



JINSHU DE DAQI FUSHI
JIQI SHIYAN FANGFA

金属的大气腐蚀 及其实验方法

万 晔 著



化学工业出版社



JINSHU DE DAQI FUSHI
JIQI SHIYAN FANGFA

金属的大气腐蚀 及其实验方法

万 晔 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

金属的大气腐蚀及其实验方法/万晔著. —北京:
化学工业出版社, 2013. 12
ISBN 978-7-122-18600-3

I. ①金… II. ①万… III. ①大气腐蚀试验-金属腐
蚀试验-研究 IV. ①TG174

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 254305 号



责任编辑: 韩亚南 张兴辉
责任校对: 吴 静

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 12½ 字数 235 千字 2014 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

序

材料在大气环境中的腐蚀可以引起基础设施（如桥梁、铁路等）和各类设备（如机械、电子元器件等）的失效，为国民经济带来巨大损失和社会危害。其间接损失要远大于直接损失，更是很难准确估算。

大气腐蚀是一门综合性的学科，发展还不到 100 年。大气腐蚀是材料与周围大气环境相互作用的结果。通常是潮湿气体在材料表面形成薄液膜发生电化学反应引起的。环境湿度和污染程度不同，液膜形态、厚度和成分就会不同，从而也就会造成形式不同、速率不同的大气腐蚀。至于在干燥大气中，铜、银也会因氧化失去光泽，在存在还原性硫化物的条件下，则完全不需要水分也能发生腐蚀。近年来人们更加意识到，即便是轻微的腐蚀，也会给电子器件的功能带来致命性的危险。由此可见谈到大气腐蚀，我们就必须直接面对气相、液相、薄液膜、固相分解、腐蚀产物的剥离和流失等一系列多学科交叉的复杂问题和挑战。迄今，由于问题的复杂性，我们还不能监控和准确描述大气腐蚀过程中同时发生的一切。

多年来，设计大气腐蚀模拟实验系统，研究环境因素的影响，认清大气腐蚀过程的动力学规律和机理，一直是国内外科学界关注的研究内容。其目的是寻求预防和缓解腐蚀的措施，预测材料在大气环境中的使用寿命，确保服役过程的安全和可靠。

近年来，固体表面分析和数字化技术取得了巨大的进步，使我们在固体表面成分、价态、形貌等方面的分析能力发生了根本性的变化。非真空、高分辨、实时原位的测量技术进步很快，例如石英晶体微天平、原子力显微镜、开尔文探针等。它们与电化学和氧化基础理论相结合，为阐明大气腐蚀过程的机理提供了良好的契机。

“六五”以来，国家科委和国家自然科学基金相继设置重大专项开展自然环境腐蚀研究，取得了良好的进展。万晔博士从“九五”开始参加上述课题，并专注于大气腐蚀研究。她在国内外多年研究的基础上将自己完成的工作进一步分析、归纳、总结成书。书中较系统地介绍了大气腐蚀的基本理论、试验方法和研究现状，总结了钢、铝、镁、铜、银等各类典型金属材料的大气腐蚀的新规律。这些结果得之不易，也很有应用价值。例如，她将纯银和紫铜在模拟系统中得到的腐蚀结果和现场暴露实验结果进行了相关性研究，不仅得到了较好的相关系数，而且在大气腐蚀模拟实验系统中获得了较高的加速因子。

我国目前有关大气腐蚀的专著还很少，这本书对我国从事大气腐蚀的研究人员和工程技术人员都会有重要的参考价值。我愿意将本书介绍给读者，促进大气腐蚀研究取得更新的进展，也希望催生更多的作品问世。

柯伟

2013-9-26

前言

材料、能源和信息是现代文明的三大支柱，而材料又是能源与信息的载体及依托，没有它就无法进行能量和信息的转换、传输与利用。然而材料在大气环境中容易发生腐蚀失效，并直接关系到其使用的可靠性，制约其后期的使役过程。

由于 80% 的材料都是在大气环境中使用的，材料在大气环境中的腐蚀涉及国民经济的各个领域和部门，带来巨大的社会危害和经济损失。据 1978 年的调查报告统计，由于环境腐蚀每年造成的损失就已高达 700 亿美元。随着全球经济的进一步发展，极端自然环境频发，给材料的安全使用带来了更严重的挑战。因此材料在大气环境中的腐蚀问题，如是否能够安全使用，以及能够安全使用的寿命更加引起了人们的重视。

