

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书·典藏版
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

海洋大气环境腐蚀寿命

李晓刚 肖 葵 程学群 吴俊升 著



非
外
借



科学出版社

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书·典藏版

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

海洋大气环境腐蚀寿命

李晓刚 肖 葵 程学群 吴俊升 著

科学出版社

内 容 简 介

本书针对我国海洋大气环境中材料腐蚀寿命研究的迫切需求,尝试提出大气环境腐蚀寿命的概念,在大量海洋大气环境暴露数据积累的基础上,结合金属大气腐蚀初期规律研究成果,力图建立系列化的室内腐蚀加速试验技术,以期比较准确地对金属海洋大气环境腐蚀寿命进行预测。

本书可供黑色金属、有色金属及其防护涂层材料生产、工程结构设计和腐蚀寿命评估的科研人员和技术人员阅读,也可作为从事材料腐蚀与防护研究的研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书:典藏版/侯保荣主编. —北京:科学出版社, 2018.1

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-056255-5

I. ①中… II. ①侯… III. ①腐蚀-调查研究-中国 IV. ①TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 002936 号

责任编辑:顾英利/责任校对:何艳萍

责任印制:张 伟/封面设计:铭轩堂

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>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2018 年 1 月第一次印刷 印张: 7 1/2

字数: 147 000

定价: 3200.00 元(全 32 册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书

顾问委员会

主任委员：徐匡迪 丁仲礼

委员（按姓氏笔画排序）：

丁一汇	丁仲礼	王景全	李 阳	李鹤林	张 偲
金翔龙	周守为	周克崧	周 廉	郑皆连	郝吉明
胡正寰	柯 伟	侯立安	聂建国	徐匡迪	翁宇庆
高从堦	曹楚南	曾恒一	缪昌文	薛群基	魏复盛

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书

总编辑委员会

总 主 编：侯保荣

副总主编：徐滨士 张建云 徐惠彬 李晓刚

编 委（按姓氏笔画排序）：

马士德	马化雄	马秀敏	王福会	尹成先	朱锡昶
任小波	任振铎	刘小辉	刘建华	许立坤	孙虎元
孙明先	杜 敏	杜翠薇	李少香	李伟华	李言涛
李金桂	李济克	李晓刚	杨朝晖	张劲泉	张建云
张经磊	张 盾	张洪翔	陈卓元	欧 莉	岳清瑞
赵 君	胡少伟	段继周	侯保荣	宫声凯	桂泰江
徐玮辰	徐惠彬	徐滨士	高云虎	郭公玉	黄彦良
常 炜	葛红花	韩 冰	雷 波	魏世丞	

丛 书 序

腐蚀是材料表面或界面之间发生化学、电化学或其他反应造成材料本身损坏或恶化的现象,从而导致材料的破坏和设施功能的失效,会引起工程设施的结构损伤,缩短使用寿命,还可能导致油气等危险品泄漏,引发灾难性事故,污染环境,对人民生命财产安全造成重大威胁。

由于材料,特别是金属材料的广泛应用,腐蚀问题几乎涉及各行各业。因而腐蚀防护关系到一个国家或地区的众多行业和部门,如基础设施工程、传统及新能源设备、交通运输工具、工业装备和给排水系统等。各类设施的腐蚀安全问题直接关系到国家经济的发展,是共性问题,是公益性问题。有学者提出,腐蚀像地震、火灾、污染一样危害严重。腐蚀防护的安全责任重于泰山!

