



纯锌在我国热带海洋大气环境 耐蚀寿命预测模型

范嘉雯¹, 程学群^{1,2}, 李晓刚^{1,2,3}, 肖 葵^{1,2}, 董超芳^{1,2}

(1. 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083;

2. 腐蚀与防护教育部重点实验室, 北京 100083;

3. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘 要: 采用周浸加速腐蚀试验模拟纯锌在热带海洋大气环境的腐蚀行为, 通过对比腐蚀形貌、腐蚀产物、腐蚀动力学等定性和定量地评价周浸试验与户外大气暴露腐蚀试验的相关性。结果表明: 周浸腐蚀试验后, 纯锌的腐蚀形貌、腐蚀产物组成及腐蚀动力学均与实际海洋大气环境暴露结果具有较好的相关性; 通过灰色关联分析法分析发现采用 2%NaCl 溶液模拟万宁大气、5%NaCl 溶液模拟西沙大气兼具模拟性和加速性; 采用周浸加速腐蚀试验方法建立纯锌在万宁、西沙两种海洋大气环境下服役的耐蚀寿命预测模型, 分别为 $T_{wn}=95.23t^{1.01}$ 、 $T_{xs}=841.60t^{0.16}$ 。

关键词: 海洋大气腐蚀; 室内加速腐蚀; 相关性; 加速性; 耐蚀寿命预测

中图分类号: TG174.3

文献标志码: A

随着沿海城市的发展和海洋资源的不断开发, 越来越多的金属材料被广泛的应用于热带海洋大气环境中, 然而热带海洋大气环境恶劣, 常常带有高温、高湿、高盐雾等特点, 使金属受到严重的腐蚀, 影响其正常使用^[1]。因此, 服役于热带海洋大气环境中的金属材料除考虑其力学性能以外, 还要将其腐蚀行为作为重点考虑和研究对象, 从而为其在热带海洋大气环境中的长期服役安全和寿命保障提供数据支撑。锌作为仅次于 Fe、Al、Cu 排名第四常见金属, 广泛应用于电池制造业及钢铁材料的防护领域^[2-6]。海洋大气环境是锌及其合金镀层的典型服役环境之一, 锌的防护层比较容易遭受腐蚀破坏, 这些腐蚀失效所引起安全事故和经济损失是非常惨重的^[7-8]。因此, 研究纯锌在热带海洋大气环境中的腐蚀行为及寿命预测具有重要的工程意义。

目前, 对锌及其合金的热带海洋大气环境耐蚀寿命预测, 主要是参照户外挂片腐蚀试验结果^[9-10]。然而, 户外挂片腐蚀试验及其产生的腐蚀数据有很多局限性^[11-15], 如挂片腐蚀试验周期长, 无法迅速满足工业需求; 试验站的腐蚀环境会随经济发展而发生改变, 使得户外腐蚀数据滞后于环境变化, 重现性不佳; 新

材料不断被研发出来, 无法快速预测其实际服役耐蚀性能。通过室内加速腐蚀试验结果去预测实际服役环境的腐蚀规律, 可以有效解决室外暴露试验周期长等问题, 却也是环境腐蚀领域的难题之一^[16-18]。可靠的室内加速腐蚀试验需要具备良好的模拟性^[19-21]。朱志平等^[22]研究锌在模拟工业大气环境下的腐蚀行为, 陈文娟等^[23]研究了模拟工业-海岸大气中 pH 值对 Q235B 钢腐蚀行为的影响, 刘雨薇等^[4]研究了锌在模拟酸雨大气环境中的腐蚀行为, 张琳等^[24]研究了模拟海洋工业大气环境中 Q235 钢及耐候钢的腐蚀行为, CHIAVARI 等^[25]研究了青铜在加速老化试验中的腐蚀行为, KUSMIEREK 等^[26]研究了工业大气环境下 Fe、Cu、Zn 的腐蚀行为以及污染物对腐蚀的影响。以上研究仅停留在金属的室内模拟腐蚀行为分析或室外暴露行为研究, 而没有深入研究室内外腐蚀行为的关联性。因此, 为了准确预测纯锌在热带海洋大气环境中的腐蚀行为及寿命, 有必要通过实验室模拟加速试验, 对比海洋大气挂片腐蚀结果, 建立精确的腐蚀寿命预测模型, 从而完善纯锌在热带海洋大气环境中的腐蚀数据, 为纯锌的进一步使用提供技术和数据支持。