正是在这样的背景下，本人萌发了写作此书的动机。由于本人从国家自然科学基金“九五”项目开始，一直进行材料在自然环境中的腐蚀规律与预测方面的研究，如参与国家自然科学基金“九五”重大项目“材料自然环境腐蚀预测及规律性研究”、国家自然科学基金“十五”重大基金项目“材料自然环境腐蚀规律与行为预测研究”、国家自然科学基金重点项目“典型大气环境中金属腐蚀的影响因子及锈层演化机制的研究”、美国的一些科研项目如“Corrosion Pilot Program”、“Innovative Corrosion Control”，以及主持国家自然科学基金“海洋大气环境因素对银的腐蚀作用机制”等项目中关于金属大气腐蚀的研究，因此将本人进行的这些工作进行分析、归纳和总结，针对几种典型金属在大气腐蚀试验站暴露后的腐蚀特点，设计了相关的大气腐蚀模拟实验系统，研究了典型的环境因素对这些金属的影响。根据这些金属在模拟大气中的不同环境因素作用下的腐蚀行为，提出了这些金属在模拟大气环境中相应的腐蚀动力学规律和大气腐蚀机理。为了考察大气腐蚀模拟实验系统的适用性，将纯银和紫铜在模拟系统中得到的腐蚀结果和现场暴露实验结果进行了相关性研究，不仅得到了较好的相关系数，而且在大气腐蚀模拟实验系统中模拟得到的实验过程能获得较高的加速因子，对于预测材料在大气环境中的使用寿命具有一定的理论意义。

本书的顺利出版，除了要特别感谢国家自然科学基金委对材料自然环境腐蚀方向的连续支持外，还要感谢我的导师曹楚南院士、严川伟研究员以及美国弗吉尼亚大学的合作导师 Robert G. Kelly 教授。另外我要特别感谢柯伟院士，也十分感谢美国的 Abbott 博士无私地提供在美国大气腐蚀试验站的一些研究数据，感谢中国科学院金属研究所的王振尧研究员和北京科技大学的高瑾研究员提供的金属在中国

大气腐蚀试验站的一些研究数据。同时我还要感谢沈阳建筑大学的材料可靠性研究课题组、燃料电池研究组，美国弗吉尼亚大气的电化学研究中心，以及中国科学院金属研究所的大气腐蚀课题组的所有成员，正是在这些机构和研究者们的支持下，本人才能取得这些研究成果。因此我将本人做的这些工作进行分析、归纳和总结，并期望以此书作为一个献礼，来回报他们，也以此来感谢那些关心材料自然腐蚀和材料可靠性的所有工作者们。

由于著者水平有限，书中难免有所疏漏，恳请读者批评和指正。

万晔
沈阳建筑大学

目 录

第 1 篇 概述	1
第 1 章 金属的大气腐蚀简介	2
1.1 引言	2
1.2 大气腐蚀的分类	4
1.3 大气腐蚀的影响因素	5
1.3.1 气候因素	5
1.3.2 大气中的污染物	6
1.4 大气腐蚀的特征	9
1.4.1 阴极过程	9
1.4.2 阳极过程	9
1.4.3 欧姆电阻	9
1.5 材料的选取和研究目的	12
参考文献	14
第 2 篇 大气腐蚀的实验方法	17
第 2 章 金属大气腐蚀的暴露方法	18
2.1 大气腐蚀试验站	18
2.1.1 我国典型大气腐蚀试验站	18
2.1.2 美国典型大气腐蚀试验站	20
2.1.3 大气腐蚀试验站的研究发展趋势	21
2.2 现场暴露实验	22
2.2.1 现场实物暴露实验	22
2.2.2 现场挂片暴露实验	22
2.3 实验室模拟加速实验	24
2.3.1 实验室模拟大气腐蚀	25
2.3.2 ASTM B117 盐雾箱的改进	29
参考文献	34
第 3 章 金属大气腐蚀的分析方法	38
3.1 重量分析法	38
3.1.1 失重法	38
3.1.2 增重法	39