我国在腐蚀防护领域的发展水平总体上仍落后于发达国家,它不仅表现在防腐蚀技术方面,更表现在防腐蚀意识和有关的法律法规方面。例如,对于很多国外的房屋,政府主管部门依法要求业主定期维护,最简单的方法就是在房屋表面进行刷漆防蚀处理。既可以由房屋拥有者,也可以由业主出资委托专业维护人员进行防护工作。由于防护得当,许多使用上百年的房屋依然完好、美观。反观我国的现状,首先是人们的腐蚀防护意识淡薄,对腐蚀的危害认识不清,从设计到维护都缺乏对腐蚀安全问题的考虑;其次是国家和各地区缺乏与维护相关的法律与机制,缺少腐蚀防护方面的监督与投资。这些原因就导致了我国在腐蚀防护领域的发展总体上相对落后的局面。

中国工程院“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目工作的开展是当务之急,在我国经济快速发展的阶段显得尤为重要。借此机会,可以摸清我国腐蚀问题究竟造成了多少损失,我国的设计师、工程师和非专业人士对腐蚀防护了解多少,如何通过技术规程和相关法规来加强腐蚀防护意识。

项目组将提交完整的调查报告并公布科学的调查结果,提出切实可行的防腐蚀方案和措施。这将有效地促进我国在腐蚀防护领域的发展,不仅有利于提高人们的腐蚀防护意识,也有利于防腐技术的进步,并从国家层面上把腐蚀防护工作的地位提升到一个新的高度。另外,中国工程院是我国最高的工程咨询机构,没有直属的科研单位,因此可以比较超脱和客观地对我国的工程技术问题进行评估。把这样一个项目交给中国工程院,是值得国家和民众信任的。

这套丛书的出版发行,是该重大咨询项目的一个重点。据我所知,国内很多领域的知名专家学者都参与到丛书的写作与出版工作中,因此这套丛书可以说涉及

了我国生产制造领域的各个方面,应该是针对我国腐蚀防护工作的一套非常全面的丛书。我相信它能够各领域的防腐蚀工作者提供参考,用理论和实例指导我国的腐蚀防护工作,同时我也希望腐蚀防护专业的研究生甚至本科生都可以阅读这套丛书,这是开阔视野的好机会,因为丛书中提供的案例是在教科书上难以学到的。因此,这套丛书的出版是利国利民、利于我国可持续发展的大事情,我衷心希望它能得到业内人士的认可,并为我国的腐蚀防护工作取得长足发展贡献力量。

徐匡迪

2015年9月

丛书前言

众所周知,腐蚀问题是世界各国共同面临的问题,凡是使用材料的地方,都不同程度地存在腐蚀问题。腐蚀过程主要是金属的氧化溶解,一旦发生便不可逆转。据统计估算,全世界每 90 秒钟就有一吨钢铁变成铁锈。腐蚀悄无声息地进行着破坏,不仅会缩短构筑物的使用寿命,还会增加维修和维护的成本,造成停工损失,甚至会引起建筑物结构坍塌、有毒介质泄漏或火灾、爆炸等重大事故。

腐蚀引起的损失是巨大的,对人力、物力和自然资源都会造成不必要的浪费,不利于经济的可持续发展。震惊世界的“11·22”黄岛中石化输油管道爆炸事故造成损失 7.5 亿元人民币,但是把防腐蚀工作做好可能只需要 100 万元,同时避免灾难的发生。针对腐蚀问题的危害性和普遍性,世界上很多国家都对各自的腐蚀问题做过调查,结果显示,腐蚀问题所造成的经济损失是触目惊心的,腐蚀每年造成损失远远大于自然灾害和其他各类事故造成损失的总和。我国腐蚀防护技术的发展起步较晚,目前迫切需要进行全面的腐蚀调查研究,摸清我国的腐蚀状况,掌握材料的腐蚀数据和有关规律,提出有效的腐蚀防护策略和建议。随着我国经济社会的快速发展和“一带一路”战略的实施,国家将加大对基础设施、交通运输、能源、生产制造及水资源利用等领域的投入,这更需要我们充分及时地了解材料的腐蚀状况,保证重大设施的耐久性和安全性,避免事故的发生。

为此,中国工程院设立“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目,这是一件利国利民的大事。该项目的开展,有助于提高人们的腐蚀防护意识,为中央、地方政府及企业提供可行的意见和建议,为国家制定相关的政策、法规,为行业制定相关标准及规范提供科学依据,为我国腐蚀防护技术和产业发展提供技术支持和理论指导。