本文作者通过周浸加速腐蚀试验, 结合扫描电子

显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)等分析方法模拟研究了纯锌在我国不同热带海洋大气环境下的腐蚀行为,并建立了相应的腐蚀规律预测模型。

1 实验

1.1 试验材料

试验材料为纯锌(纯度大于 99.99%),试样尺寸为 50 mm×25 mm×3.2 mm,试验前分别用水砂纸逐级打磨至 2000 号至表面光亮均匀,接着用去离子水冲洗干净并用无水乙醇脱水后放入干燥器内备用。试验前需用游标卡尺测量试样的原始尺寸,使用精度为 0.01 mg 的电子天平称量试样的原始质量。

1.2 试验方法及参数

在实际大气环境中,受空气的相对湿度、光照、降雨、凝露等天气因素的影响,金属表面发生电化学腐蚀的水膜层并不能长期存在,金属表面的大气腐蚀过程并不是一个连续的过程,而是干湿交替的循环过程。因此,本试验采用周期浸润加速腐蚀试验的方法模拟大气腐蚀过程。试验设备为北京科技大学腐蚀与防护中心自主研发的 EA-08 型周浸腐蚀试验箱。

周浸试验参数的确定参照国家标准 GB/T 19746—2005《金属和合金的腐蚀 盐溶液周浸试验》。我国海洋大气环境具有代表性的万宁、西沙大气试验站的主要环境参数^[27-28]如表 1 所列。以气象环境特点为参考,设置 1%、2%、3.5%、5%和 7%这 5 种质量分数的 NaCl 溶液模拟 Cl⁻沉降量的差异;以 60 min 为一个循环周期,15 min 浸润+45 min 干燥;周浸箱水浴温度和箱内空气温度均设定为(40±2)℃,周浸试验的取样周期为 24、48、96、192、360、720 h。

表 1 大气试验站 2006—2012 年的主要环境参数^[27-28]

Table 1 Main environmental parameters of atmospheric test stations in 2006—2012^[27-28]

Exposure site	Cl ⁻ deposition/ (μg·cm ⁻² ·d ⁻¹)	SO ₂ deposition/ (μg·cm ⁻² ·d ⁻¹)	Total RH>80%/ (h·a ⁻¹)
Wanning	3.87	0.478	6736
Xisha	11.23	<0.01	5600

试验后将带锈试样放置在 80℃饱和乙酸铵溶液中泡洗 8~10 min 除去腐蚀产物,再用去离子水冲洗,无水乙醇脱水,电风吹干后置于干燥器内,24 h 后,

称其质量,计算腐蚀质量损失。

采用 Quanta-250 型环境扫描电子显微镜(SEM)观察锈层及除锈后试样的表面形貌,采用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)定量分析锈层中物相组成。

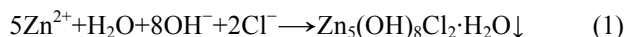
2 结果与讨论

2.1 室内外相关性的定性分析

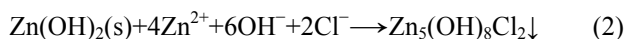
纯锌试样分别在 1%、2%、3.5%、5%、7%NaCl 溶液中加速腐蚀 24、48、96、192、360 和 720 h 后取出。图 1 和 2 所示分别表示试样在 5 种浓度 NaCl 溶液中加速腐蚀 720 h 的宏观和微观形貌,图 3(a)~(e)分别表示试样在 5 种浓度 NaCl 溶液中加速腐蚀 720 h 并除锈后的微观形貌。由宏观形貌可见 Zn 在 Cl⁻环境下生成白色粉末状腐蚀产物,发生条沟状腐蚀,且随着 Cl⁻浓度增高,腐蚀产物增多变厚。由微观形貌可见,Zn 在 5 种模拟溶液中均发生了较为均匀的腐蚀,在 5%NaCl 溶液中腐蚀程度最严重。舒德学等^[2]研究纯锌试样在万宁大气环境暴露的腐蚀,发现纯锌发生均匀腐蚀并生成白色腐蚀产物;刘安强^[29]给出了纯锌涂层试样在西沙大气环境暴露不同时间的微观腐蚀形貌,与本加速腐蚀试验的腐蚀形貌对比发现两者非常相似。这说明采用周浸腐蚀试验对万宁、西沙大气环境下纯锌的腐蚀情况进行模拟加速试验满足腐蚀形貌相似的原则。