3.1.3 石英晶体微天平	39
3.2 形貌分析法	40
3.2.1 扫描电子显微镜	40
3.2.2 聚焦离子束系统	41
3.2.3 原子力显微镜	42
3.2.4 激光扫描共聚焦显微镜	42
3.3 结构分析法	43
3.3.1 红外光谱法	43
3.3.2 X射线衍射法	44
3.3.3 X射线光电子能谱法	45
3.4 电化学分析法	46
3.4.1 大气腐蚀传感器	47
3.4.2 电化学工作站	47
3.4.3 扫描开尔文探针技术	49
参考文献	51

第3篇 典型金属的大气腐蚀行为 53

第4章 钢的大气腐蚀 54

4.1 概述	54
4.2 经预污染处理后钢的大气腐蚀	56
4.2.1 不同污染气体对钢初期腐蚀的影响	57
4.2.2 不同污染气体预处理对钢中后期腐蚀的影响	60
4.3 Q235 钢在可溶盐和二氧化硫污染条件下的大气腐蚀	69
4.3.1 不同可溶盐沉积对 Q235 钢大气腐蚀的影响	69
4.3.2 在含 SO ₂ 的气氛中不同可溶盐污染对 Q235 钢大气腐蚀的影响	79
4.4 本章小结	86
参考文献	87

第5章 紫铜的大气腐蚀 90

5.1 概述	90
5.2 紫铜的热重分析	92
5.3 紫铜在湿热环境中的大气腐蚀	93
5.3.1 腐蚀动力学	93
5.3.2 腐蚀形貌	99
5.3.3 腐蚀产物结构	104
5.3.4 紫铜在湿热大气中腐蚀的影响因素	106

5.3.5 紫铜在湿热大气中的腐蚀机制	109
5.4 本章小结	110
参考文献	111
第6章 纯银的大气腐蚀	113
6.1 概述	113
6.2 纯银在不同表面粗糙度条件下的大气腐蚀	116
6.2.1 表面粗糙度和表面功函的理论	116
6.2.2 表面形貌	120
6.2.3 表面功函	120
6.2.4 表面粗糙度和表面功函相关性模型有效性的验证	120
6.2.5 表面粗糙度对银大气腐蚀的影响	126
6.3 纯银在海洋大气环境下的腐蚀	127
6.3.1 纯银表面腐蚀后的结构和形貌	127
6.3.2 腐蚀产物的数量	129
6.4 本章小结	132
参考文献	132
第7章 镁合金的初期大气腐蚀行为	135
7.1 概述	135
7.2 AZ91D 镁合金在氯化铵污染条件下的大气腐蚀	136
7.2.1 可溶盐在镁合金上的润湿特性	136
7.2.2 氯化铵沉积对 AZ91D 镁合金初期腐蚀特征的影响	140
7.3 MB8 镁合金在氯化铵和二氧化硫污染条件下的大气腐蚀	148
7.3.1 腐蚀失重	149
7.3.2 腐蚀形貌	150
7.3.3 腐蚀产物结构组成	152
7.3.4 腐蚀机理	153
7.4 本章小结	154
参考文献	155
第8章 铝合金的初期大气腐蚀行为	158
8.1 概述	158
8.2 经可溶盐沉积的铝在净化空气中的大气腐蚀	160
8.2.1 可溶盐的吸湿动力学	160
8.2.2 铝在净化空气中的腐蚀	161
8.2.3 铝在含 SO ₂ 气氛中的大气腐蚀	162
8.3 LY12 硬铝合金在两种可溶盐污染条件下的大气腐蚀	165

8.3.1 不同盐沉积对 LY12 铝合金大气腐蚀的影响	166
8.3.2 SO ₂ 存在的条件下盐沉积对 LY12 铝合金大气腐蚀的影响	173
8.4 本章小结	178
参考文献	179
第 4 篇 现场暴露和室内加速腐蚀的相关性	181
第 9 章 实验室模拟加速大气腐蚀的加速性	182
9.1 紫铜的现场挂片和室内加速大气腐蚀的相关性	182
9.2 纯银的现场挂片和室内加速大气腐蚀的相关性	184
9.3 本章小结	186
参考文献	187

第一篇

概述

第 1 章 金属的大气腐蚀简介

1.1 引言

金属应用在工业生产和生活中的各个方面，在人类的生活中和工作中起着十分重要的作用，是科技发展的源动力，但大多数金属在一定条件下都会因腐蚀而受到一定程度的破坏，甚至失效，金属腐蚀所带来的损失是巨大的。金属腐蚀的危害主要表现为：造成巨大的经济损失、严重影响安全、造成环境污染、阻碍新技术的发展、加速自然资源的耗损。因此，研究金属的腐蚀行为，采取防护措施，具有十分重大的意义^[1,2]。