这套丛书包括了公路桥梁、港口码头、水利工程、建筑、能源、火电、船舶、轨道交通、汽车、海上平台及装备、海底管道等多个行业腐蚀防护领域专家学者的研究工作经验、成果以及实地考察的经典案例,是全面总结与记录目前我国各领域腐蚀防护技术水平和发展现状的宝贵资料。这套丛书的出版是该项目的一个重点,也是向腐蚀防护领域的从业者推广项目成果的最佳方式。我相信,这套丛书能够积极地影响和指导我国的腐蚀防护工作和未来的人才培养,促进腐蚀与防护科研成果的产业化,通过腐蚀防护技术的进步,推动我国在能源、交通、制造业等支柱产业上的长足发展。我也希望广大读者能够通过这套丛书,进一步关注我国腐蚀防护技术的发展,更好地了解 and 认识我国各个行业存在的腐蚀问题和防腐策略。

在此,非常感谢中国工程院的立项支持以及中国科学院海洋研究所等各课题承担单位在各个方面的协作,也衷心地感谢这套丛书的所有作者的辛勤工作以及科学出版社领导和相关工作人员的共同努力,这套丛书的顺利出版离不开每一位参与者的贡献与支持。

侯保荣

2015年9月

前 言

寿命的本意是指从出生经过发育、成长、成熟、老化到死亡前机体生存的时间。对人类，通常以年龄来衡量寿命的长短，寿命长短取决于个体和环境因素。由于人与人之间的寿命有一定的差别，所以，在比较某个时期、地区或社会的人类寿命时，通常采用平均寿命的概念。平均寿命反映了一个国家的医学发展水平，可以表明社会的经济、文化的发达状况。

经过概念延伸，非生物体也具有寿命的内涵，例如社会中流通的货币就有使用寿命的问题；化学反应中参与反应的分子，也有寿命的概念。

材料是构成人类社会各种构件、装备和基础设施的有用物质，同样存在寿命问题。材料与人一样，一经出生，就存在“生老病死”，这就是寿命问题。我们现在所能见到的为数不多的七千多年前的石器、三千多年前的铜器、两千多年前的漆器和数百年前的铁器，可以称作材料中的“老寿星”了。对材料寿命威胁最大的莫过于腐蚀。腐蚀是材料与环境交互作用而失效的过程，完全可以认为是人类社会各种构件、装备和基础设施的退化过程，也是生产实践和生活中常见的一种自然现象；例如，工厂的设备、管道，交通工具火车、轮船等，家中常用的刀、金属工具、铁锅、钢窗、铁丝、铁钉等，使用一定时间后，会出现涂层脱落、金属生锈。常用的塑料制品也常出现变色、变脆、开裂等，也属于腐蚀现象。总之，材料腐蚀每时每刻都在静悄悄地发生，说腐蚀是材料的肿瘤也不为过，其中的恶性肿瘤，如点蚀、应力腐蚀等，会导致构件、装备和基础设施快速而突然地失效死亡。

腐蚀造成的材料直接损失相当严重。全世界每年由于腐蚀而造成报废的钢铁高达总产量的三分之一，其中大约有三分之一不能回收利用。腐蚀给人类造成的损失超过风灾、火灾、水灾和地震等自然灾害的总和。公认的数据表明，因腐蚀造成的损失高达国民生产总值的 3%~5%。据不完全统计，全球每年由于腐蚀带来的经济损失高达 4 万亿美元。我国目前的年腐蚀经济损失为 2 万亿人民币。