将纯锌试样在不同 Cl⁻含量模拟溶液中加速腐蚀 192、360、720 h 后的腐蚀产物进行 XRD 检测,其中锌在 3.5%NaCl 溶液中加速腐蚀 720 h 的检测结果如图 4 所示。分析发现纯锌试样在 NaCl 溶液中的腐蚀产物主要为 ZnO 和 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O 两种物相。

BERNARD 等^[30]研究指出,在 Cl⁻大量存在的环境中,Zn 的主要腐蚀产物为 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O。大气中的 NaCl 微粒在 Zn 表面薄液膜中的沉降和溶解作用增强了薄液膜的导电性能,加剧了 Zn 的腐蚀;伴随腐蚀反应的进行,Cl⁻和 OH⁻等阴离子向阳极区定向移动,而 Na⁺和 Zn²⁺则向阴极区迁移,从而导致阳极区 Cl⁻的富集及薄液膜 pH 值的增加。同时,阳极区富集的 Cl⁻将导致难溶碱式氯化锌的生成,反应式如下式所示:



另外,当存在适当的离子时,Zn(OH)₂ 可作为碱式氯化锌的前体:



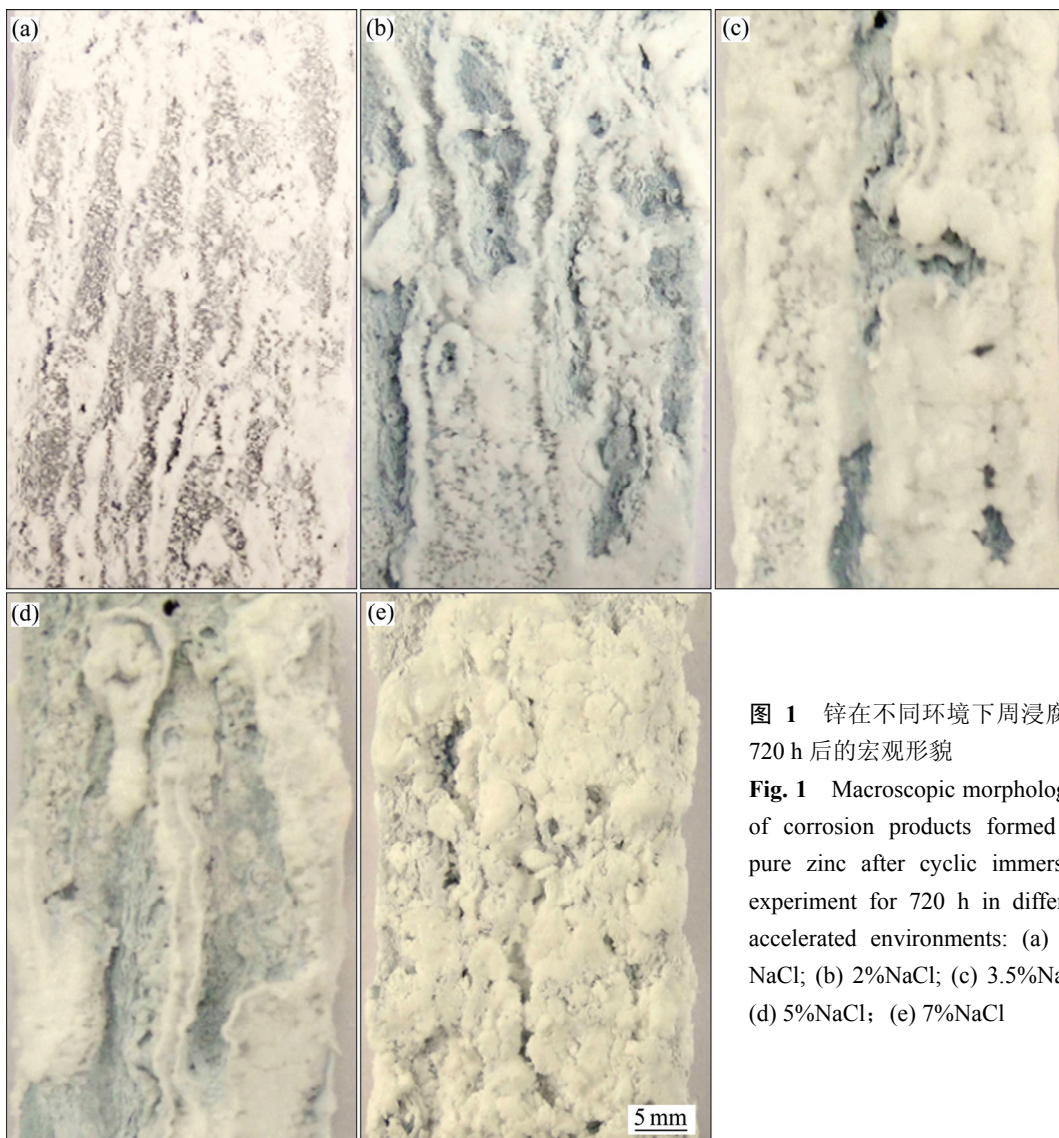