金属腐蚀的定义为：“金属在环境介质的作用下，由于化学反应、电化学反应或物理作用而产生的破坏^[3]”，也可以说金属材料在周围环境作用下发生性能下降、状态改变，直至损坏变质的现象称为金属的腐蚀。近年来，随着相邻学科和新的表面测试技术的发展以及非金属材料，特别是合成材料的大量应用，腐蚀已从传统的金属范畴扩展到材料领域所有类别的材料。但由于金属的热、电、光、力学等性能优良，产量大，金属仍是广泛并且大量使用的材料，人们一直在广泛地研究金属及其腐蚀问题。由于所采用的标准不同，金属腐蚀可以有如下不同的分类^[4]。

依据腐蚀过程的特点，可将其分为：①化学腐蚀，②电化学腐蚀，③物理腐蚀。

依据腐蚀的环境介质，可将其分为：①化学介质腐蚀，②大气腐蚀，③海水腐蚀，④土壤腐蚀。

依据金属被破坏的特征，可将腐蚀分为：①全面腐蚀，②局部腐蚀。

众所周知，自然界存在的金属除了 Au、Pt 等外，绝大多数都是热力学不稳定的，都有与周围介质发生作用而转入氧化（离子）状态的倾向。因此金属发生腐蚀是一种自然趋势，是不可避免的。例如金属构件在大气中因腐蚀而生锈；古文化财产的自然风化；埋于地下的金属管道因腐蚀发生穿孔；钢铁在轧制过程中因高温与空气中的氧作用产生了大量的氧化皮等都属于腐蚀现象。

大气、海水与土壤等自然环境对材料的腐蚀，是日常生活中常见的现象。腐蚀是一个全球性的问题，它对材料的腐蚀导致的经济损失数目巨大。在造成损失方面，最权威的数据是美国政府 20 世纪 70 年代公布的报告。20 世纪 80 年代初期，曹楚南院士参加原国家科委组织的一个赴美考察团，带回了美国公开出版的一份调查报告。美国的一家调查机构与美国国家标准局一起进行调查研究，结果表

明^[5,6]：由于环境腐蚀每年造成的损失高达 700 亿美元，占美国每年国民生产总值 GNP 的 4.2%。这一调查报告 1978 年出版后，在美国引起震动，在世界各国产生极大反响。其后，各国都组织专门力量对环境腐蚀造成的经济损失进行调查。经济损失最低的是日本，调查结果是日本占其 GNP 的 1.8%，英国占其 GNP 的 3.5%，意大利占其 GNP 的 6.6%，波兰最高，占其 GNP 的 6%~10%。这份报告对我国材料界也产生极大影响，我国已经组织专门力量进行全国性大规模调查，并且出版了《中国腐蚀调查报告》^[7]。报告结果表明我国的年腐蚀损失为 5 千亿元，相当于 600 多亿美元。这还仅仅是不完全的统计。加上矿山、冶金、轻工、食品和造纸等行业及民营企业的腐蚀损失，我国的年腐蚀损失会更大^[7]，报告还显示以 2000 年为例，我国年腐蚀损失约占国民生产总值的 6%。