腐蚀在吞噬大量钢材的同时，在生产过程中还会造成设备的跑、冒、滴、漏，严重污染环境，甚至引发着火和爆炸，导致厂房、机器和设备破坏，酿成严重的事故。例如，在石油加工和化学工业的生产过程中，由于原料本身以及酸、碱、盐、有机溶剂等腐蚀性介质的影响，加之高温高压等工艺条件的多样性，设备腐蚀造成的后果往往很严重，轻则影响生产、停工处理，重则发生泄漏、中毒、着

火、爆炸，殃及工厂安全，甚至造成重大人员伤亡、生态环境破坏等恶性事故，对人类社会产生巨大的危害。腐蚀问题直接影响许多新技术、新工艺的应用，尤其在化工产品开发方面，因腐蚀问题解决不了，致使一些新产品、新工艺迟迟不能投产的例子有很多。材料腐蚀是一个重大的社会不安全、不安定和降低社会运行效率的因素，材料腐蚀导致的次生灾害与损失大大高于其直接损失与灾害。材料腐蚀间接损失是其直接经济损失的两倍以上。

武器装备的腐蚀失效问题，是长期困扰各国军队的主要问题之一，军事装备的高质量和高可靠性是完成既定军事任务和保持战斗力的基本保障条件之一。由于武器在各种苛刻环境中引起的腐蚀失效问题造成装备彻底丧失战斗力的例子不胜枚举。

可见，材料腐蚀导致的次生灾害多么惨烈！虽然材料腐蚀每时每刻都在静悄悄地发生，但是材料腐蚀导致的次生灾害却不是静悄悄的！材料静悄悄地腐蚀和由此导致的损失和惨烈的次生灾害，要充分引起社会各界和广大民众的关注。

基于以上原因，准确预测材料腐蚀寿命十分重要。

本书所述研究工作针对我国海洋大气环境中材料腐蚀寿命研究的迫切需求，尝试提出环境腐蚀寿命的概念，在大量海洋大气环境暴露数据积累的基础上，结合金属大气腐蚀初期规律研究成果，力图建立系列化的室内腐蚀加速试验技术，以期比较准确地对金属海洋大气环境腐蚀寿命进行预测。这对评价材料海洋大气环境耐蚀性、海洋工程设计选材及腐蚀控制都具有非常重要的意义。

本系列研究工作是在科技部国家科技基础条件平台建设项目(No.2005DKA10400)、“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，在此一并感谢！感谢为我国材料大气环境腐蚀做过和正在继续做出各种贡献的单位和同志们，特别是师昌绪院士、王光雍教授、徐金堃教授和张三平研究员。

参加本书相关研究工作的有李晓刚教授、肖葵研究员、董超芳教授、高瑾研究员、程学群研究员、吴俊升研究员、杜翠薇教授、刘智勇副教授、卢琳副教授、刘安强博士、骆鸿博士、邢士波博士、崔中雨博士、吴军硕士、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，本书存在一些不妥之处在所难免，敬请读者赐教与指正。

作 者

2016年5月

目 录

丛书序

丛书前言

前言

第1章 海洋大气腐蚀性分级	1
1.1 海洋大气环境概述	1
1.2 环境因素观测与海洋大气腐蚀性分级	4
1.3 腐蚀暴露试验与海洋大气腐蚀性分级	6
1.4 结论	11
参考文献	11
第2章 碳钢海洋大气腐蚀行为与机理	12
2.1 碳钢在青岛和西沙海洋大气环境中的腐蚀行为	12
2.2 碳钢在室内模拟大气环境中的腐蚀行为	18
2.3 碳钢在西沙和青岛海洋大气环境中的腐蚀机理	22
2.4 结论	26
参考文献	26
第3章 海洋大气环境腐蚀寿命的内涵	27
3.1 环境腐蚀寿命的概念	27
3.2 环境腐蚀寿命预测的一般方法	30
3.3 服役环境与室内加速腐蚀环境谱	32
3.4 室内外腐蚀试验相关性	33
3.5 海洋大气环境腐蚀性分级分类与腐蚀寿命内涵	37
3.6 结论	38
参考文献	38
第4章 海洋大气环境室外腐蚀行为	40
4.1 海洋大气环境中的全面均匀腐蚀	40
4.2 海洋大气环境中的全面非均匀腐蚀	43
4.3 海洋大气环境中的点腐蚀	47
4.4 结论	50