图 1 锌在不同环境下周浸腐蚀 720 h 后的宏观形貌

Fig. 1 Macroscopic morphologies of corrosion products formed on pure zinc after cyclic immersion experiment for 720 h in different accelerated environments: (a) 1% NaCl; (b) 2% NaCl; (c) 3.5% NaCl; (d) 5% NaCl; (e) 7% NaCl

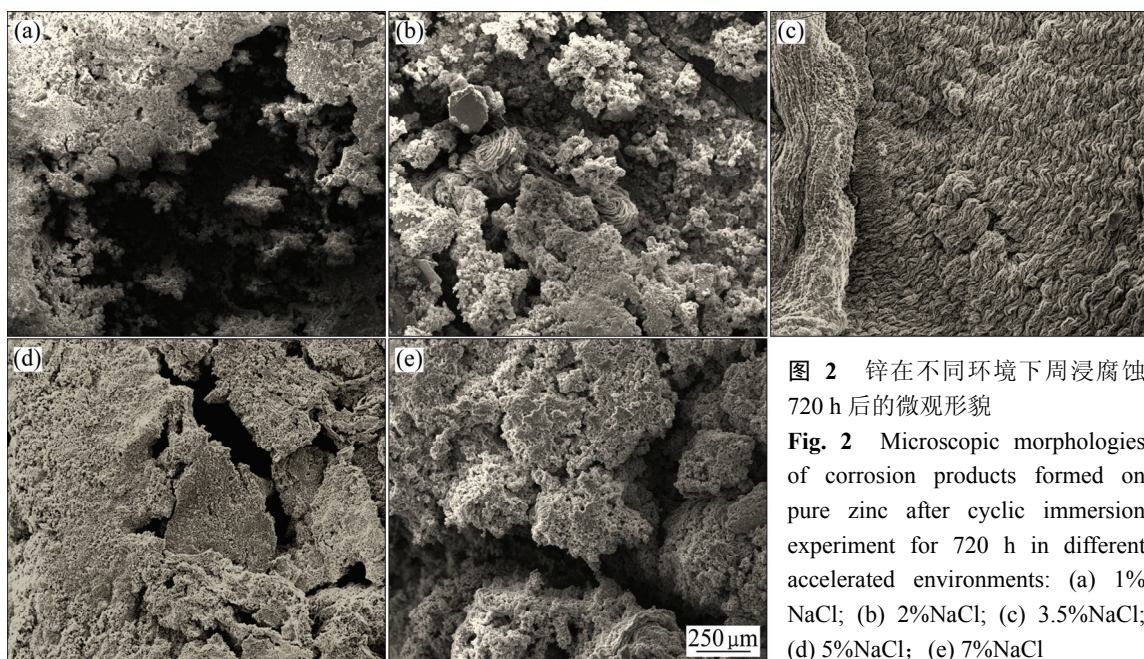


图 2 锌在不同环境下周浸腐蚀 720 h 后的微观形貌

Fig. 2 Microscopic morphologies of corrosion products formed on pure zinc after cyclic immersion experiment for 720 h in different accelerated environments: (a) 1% NaCl; (b) 2% NaCl; (c) 3.5% NaCl; (d) 5% NaCl; (e) 7% NaCl

