

金属大气腐蚀实验方法进展与研究动态

The review and progress of experimental methods for atmospheric corrosion of metals

郑传波^{1,2}, 黄彦良¹, 朱永艳^{1,2}, 李言涛¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

中图分类号: P734;P755.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2005)11-0077-04

金属材料及其制品与所处的自然环境间因环境因素的作用而引起材料变质或破坏称为金属材料的大气腐蚀^[1]。金属材料的大气腐蚀机制主要是材料受大气中所含的水分、氧气和腐蚀性介质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两种,在干燥无水分的大气环境中发生的腐蚀属化学腐蚀,其它情况下均属于电化学腐蚀,但它又别于全浸在电解液中的电化学腐蚀,它是在电解液薄膜下的电化学腐蚀,水膜的厚度及干湿交变频率、氧的扩散速度等因素,都影响着大气腐蚀的过程与速度。因此,研究金属大气腐蚀的工作十分复杂,金属大气腐蚀的研究方法也多种多样。作者在总结前人工作的基础上,结合自己前期的工作,对大气腐蚀的实验方法及其进展进行了探讨。

1 金属大气腐蚀的实验方法与研究动态

1.1 现场试验

把专门制备的金属试片置于现场实际应用的环境介质中进行试验,称为现场试验。现场试验是研究大气腐蚀的最常用的方法,其特点是腐蚀介质和试验条件均与实际使用情况严格相同、试验结果可靠、试验操作简单,缺点是环境因素无法控制、腐蚀条件变化较大、周期长、试片易失落、试验结果较分散、重现性差等。

基于现场试验的真实、可靠性,各国对金属材料的大气腐蚀现场试验都十分重视,做了大量的工作。20 世纪初,有些国家就已经开始用这种方法对金属材料在大气环境下的腐蚀行为进行研究工作。20 世纪初,美国队率先开展材料大气腐蚀与防护的试验工

作,美国国家标准局(NBS)美国材料和试验学会(ASTM)等单位互相合作,建立了大气腐蚀试验网^[2]。1930 年始,英国钢铁研究协会建立了大气腐蚀试验网。日本与有关企业合作,建立大气腐蚀试验站 20 多个,对金属材料等进行系统的自然环境腐蚀试验与材料耐蚀性评定。根据国家建设发展的需要,中国从 20 世纪 50 年代末开始建立全国的大气腐蚀试验网站,60 年代中期到 70 年代试验中断,1980 年开始恢复。现已在中国典型的城市、乡村、海洋及工业大气区建立大气环境腐蚀试验站 10 个,开始了我国常用材料的长期、系统的自然环境腐蚀试验和研究工作^[3],对材料使用与改进都有着很大的指导作用。Chandler, Ailor^[4,5]等人对自然环境大气腐蚀数据进行了积累,总结了腐蚀规律,探讨了腐蚀机制,取得了较大的成果。较为系统、全面的暴露实验是 shastry 等人的实验。美国曾在 523 个城市进行为期 25 a 的大气腐蚀调查,并绘制了大气腐蚀图^[6]。目前,我国已经建立了全国 8 个不同气候环境地区的黑色金属、有色金属和涂渡层 3 大类材料的大气腐蚀数据库^[7~9];绘制辽宁省及海南省的材料大气腐蚀图^[11,12],这些工作为国民经济各项工程提供了必需的基本信息。于国才等^[9]对沈阳地区碳钢和耐候钢在工业大气环境下,进行了为期 9 a 的大气户外曝晒试验,结果分析表明,4 种材

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-05-17

基金项目: 青岛市重点实验室专项项目(04-2-JS-131)

作者简介: 郑传波(1980-),男,山东莱芜人,硕士,主要从事海洋钢在海洋大气中的环境致脆机制与氢渗透行为研究;黄彦良,通讯作者,电话: 0532-82898743, E-mail: hyl@ms.qdio.ac.cn



料的腐蚀失重与试验时间的关系遵循指数规律,碳钢腐蚀较重,耐候钢腐蚀较轻,表现出较好的耐候性。大量的实验表明^[10~14],影响大气腐蚀的因素主要有3个:润湿时间,二氧化硫含量,盐粒子含量。梁彩凤^[15]通过分析中国7个试验点17种钢的8 a大气腐蚀数据,认为对于碳钢和低合金钢,危害最大的污染是二氧化硫及氯离子,对于非耐候钢,湿热条件对长期腐蚀的影响非常大。