参考文献	50
第5章 海洋大气环境室外腐蚀的电化学机理	51
5.1 碳钢海洋大气环境室外腐蚀的电化学机理	51
5.2 铝合金海洋大气环境室外腐蚀的电化学机理	54
5.3 不锈钢海洋大气环境室外腐蚀的电化学机理	56
5.4 结论	58
参考文献	59
第6章 海洋大气环境室内加速腐蚀试验方法	60
6.1 当量腐蚀加速关系的确定原理	60
6.2 利用稳态极化曲线进行腐蚀当量折算	61
6.3 室外腐蚀过程与主要环境影响因素的关系	66
6.4 室内加速腐蚀试验环境谱	71
6.5 结论	74
参考文献	75
第7章 室内外腐蚀试验相关性	76
7.1 碳钢室内外腐蚀试验相关性	76
7.1.1 腐蚀过程动力学比较	76
7.1.2 腐蚀形貌比较	77
7.1.3 腐蚀产物比较	78
7.1.4 腐蚀电化学特性比较	78
7.2 铝合金室内外腐蚀试验相关性	82
7.2.1 腐蚀过程动力学比较	82
7.2.2 腐蚀形貌比较	83
7.2.3 腐蚀产物比较	84
7.2.4 腐蚀电化学特性比较	84
7.3 不锈钢室内外腐蚀试验相关性	86
7.3.1 腐蚀过程动力学比较	86
7.3.2 腐蚀形貌比较	88
7.3.3 腐蚀产物比较	89
7.3.4 腐蚀电化学特性比较	89
7.4 结论	91
参考文献	92
第8章 海洋大气腐蚀寿命预测建模与验证	93
8.1 海洋大气腐蚀寿命预测建模	93

8.2 海洋大气腐蚀寿命预测模型计算与验证	97
8.2.1 Q235 碳钢海洋大气腐蚀寿命预测模型计算与验证	97
8.2.2 LF2 铝合金海洋大气腐蚀寿命预测模型计算与验证	98
8.2.3 316 不锈钢海洋大气腐蚀寿命预测模型计算与验证	100
8.3 铝合金构件寿命评估应用	101
8.3.1 室内加速腐蚀试验环境谱	101
8.3.2 室内加速腐蚀试验环境谱的修正与标定	102
8.3.3 腐蚀加速试验与寿命评估结果	103
8.4 结论	104
参考文献	105

第1章 海洋大气腐蚀性分级

海洋大气环境极其复杂,随着地球经纬度和海岸地理条件的差异,温度、湿度、辐照度、氯离子浓度、盐度、污染物(如 SO_2)等主要环境因子及其耦合作用对材料腐蚀行为的影响差异很大,因此对其腐蚀特性与机理的认识不能一概而论,既有短期和长期作用的不同,又有对各种材料,例如碳钢和低合金耐候钢影响的不同。探讨海洋大气腐蚀机理,首先必须在长期实地观测的基础上,对海洋大气环境腐蚀进行分级分类研究,这是正确认识其腐蚀机理、准确估算腐蚀寿命和正确而低成本使用材料的前提与基础。

对金属材料大气腐蚀环境进行分级分类已经有了比较成熟的方法,就是从环境因子和金属腐蚀速率观测两方面进行金属大气腐蚀的分级分类。环境因子主要考虑金属表面润湿时间、氯离子和污染物的含量等;金属腐蚀速率观测主要以铁、锌、铅和铜的年腐蚀速率测量数据作为分级分类的依据。对我国大气环境腐蚀性分级分类的研究,已经有较多的工作积累,但是对包括南海在内的我国海洋大气腐蚀性分级分类工作的系统研究工作,尚未见报道^[1]。