大气腐蚀是指金属在大气条件下发生腐蚀的现象，是最普遍的一种环境腐蚀形式。金属材料从原材料库存、零部件加工到装配和储存过程中都会遭到不同程度的大气腐蚀。大气腐蚀最为普遍，因为金属制品无论在加工、运输和储存保管过程中，都与大气接触，时刻都有产生大气腐蚀的条件^[8]。据报道^[9]，因大气腐蚀失效所造成的损失比其他任何环境中都要严重。大气腐蚀在整个腐蚀领域中所占份额最大，每年因大气腐蚀而损失的金属约占总损失量的 50%以上^[10,11]，而且在几个国家中大气腐蚀的损失竟然占到国民生产总值的 2%~4%^[12]。金属暴露在大气中要比暴露在其他腐蚀介质中的机会更多，在日常生活中，人们经常看到自行车等铁器生锈，铜器表面有青绿色的铜绿，金光闪闪的商店招牌变暗，计算机、电子仪器及周边元器件中所使用的各种电子材料在大气环境下，引起短路、断路、接触不良的故障现象等，都与大气腐蚀作用有关。自然界中大约 80% 的金属构件都是处在大气条件下工作的。即使是化工厂，其所有金属的表面积也有 70% 是暴露在大气之中。比如某工厂硫酸车间的行车架，大气腐蚀的深度每年竟达 0.5mm。涂刷的漆膜只使用了三个月，就全部脱落，进而导致金属构件的腐蚀破坏^[13,14]。又如某厂的联碱车间，开车一年，暴露在大气中的管线外表便生成了 3~5mm 厚的腐蚀产物，轴流泵、电机的风罩完全被腐蚀掉。另外，钢制扶梯、平台以及电器、仪表等材料均遭到严重的腐蚀。随着大气环境的不同，其腐蚀严重性有着明显的差异。在含有硫化物、氯化物、煤烟、尘埃等杂质的大气环境中会大大加重金属的腐蚀。例如钢在海岸的腐蚀要比在沙漠中的大 400~500 倍。又如一个十万千瓦的火力发电站，每昼夜由烟囱排出的二氧化硫就有 100t 之多，空气中的二氧化硫对钢、铜、镍、锌、铝等金属腐蚀的速率很大。特别是在高湿度情况下，二氧化硫会大大加速金属的大气腐蚀。

总之，现代工业的迅速发展对设备材料耐蚀性的要求越来越高，而这些材料的发展又与大气腐蚀机理的研究密切相关。由于大气环境的多样性带来腐蚀机理的复杂性，目前存在的问题还很多，因此值得进一步深入研究。深化不同大气背景条件

下金属腐蚀规律和机制的认识，主要着眼于腐蚀现象的微观分析，建立腐蚀理论，将有助于准确预测腐蚀行为的发生和发展，进一步为构件的设计、选材、失效分析与剩余寿命预测，以及发展新型结构材料及涂层防护材料提供一些理论基础和理论指导。

1.2 大气腐蚀的分类

大气腐蚀指的是暴露在空气中金属的腐蚀，是金属材料在大气环境中发生的一种特殊的电化学腐蚀过程。大气腐蚀的分类方法很多，根据腐蚀金属表面的潮湿程度，可把大气腐蚀分成三类^[1,15,16]。

干大气腐蚀：指在非常干燥空气中表面不存在液膜层时的腐蚀。其特点是在金属表面形成不可见的氧化物膜；某些金属（如铜、银等非铁金属）在被硫化物等所沾污了的空气中产生的失泽作用而形成的一层可见膜等。

潮大气腐蚀：当相对湿度足够高，金属表面存在着肉眼看不见的薄液膜层时所发生的腐蚀，例如铁在没有被雨、雪淋到时的生锈。

湿大气腐蚀：在金属表面存在着肉眼可见的凝结水膜时的腐蚀。当水分以雨、雪、水沫等形式直接落于金属表面时，便发生湿大气腐蚀。

可以定性地用图 1-1^[17]来表示大气腐蚀速率与金属表面水膜层厚度之间的关系。

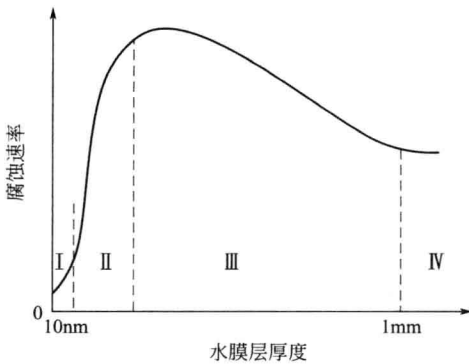


图 1-1 大气腐蚀速率与金属表面上水膜层厚度之间的关系

区域 I：金属表面只有薄薄的一层吸附水膜，约几个水分子厚（1~10nm），没有形成连续的电解液，相当于干大气腐蚀，腐蚀速率很小。

区域 II：由于金属表面液膜厚度增加，水膜厚度约为几十或几百个分子层，形成连续电解液膜层，开始了电化学过程。又由于膜很薄，氧容易扩散进入界面，相当于潮大气腐蚀，腐蚀速率急剧增加。