理论研究方面,汪轩义^[15]等运用模式识别技术,通过对影响金属大气腐蚀主要因素的聚类分析,初步研究了运用典型地区金属大气腐蚀数据预测和评价有关地区大气环境腐蚀性,为腐蚀工程建设提供有参考价值的数据。运用模糊数学综合评价方法^[16],根据国际标准化组织 ISO9223 大气腐蚀性分级标准和我国大气腐蚀网站的腐蚀数据,对中国典型地区的大气腐蚀进行了综合评价。蔡建平等^[17]发展了人工神经网络技术来预测碳钢和低合金钢的大气腐蚀性。栾艳冰等^[18]用神经网络技术建造碳钢和低合金钢大气腐蚀知识库,效果明显。Cai 等人构建了一个 5-8-1 的神经网络模型来预测大气腐蚀行为^[19],采用的输入因子为温度、相对湿度时间、暴露时间、二氧化硫浓度和氯离子浓度,输出结果为腐蚀深度。Pintos 等人用 ANN 技术对南美洲大气腐蚀进行了预测^[20],数据来自 14 个国家 72 个测试点,研究了相对湿度时间,氯离子浓度,二氧化硫浓度,湿度等因素的影响,误差小于线性回归模型。

1.2 实验室试验

为了研究生产实践中已经发生或可能发生的腐蚀问题及有关理论问题,可以在实验室内有目的地将专门制备的小型金属试样在人工配制的(或取自自然环境)受控制的环境介质条件下进行腐蚀试验,这称为实验室试验。优点是(1)可以充分利用实验室测试仪器及控制设备的严格精确性;(2)可以自由选择试样的大小和形状;(3)可以严格地分别控制各个影响因素;(4)周期较短,重现性好。但实验室试验不能很好地模拟真实大气环境,实验室试验一般包括模拟试验和加速试验两类,其结果应该以现场暴露实验为参照依据。(1)实验室模拟试验:这是一种不加速的长期试验,即在实验室的小型模拟装置中,尽可能精确地模拟自然界或工业生产中遇到的介质及环境条件,或在专门规定的介质条件下进行试验。试验条件容易控制、观察和保持,结果可靠,重现性高。但是,模拟试验的周期长,费用也较大。Svensson 和 Johansson 等人^[21,22]从模拟自然大气条件出发,成功研究了不同温度和湿度下几种污染气体成分在与大气环境中浓度相近时

对 Zn 腐蚀行为的影响,发现 Zn 大气腐蚀过程与温度具有相关性。(2)实验室加速试验:这是一种人为控制试验条件加速的腐蚀试验方法。加速方法包括盐雾试验、电解腐蚀试验(EC 试验)、湿热腐蚀试验、二氧化硫气体腐蚀试验、硫化氢气体腐蚀试验、膏泥腐蚀试验等。盐雾试验包括中性盐雾试验(NSS)、醋酸盐雾试验(ASS)等,被认为是模拟海洋大气对不同金属作用的最有用的方法,并且与室外大气腐蚀试验具有良好的相关性^[23]。电解法适用于钢铁件和锌压铸件上的 Cu-Ni-Cr 或 Ni-Cr 多层镀层的加速腐蚀试验,其原理是使镀层不连续处暴露出的镍层在电解液中发生阳极溶解,从而获得镀铬层的完整性状况。湿热腐蚀试验主要用于考虑冷凝水膜的作用,主要用于模拟热带地区的大气条件,在高温高压下能加速电偶腐蚀,所以此法对产品组合件的综合性能鉴定很适合。但试验周期较长。二氧化硫气体腐蚀试验是一种模拟工业大气和污染气氛条件的加速腐蚀试验方法,适用于检验汽车零部件镀层、电子器件触点的耐蚀性及对接触特性的影响等。我国国家标准 GB2423.19-81 规定了评定含 SO₂ 大气对贵金属镀层的电子触点和连接件的耐蚀性及其对接触特性的影响之试验方法。膏泥腐蚀试验方法主要适用于 Cu-Ni-Cr 或 Ni-Cr 和镀铬层的加速腐蚀试验,模拟汽车上的电镀件经含有尘埃、盐类等泥浆溅泼后遭受的腐蚀情况,与室外大气试验具有良好的相关性。Pourbaix 首先提出用干湿周期循环试验方法研究大气腐蚀,较好的模拟金属在大气下的真实条件,与室外有良好的相关性。