本章在已成熟的大气腐蚀分级分类方法的基础上,结合大量我国海洋大气环境的长期观测数据,选择 Q235 碳钢在包括西沙的海洋大气环境中长期暴露腐蚀的结果分析,对我国主要海域的海洋大气腐蚀特性和腐蚀分级分类进行了系统研究与归纳,力图为腐蚀寿命评估和正确选材提供依据。

1.1 海洋大气环境概述

海水含有大量盐类、溶解氧、二氧化碳、海洋生物和腐败的有机物,是有一定流速、盐度一般在 3.2%到 3.75%之间的电解质溶液。海水的平均电导率约为 $4 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,远远超过河水 ($2 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和雨水 ($1 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。海水

温度在 $0\sim 35^{\circ}\text{C}$ 之间变化。如我国青岛附近海域水温为 $2.7\sim 24.3^{\circ}\text{C}$ ，年平均气温为 13.6°C ；南海榆林海域水温为 $20.0\sim 32.2^{\circ}\text{C}$ ，年平均气温为 27°C 。在海面正常情况下，海水表面层被空气饱和。氧的浓度随水温变化大体在 $5\sim 10\text{mg/L}$ 范围内变化。海水中 pH 通常为 $8.1\sim 8.3$ ，这些数值随海水深度而变化，如果植物茂盛导致 CO_2 减少，溶氧浓度上升，pH 接近 9.7。当在海底有厌氧细菌繁殖时，氧含量低且含有 H_2S ，pH 常低于 7，局部区域可能更低。

海洋与大气其实是一个系统的两个方面，且相互作用十分复杂，海洋与大气相互作用的机制是：地球表面的太阳辐射有一半以上被海洋所吸收，在释放给大气之前，先被海洋贮存起来，并被洋流携带至各处重新分布。大气一方面从海洋获得能量，改变其运动状态；另一方面又通过风场把动能传给海洋，驱动洋流，使海洋热量再分配。这种热能转变为动能，再由动能转变为热能的过程，构成了复杂的海洋与大气相互作用。

海洋对大气的作用是热力作用；大气对海洋的作用是动力作用。海洋主要的输送物质能量的形式为洋流，大气则是大气环流。海洋与大气之间进行着大量且复杂的物质和能量交换，其中的水、热交换，对气候以至地理环境具有深刻的影响。海洋通过蒸发作用，向大气提供水汽。大气中约 86% 的水汽是由海洋提供的。海洋水在太阳能的作用下变为水蒸气，海洋水变为大气水，在风力的作用下，飘到陆地上空，遇冷凝结，形成降雨。大气中的水以降水或径流的形式返回海洋，从而实现大气与海洋的水分交换。这就是一个水循环。浪花带起的海盐的细小微粒能够帮助高空水蒸气凝结成水滴或冰晶，形成云朵和细雨。

在海洋与大气的相互作用中，海洋大气的温度与湿度是两个最重要的指标，同时温度和湿度也是影响材料腐蚀的两个最重要的指标。另外，影响海洋大气中材料腐蚀的因素就是大气的成分。海水吸收二氧化碳，是巨大的碳储库，一方面是海水溶解二氧化碳，一方面是海水中自养生物光合作用吸收二氧化碳放出氧气。对二氧化硫、二氧化氮等气体的吸收就是硫循环和氮循环。其次是空气中的灰尘杂质进入大海后会在理化、生物作用下沉积在海底，经过几万年的积压后演化成为沉积岩。

海洋大气环境污染对材料腐蚀影响重大。大气污染物在大气中平均停留时间少至几分钟,多至几十年、百余年。大气污染主要来自生活污染源、工业污染源和交通运输污染源。大气污染物有数十种之多,主要大气污染物有颗粒物、硫氧化物 SO_x 、氮氧化物 NO_x 、CO 和 CO_2 以及烃类 C_xH_y 。

