率的指导值。删除铝的腐蚀速率指导值主要是因为铝在大气环境中主要发生的是局部腐蚀，尤其在腐蚀等级高的大气环境中；而表 1.2 中数据是基于平均失重结果，因此，在此表中给出铝的腐蚀速率的指导值是不合适的。删除耐候钢的腐蚀速率指导值是由于耐候钢在大气中的耐腐蚀性能与添加的合金元素密切相关，对其在不同腐蚀等级的大气中的腐蚀速率的讨论见第 1.2.4 节。

表 1.2 碳钢、锌和铜在不同腐蚀等级的大气中的腐蚀速率的指导值

金属	最初 10 年腐蚀速率 r_{av}					
	C1	C2	C3	C4	C5	CX
碳钢	$r_{av} \leq 0.4$	$0.4 < r_{av} \leq 8.3$	$8.3 < r_{av} \leq 17$	$17 < r_{av} \leq 27$	$27 < r_{av} \leq 67$	$67 < r_{av} \leq 233$
锌	$r_{av} \leq 0.07$	$0.07 < r_{av} \leq 0.5$	$0.5 < r_{av} \leq 1.4$	$1.4 < r_{av} \leq 2.7$	$2.7 < r_{av} \leq 5.5$	$5.5 < r_{av} \leq 16$
铜	$r_{av} \leq 0.05$	$0.05 < r_{av} \leq 0.3$	$0.3 < r_{av} \leq 0.6$	$0.6 < r_{av} \leq 1.3$	$1.3 < r_{av} \leq 2.6$	$2.6 < r_{av} \leq 4.6$
金属	稳态腐蚀速率 r_{lin}					
	C1	C2	C3	C4	C5	CX
碳钢	$r_{lin} \leq 0.3$	$0.3 < r_{lin} \leq 4.9$	$4.9 < r_{lin} \leq 10$	$10 < r_{lin} \leq 16$	$16 < r_{lin} \leq 39$	$39 < r_{lin} \leq 138$
锌	$r_{lin} \leq 0.05$	$0.05 < r_{lin} \leq 0.4$	$0.4 < r_{lin} \leq 1.1$	$1.1 < r_{lin} \leq 2.2$	$2.2 < r_{lin} \leq 4.4$	$4.4 < r_{lin} \leq 13$
铜	$r_{lin} \leq 0.03$	$0.03 < r_{lin} \leq 0.2$	$0.2 < r_{lin} \leq 0.4$	$0.4 < r_{lin} \leq 0.9$	$0.9 < r_{lin} \leq 1.8$	$1.8 < r_{lin} \leq 3.2$

1.2.3 推测性腐蚀分级方法

ISO 9223—1992 用表格的方式划分了推测性腐蚀分级。根据润湿时间和污染物浓度（二氧化硫和氯化物）分别针对碳钢、锌和铜、铝进行了环境腐蚀性分级。其中，润湿时间是一个很重要的环境参数，计算温度高于 0℃、相对湿度大于 80% 的总时间。此种润湿时间的计算方法并不合理。在南极和亚北极地区的研究表明，当温度低于 0℃ 时，大气腐蚀也会发生。墨西哥湿热地带 5 年的试验结果表明沿海的真实润湿时间往往是内陆的 2 倍。建议计算润湿时间时降低相对湿度的限值^[25-26]。而另一方面，在很多热带内陆地区，真实的润湿时间又低于按照标准方法计算的结果。因为在太阳辐照的作用下，金属表面的温度往往高于空气中的。温度的差异将导致润湿时间的极大偏差^[27]。此种现象也在实验室研究中出现，当相对湿度为 98% 时，温度的升高会迅速降低金属表面液膜

的厚度。当温度为 60℃ 时, 锌表面只有 2~3 层水膜^[28]。以上研究表明, 在大气环境下, 温度升高一方面加速了腐蚀的电化学、化学和扩散步骤; 另一方面也促进了金属表面液膜的蒸发, 降低了润湿时间, 阻碍了腐蚀进程。鉴于此, ISO 9223—2012 对腐蚀分级的推测方法进行了改进。

在大量试验的基础上, 建立了不同材料第一年的腐蚀速率与污染物浓度(二氧化硫沉积率和氯化物沉积率)、相对湿度和温度的函数关系。利用函数关系, 根据环境参数计算材料第一年的腐蚀速率, 再按照材料第一年的腐蚀速率对环境进行腐蚀性分级。对于碳钢、锌、铜、铝分别给出了不同的计算公式。

对于碳钢

$$r_{\text{corr}} = 1.77 \cdot P_d^{0.52} \cdot \exp(0.020 \cdot RH + f_{\text{st}}) + 0.102 \cdot S_d^{0.62} \cdot \exp(0.033 \cdot RH + 0.040 \cdot T) \quad (1-1)$$

$$f_{\text{st}} = 0.150 \cdot (T - 10) \text{ when } T \leq 10^\circ\text{C}$$

$$f_{\text{st}} = -0.054 \cdot (T - 10) \text{ when } T \geq 10^\circ\text{C}$$

对于锌

$$r_{\text{corr}} = 0.0129 \cdot P_d^{0.44} \cdot \exp(0.046 \cdot RH + f_{\text{Zn}}) + 0.0175 \cdot S_d^{0.57} \cdot \exp(0.008 \cdot RH + 0.085 \cdot T) \quad (1-2)$$

$$f_{\text{Zn}} = 0.038 \cdot (T - 10) \text{ when } T \leq 10^\circ\text{C}$$

$$f_{\text{Zn}} = -0.071 \cdot (T - 10) \text{ when } T \geq 10^\circ\text{C}$$

对于铜

$$r_{\text{corr}} = 0.0053 \cdot P_d^{0.26} \cdot \exp(0.059 \cdot RH + f_{\text{Cu}}) + 0.010 \cdot S_d^{0.27} \cdot \exp(0.036 \cdot RH + 0.049 \cdot T) \quad (1-3)$$

$$f_{\text{Cu}} = 0.126 \cdot (T - 10) \text{ when } T \leq 10^\circ\text{C}$$

$$f_{\text{Cu}} = -0.080 \cdot (T - 10) \text{ when } T \geq 10^\circ\text{C}$$

对于铝

$$r_{\text{corr}} = 0.0042 \cdot P_d^{0.73} \cdot \exp(0.025 \cdot RH + f_{\text{Al}}) + 0.0018 \cdot S_d^{0.60} \cdot \exp(0.020 \cdot RH + 0.094 \cdot T) \quad (1-4)$$

$$f_{\text{Al}} = 0.009 \cdot (T - 10) \text{ when } T \leq 10^\circ\text{C}$$

$$f_{\text{Al}} = -0.043 \cdot (T - 10) \text{ when } T \geq 10^\circ\text{C}$$

其中 r_{corr} 为第一年的腐蚀速率 ($\mu\text{m/a}$), T 为全年平均温度 ($^\circ\text{C}$), RH 为全年的平均相对湿度 (%), P_d 为全年平均 SO_2 沉积率 [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$], S_d 为全年平均 Cl^- 沉积率 [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]

此方法与 ISO 9223—1992 的方法相比, 具有两个优点: 一是排除了润湿时间计算偏差带来的腐蚀性分级偏差; 二是将锌和铜区别开来进行大气腐蚀性分级, 结果更准确。在 ISO 9223—2012 附录中还分析了推测性腐蚀性分级的不确定度, 与按照金属标准试件的腐蚀速率进行环境分级的不确定度进行了比较, 如表 1.3 所示。