区域Ⅲ：当金属表面水膜继续增厚（几十到几百个微米），进入到湿大气腐蚀区，氧欲通过液膜扩散到金属表面变得比较困难，所以腐蚀速率有所下降。

区域Ⅳ：金属表面的水膜变得更厚（大于 1mm），相当于全浸在电解液中的腐蚀情况，腐蚀速率基本不变。

应该指出，在实际大气腐蚀情况下，由于环境条件的变化，各种腐蚀形式可以相互转换。而通常所说的大气腐蚀是指在常温下潮湿空气中的腐蚀，也就是只考虑潮和湿大气腐蚀这两种主要的腐蚀形式。

1.3 大气腐蚀的影响因素

大气腐蚀的影响因素很复杂，它主要取决于大气的湿度、成分、温度以及大气中污染物质等气候条件^[1]。

1.3.1 气候因素

大气中的气候因素直接影响着大气的腐蚀作用，其中包括大气中的相对湿度、金属表面润湿时间、气温、日照时间、降雨等因素。

① 大气的相对湿度：从腐蚀机理来看，大气腐蚀实质上是一种水膜下的化学或电化学反应，空气中水分在材料表面凝聚而生成水膜是发生大气腐蚀的基本条件之一，而水膜的形成又与大气中的相对湿度密切相关。因此，空气中的相对湿度是影响大气腐蚀的一个非常重要的因素^[18]。相对湿度对金属材料大气腐蚀的影响不是线性的，而存在某一相对湿度值，当环境的相对湿度超过此值时，金属的腐蚀速率会迅速增加，这值被称为临界相对湿度。不同的材料或同一材料的不同表面状态，对大气中水分的吸附能力是不同的，因此它们有着不同的临界湿度值。几种常用金属材料铁、钢、铜、锌、铝的腐蚀临界相对湿度约在 70%~80%之间。相对湿度大小直接影响金属表面的状态。瑞典的 Sydberger 等人^[19]研究发现抛光的钢、锌、铜、铝样品表面的吸附 SO₂ 的能力与相对湿度有很大的关系。

② 金属表面润湿时间：金属表面润湿是由露水、雨水、融化的雪水和高湿度水分凝聚诸因素引起的。而润湿时间定义为“能引起大气腐蚀的电解质膜，以吸附膜或液态膜形式覆盖在金属表面上的时间”（ISO 9223）。很明显，润湿时间就是反映金属发生电化学腐蚀过程的时间，对金属的大气腐蚀有着极为重要的作用^[20]。时间的长短决定着金属腐蚀的含量，其润湿时间越长，腐蚀越严重。目前关于金属表面润湿时间的研究主要有 Mansfeld^[21] 的研究，以及 Dean^[22]、Cole^[23]、Tidblad^[24] 等人提出的润湿时间的模型。

③ 气温：环境温度及其变化影响着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、水膜的电阻以及腐蚀电池中阴、阳极过程的反应速率^[25]。同时，综合考虑温度与大气相对湿度的影响，当相对湿度低于金属临界相对湿度

时，温度对大气腐蚀的影响很小，但当相对湿度达到金属的临界相对湿度时，温度的影响就十分明显。对一般化学反应而言，温度每升高 10℃，反应速度约提高到 2 倍，因此热带、亚热带海洋地区的大气腐蚀现象尤为严重。

④ 日照时间：对金属材料而言，日照时间过长，会导致金属表面水膜的消失，降低表面润湿时间，使腐蚀总量减少；但对短期腐蚀影响不太明显。

⑤ 降雨：对大气腐蚀主要有两个方面的影响，一方面由于降雨增大了大气中的相对湿度，使金属表面变湿，延长了润湿时间。同时因降雨的冲刷作用破坏了腐蚀产物的保护性，这些因素都会加速金属大气腐蚀过程。另外在污染大气中的降雨往往形成酸雨，从而也会导致腐蚀的加速。另一方面，因降雨能冲稀或冲洗掉金属表面的污染物和灰尘而减缓腐蚀。

除以上影响腐蚀的气象因素外，风向、风速和降尘等直接影响材料的表面状态，因此也对金属的腐蚀产生着不可忽视的影响。

1.3.2 大气中的污染物

大气污染物主要由含有 S、C、N 元素的气体以及其他固态颗粒组成。一般认为，大气污染物的主要组成如表 1-1 所示^[1]。

表 1-1 大气污染物的主要组成

气 体	固 体
含硫化物： SO_2 、 SO_3 、 H_2S	灰尘等细微颗粒物
氯和含氯化物： Cl_2 、 HCl 、 HClO	NaCl 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 CaCO_3 等无机盐
含氮化合物： NO 、 NO_2 、 NH_3	Al_2O_3 、 ZnO 等金属氧化物粉末
含碳化合物： CO 、 CO_2	