中国海洋大学何玉辉等的研究表明^[2],中国近海大气气溶胶中水溶性离子浓度较高的主要原因是东亚地区自然源和人为源的输入,同时,在合适的气象条件下这些高浓度的气溶胶通过大气输送到太平洋上空,进而影响大洋海区大气的化学组成和生态环境。主要研究结果如下:①2009年黄海春季航次总悬浮颗粒物样品中主要水溶性离子的平均浓度变化顺序是: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$; $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$ 。2009年夏季航次是: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$; $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ 。2009年冬季航次是: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。综合分析发现黄海采集的样品受人为排放污染的影响程度较大。②2009年东海春季航次样品中主要水溶性离子的平均浓度大小顺序为: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$ 。与黄海春季航次基本相似;秋季航次与冬季航次的平均浓度变化大体一致,大小顺序分别为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$; $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$; 和 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$; $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。各航次中 SO_4^{2-} 的浓度比例基本维持在 30% 左右,有所下降,而 NO_3^- 所占比例变化不大,说明了二次离子在大气输送过程中的亏损程度不同。③2009年南海冬季航次气溶胶样品中二次离子与以上航次存在显著性变化,即二次离子所占比例明显低于海洋源离子。主要水溶性离子的平均浓度大小顺序为: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$; $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 。海盐离子占总测定离子的比例高达 55%,说明南海海域采集的样品受人为活动影响程度相对较小。

以上研究结果是指海洋上空大气的情况,事实上,绝大部分海洋材料是在海岸线附近服役的,海岸线附近的海洋大气与海洋上的大气是有所区别的。主要表现在沿岸各种污染物浓度增加,距海岸线越远,氯离子浓度降低。表 1.1 给出了国家材料环境腐蚀平台在海南万宁观测的结果,结果表明,随着与海岸线之间的距离越来越远,海洋大气中氯离子浓度呈指数级别降低。

表 1.1 距海岸线不同距离氯离子浓度统计表

与海岸线距离/m	氯离子浓度 /[mg · (100cm ³ · d) ⁻¹]
25	5.9988
95	1.3076
165	0.8571
235	0.2345
305	0.1608
375	0.0988

1.2 环境因素观测与海洋大气腐蚀性分级

国家材料环境腐蚀平台所属的海洋大气试验站分别为：青岛站、舟山站、琼海站、万宁站和西沙站。其中琼海站离海岸线的距离为 10km 左右，其余各站试验观测点都在海岸线上。表 1.2 给出各个海洋大气试验站长期观测得到的环境数据，其中西沙站是连续 4a 观测得到的平均值，其余各站是连续 16a 观测得到的平均值。从表 1.2 中结果可以看出，代表南海海洋大气环境的西沙站具有高温、高湿、高盐雾（Cl⁻沉积率）的特点，但是污染程度却很低；代表黄海海洋大气环境的青岛站具有高污染的特点，SO₂ 沉积率高于其他各站 2 个数量级以上；代表东海海洋大气环境的舟山站虽然污染因素不及青岛站，但是其雨水的 pH 却明显低于其他各站，表现出显著的酸雨特性。以上环境因素特性将对金属腐蚀程度、机理和寿命造成决定性的影响。

表 1.2 各个海洋大气试验站的环境数据

站名	平均温度/℃	相对湿度/%	润湿时间/(h/a)	降雨量/(mm/a)	日照时间/(h/a)	Cl ⁻ 沉积率/[mg/(100cm ² ·d)]	SO ₂ 沉积率/[mg/(100cm ² ·d)]	雨水 pH
青岛	12.5	71	4049	643	2078	0.250	1.184	4.58
舟山	16.7	75	5251	1317	1366	0.046	0.041	4.45
琼海	24.5	86	6314	1881	2116	0.784	0.150	6.90
万宁	24.6	86	6736	1563	2043	0.387	0.060	5.00
西沙	27.0	82	5600	1526	2675	1.123	< 0.001	6.50