1.3 实物试验

实物试验是将待试验的金属材料制成实物部件、设备或小型试验装置,在现场的应用条件下进行的腐蚀试验。这种试验如实地反应了实际使用的金属材料状态及环境介质状态,包括加工、焊接产生的应力、热经历和工况应力等作用影响,能够比较全面、正确地提供金属材料在实际使用状态下的性能。但试验周期冗长,费用高,在进行实物试验前,必须先进行实验室试验和现场试验,取得足够数据后才可考虑实物试验。

1.4 电化学测试方法

金属材料的大气腐蚀是一种电化学腐蚀。当金属表面的电解液膜极薄时,金属的腐蚀情况与浸入溶液里时有很大区别。随电解液膜不断减薄,腐蚀电流逐渐增大,在膜层即将干燥的最后阶段,金属的腐蚀最为严重。Rosenfeld 的研究也指出,金属表面的电解液膜的减薄,增加了氧化还原的速率,从而提高了由扩散控制的腐蚀速度。电化学实验技术有润湿时间,



并发展了润湿时间仪用来连续测量大气腐蚀过程,结果表明电池电流随电解液膜厚度减小而急剧增加,在液膜干燥前达到一个峰值。还有极化电阻^[24]等,这些方法一直使用到现在。除此之外,还有以下以下方法:(1)电化学阻抗:用小幅度正弦交流信号扰动电解池,并观察体系在稳态时对抗扰动的跟随情况,通过分析阻抗数值,计算金属溶液界面的等效电路图。张万灵等用在户外暴露的带锈试样在 NaHSO_4 溶液中进行 EIS 测量,采用传统的三电极系统,结果表明, EIS 图上均有两个时间常数,由于锈层较厚,扩散层明显,低频段有一条直线,不是单一的 Warburg 阻抗。清华大学^[25]通过非原位电化学阻抗研究了锌初期大气腐蚀产物的形成,效果较好。(2)Kelvin 电极技术:80 年代后期, stratan^[26,27]等首先将 Kelvin 探头振动电容法技术应用到金属腐蚀研究中,对环境试验中大气腐蚀的电化学研究测试带来了突破性进展。它的基本原理是在待测金属上方,有一块上下振动的惰性金属,振动改变了待测金属与探头间的距离和极间电容,从而感生出交变电流。王佳、水流彻的研究^[32]表明利用 Kelvin 测得的电位与用微参比测的电位之间有很好的线性关系。北京航空材料研究院已经开展了此方面的研究工作,与中国科学院海洋研究所合作研制了 Kelvin 探头大气腐蚀测量仪。中国科学院金属所也建立了 Kelvin 振动探针装置,用天环境腐蚀的现场监测。由于 Kelvin 电极在测量时不与金属直接接触,也不和表面液膜接触,测量结果不受溶液压降的影响。利用这种技术可以对薄液膜下金属表面电位分布进行测量,也可测得极化曲线^[28]。孙志华等^[29]用此技术,测得了液膜下金属电极电位及极化曲线,为研究大气环境下的材料腐蚀行为提供了先进的技术和方法。Akira Tahara 等^[30]用此技术研究了 Fe/Zn 电偶在薄液膜下的腐蚀,探头以垂直于 Fe/Zn 的分界线方向从 Zn 扫到 Fe, Zn 区的 E_{kp} (Kelvin Potential) 几乎一致,而 Fe 区的 E_{kp} 离分界线越远,其值上升至孤立存在时的电位, Fe 区的过渡区范围表征了 Zn 对 Fe 的阴极保护范围。Nazarov 等^[31]用扫描 Kelvin 探针研究了金属和聚合物涂料界面,结果表明界面双电层电压降对所测得的电位值起主要作用。(3)石英晶体微天平的应用:石英晶体微天平 (QCM) 是一种具有纳克级灵敏度的质量检测仪器,是根据压电谐振原理,来实现对电极表面质量变化的监测。借助于 QCM 的超高灵敏度,可以原位地对金属在大气腐蚀过程中的质量变化进行实时的监测, Zakipour^[32]和 Forslund^[33]曾分别用此法对大气腐蚀初期或短期内的动力学规律进行了研究。但电极的制备技术制约了 QCM 的发