注：另外还有 O_3 及低分子量的有机化合物（主要为 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的化合物）。

(1) 大气中有害气体的影响

大气污染物对金属的腐蚀影响极为重要，如 SO_2 ^[26-39]、 NO_x ^[30-34,40]、 O_3 ^[41,43]、 CO_2 ^[44,45]、有机卤代烃^[46]等。在大气污染物质中，硫的氧化物 SO_x 影响最为严重，特别是 SO_2 ，在城市或工业区大气中含量甚高^[14]（表 1-2）。石油、煤燃烧的废气都含有大量的 SO_2 。由于冬季用煤比夏季多， SO_2 的污染更为严重，对腐蚀的影响也更严重。如铁、锌等金属在 SO_2 气氛中生成易溶的硫酸盐化合物，它们的腐蚀速率和 SO_2 的含量呈直线关系，如图 1-2 所示^[14]。一般来说，金属表面液膜的 pH 值约在 2~7 之间，如果空气被 SO_2 等酸性气体严重污染时，pH 值较低；当空气较为清洁时，pH 值较高。

表 1-2 各种大气中 SO_2 的沉积速率

大气种类	沉积速率/[$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]
乡村	10~30
城市	可达 100
工业	可达 200

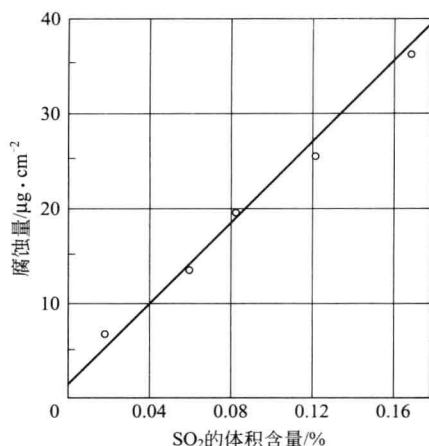


图 1-2 大气中 SO₂ 含量对碳钢腐蚀的影响

目前, SO₂ 能加速金属腐蚀速率的机理主要有两种看法, 其一是在高湿度条件下, 由于水膜凝结增厚, SO₂ 参与了阴极去极化作用, 当 SO₂ 含量大于 0.5% 时, 此作用明显增大。虽然大气中 SO₂ 含量很低, 但它在溶液中的溶解度比氧约高 1300 倍, 对腐蚀影响很大。其二是认为有一部分 SO₂ 被吸附在金属表面 (如铁), 与铁反应生成易溶的硫酸亚铁, 硫酸亚铁进一步氧化并由于强烈的水解作用生成了硫酸, 硫酸又和铁作用, 整个过程具有自催化反应的特征, 反应如下:



H₂S 气体在干燥的大气中会使铜、黄铜和银变色, 在潮湿大气中会加速铜、黄铜、镍、镁以及铁的腐蚀。H₂S 溶入水中形成电解质溶液使金属表面的水膜不仅酸化, 而且增加导电性, 从而加速腐蚀。

在目前工业较快发展阶段, 特别是随着石化、汽车工业的发展, 大气中含氮、碳化合物的污染大增。有的地方可能已超过以往燃煤工业硫的污染。如 CO₂, 大气中的浓度为 0.03%~0.05% (体积百分比), 在水膜中约为 10~5 mol·L⁻¹。因此含氮和碳的化合物对材料的腐蚀问题日益引起了人们的重视。

(2) 酸碱盐的影响

环境介质酸碱性的改变, 将影响去极化剂 (如 H⁺) 的含量及金属表面膜的稳定性, 进而影响腐蚀速率的大小。中性盐类对金属腐蚀的影响取决于很多因素, 如腐蚀产物的溶解度、阴离子的特性, 特别是氯离子。海盐粒子中的氯离子具有强烈的穿透性, 可容易穿过表面腐蚀产物层而渗透到基体^[47]。氯离子不但能破坏 Fe、Al 等金属表面的氧化膜, 而且能增加液膜的导电性, 使腐蚀速率增加。