展,虽然原则上可以通过气相沉积法和电镀来制备,但技术较为落后,阻碍了其发展。

1.5 物理学研究方法

随着物理学的发展,精密仪器的出现,腐蚀研究也越来越微观化。在腐蚀研究中常用的现代物理方法有光信息法,电子信息法,离子信息法等。其中光信息法包括椭圆偏光法, X-射线荧光光谱法 (XRFS), X-射线衍射法 (XRD) 等。电子信息法包括透射电子显微镜 (TEM), 扫描电镜 (SEM), 电子探针法 (EPMA), 俄歇电子能谱法 (AES) 等。离子信息主要指二次离子质谱法 (SIMS)。SEM 可给出金属在不同时期表面形态,观察表面局部腐蚀行为。XRD 与 AES 结合使用可对腐蚀产物进行分析,判断腐蚀产物中的元素组成并可进行半定量分析。利用 XRD 可获得具有一定含量晶型物质的信息。红外光谱可用于部分产物的鉴定,如非晶型 FeOOH 。原位红外和原位原子力显微镜的联合使用不仅能实时观察形貌变化,还能分析产物的形成过程。Wadsak 等^[34]就用原位红外和原位原子力显微镜成功地研究了 Cu 的初期腐蚀过程。可以说,物理学方法在腐蚀研究中的应用越来越广泛。

2 结束语

随着电化学测试技术及物理学的发展,大气腐蚀研究正从宏观走向微观,从定性走到定量,从长期试验发展到短期试验,研究大气腐蚀的方法会越来越多,但每种方法都有自己的优缺点,需要它们相互补充,同时发展,从多个角度对金属大气腐蚀进行研究分析。作为大气腐蚀中的一种有力手段,电化学测试技术也在不断的发展完善。但单凭电化学技术也无法全面、深入的了解金属大气腐蚀。应该将电化学测试技术与各种物理学手段有机结合起来,大气腐蚀的研究前景一定更为广阔。Schmutz^[35]等结合原子力显微镜与 Kelvin 探头,在给出金属表面的电位分布同时在原子尺度上给出了腐蚀形貌的变化。Astrup 等^[36]将 IRAS, QCM, AFM 结合起来,对 Cu 在潮湿空气中的腐蚀行为进行了原位研究,得到了 Cu 表面的氧化膜的动力学生长公式及与温度的关系。这些研究工作为进一步研究金属在多种因素协同效应下的腐蚀机理提供了可能,这些技术的相互结合也正体现了研究金属大气腐蚀的发展趋势。

参考文献:

- [1] 中国腐蚀与防护学会.腐蚀与防护全书,自然环境的腐蚀防护——大气·海水·土壤[M].北京:化学工业出版社

- 社,1997,4—10.
- [2] 王光雍.环境腐蚀考察团出国考察报告[J].腐蚀科学与防护技术,1989,1(2):41—44.
- [3] 王光雍,舒启茂.材料在大气、海水、土壤环境中的腐蚀数据积累及腐蚀与防护研究的意义与进展[J].中国科学基金,1992,6(1):40—48.
- [4] Chandler K A, Kilculen M B. Atmospheric corrosion of carbon steels[J]. **Corrosion**,1974, 5: 24—28.
- [5] Ailor W H. Atmospheric Corrosion[M].New York:John Wiley and Sons,1982.86—92.
- [6] 王向农译.腐蚀控制手册[M].北京:石油工业出版社,1988.12.
- [7] 屈祖玉,王光雍.材料大气腐蚀数据库系统[J].中国腐蚀与防护学报,1991,11(4): 373—377.
- [8] 孙成,黄春晓.辽宁城市污染大气腐蚀调查研究[J].全面腐蚀控制,2000,14(3):1—3.
- [9] 于国才,王振尧.沈阳地区碳钢及耐候钢的腐蚀规律研究[J].腐蚀与防护,2000,21(6):243—245.
- [10] 侯文泰,于敬敏.钢的大气腐蚀性4年调查及其机理研究[J].腐蚀科学与防护技术, 1994,6(2): 137—142.
- [11] 王振尧,陈鸿川.海南省的大气腐蚀性调查[J].中国腐蚀与防护学报,1996,16(3): 225—229.
- [12] 黄春晓,吴维.辽宁省的大气腐蚀性调查[J].中国腐蚀与防护学报,1993,13(1): 19—26.
- [13] 梁彩凤,侯文泰.环境因素对钢的大气腐蚀的影响[J].中国腐蚀与防护学报,1998, 18(1):1—6.
- [14] Hou W, Liang C. Eight-year atmospheric corrosion exposure of steel in China[J]. **Corrosion**, 1999,55(1):65—73.
- [15] 汪轩义,王光雍.模式识别在金属大气腐蚀预测中的应用[J].腐蚀科学与防护技术, 1998,10(3): 171—173.
- [16] 汪轩义,王光雍.我国典型地区大气腐蚀性的综合评价[J].腐蚀科学与防护技术,1996,8(1): 79—83.
- [17] 蔡建平,柯伟.应用人工神经网络预测碳钢低合金钢的大气腐蚀[J].中国腐蚀与防护学报, 1997,17(4):303—306.
- [18] 栾艳冰,李顺华,屈祖玉.用神经网络技术建造碳钢和低合金钢大气腐蚀知识库[J].北京科技大学学报,2002,24(5):571573.
- [19] Cai Jianping, Cottis R A, Lyon S B. Phenomenological modeling of atmospheric corrosion using an artificial neural network[J]. **Corros Sci**,1999, 41(10): 2 001—2 030.
- [20] Pintos S, Queipo N V, Rincon O T D, *et al*. Artificial neural network modeling of atmospheric corrosion in the MICAT project[J]. **Corros Sci**,2000,42(1):35—52.
- [21] Svensson J E, Johansson L G. The synergistic effect of hydrogen sulfide and nitrogen dioxide on the atmospheric corrosion of zinc[J]. **Electrochem Soc**, 1996,143(1): 51—57.
- [22] Falk T,Svensson J E, Johansson I G. The influence of carbon dioxide in the atmospheric corrosion of zinc[J].**Electrochem Soc**,1998,145 (9):2 993—2 999.
- [23] 金蕾,唐其环.大气腐蚀的模拟加速试验方法研究[J].腐蚀科学与防护技术,1995,7(3):214—215.
- [24] Stern M, Geary A L. Structure of chemically deposited nickels[J]. **Electrochem Soc**,1957,104: 56—60.
- [25] Chung S C,Lin A S,Chang J R,*et al*. EXAFS study of atmospheric corrosion products on zinc at the initial stages[J].**Corros Sci**,2000,42(9): 1 599—1 610.
- [26] Stratmann M. The investigation of the corrosion properties of metals,covered with adsorbed electrolyte layers :A new experimental technique[J]. **Corros Sci**,1987, 27(8):869—872.
- [27] Stratmann M,Streckel H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers: verification of the experimental technique[J]. **Corros Sci**,1990,30 (6-7): 681—696.
- [28] 王佳,水流彻.使用 Kelvin 探头参比电极技术进行薄液层下电化学测量[J].中国腐蚀与防护学报,1995,15(3):173—179.
- [29] 孙志华,刘明辉,李家柱,等.大气腐蚀电化学测定研究[J].航空材料学报,2000,20(3): 120—123.
- [30] Akira T, Toshiaki K. Potential distribution measurement in galvanic corrosion of Zn/Fe couple by means of Kelvin probe[J]. **Corros Sci**, 2000,42(4):655—673.
- [31] Nazarov A P, Thierry. D. Scanning Kelvin probe study of metal/polymer interfaces[J]. **Electrochimica Acta**,2004, 49(17-18):2 955—2 964.
- [32] Zakipour S,Leygraf C. Studies of corrosion kinetics on electrical contact materials by means of QCM and XPS[J].**Electrochem Soc**,1986, 133(5):873—878.
- [33] Forsuund M,Leygraf C.A QCM probe developed for outdoor in-situ atmospheric corrosivity monitoring[J]. **Electrochem Soc**,1996, 143(3):839—844.
- [34] Wadsal M,Astrup T,Odenevall Wallinder I,*et al*. Multianalytical in situ investigation of the initial atmospheric corrosion of bronze[J].**Corros Sci**, 2002, 44(4):791—802.
- [35] Schmutz P, Frankel G S. Characterization of AA2024-T3 by scanning Kelvin probe force microscopy[J]. **Electrochem Soc**,1998,154(7):2 285—2 291.
- [36] Astrup T, Wadsak M, Schreiner M, *et al*. Experimental in situ studies of copper exposed to humidified air[J].**Corros Sci**,2000, 42(6):957—967. (本文编辑:刘珊珊)