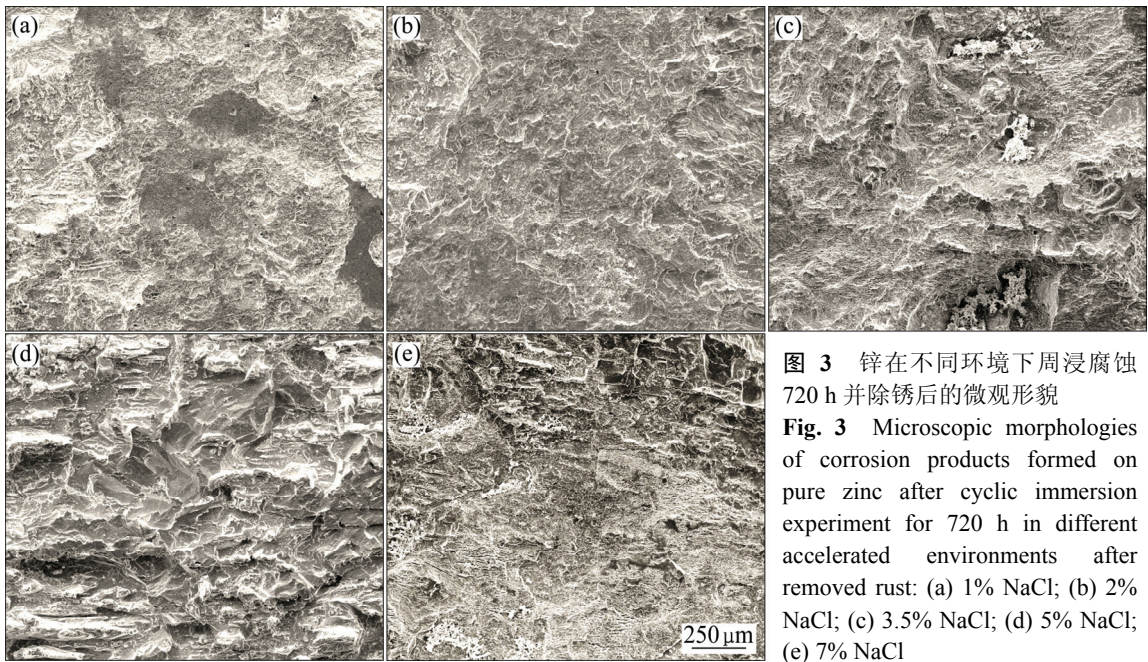


图 3 锌在不同环境下周浸腐蚀 720 h 并除锈后的微观形貌
Fig. 3 Microscopic morphologies of corrosion products formed on pure zinc after cyclic immersion experiment for 720 h in different accelerated environments after removed rust: (a) 1% NaCl; (b) 2% NaCl; (c) 3.5% NaCl; (d) 5% NaCl; (e) 7% NaCl

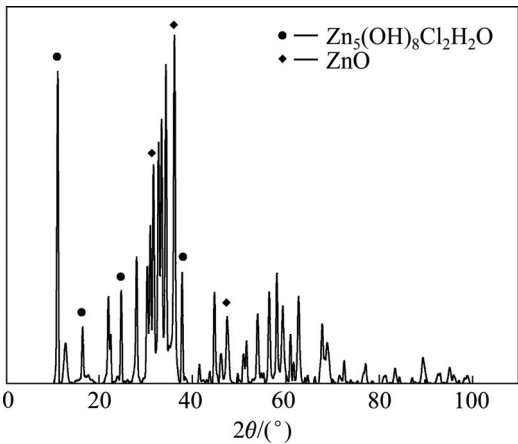


图 4 锌在 3.5%NaCl 溶液中加速腐蚀 720 h 的腐蚀产物 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of pure zinc corrosion products after cyclic immersion experiment in 3.5% NaCl solution

碱式氯化锌在弱酸性环境中是可溶的，容易被雨水冲走，保护性不大。FRIEL^[31]认为这就是在 Cl⁻存在下 Zn 及其合金容易产生点蚀的原因。

研究人员^[32-34]等进行了实际大气环境下的暴露实验，研究结果与本试验研究一致，这说明采用周浸腐蚀试验对万宁、西沙海洋大气环境下纯锌的腐蚀情况进行模拟加速试验满足腐蚀产物相似原则。

2.2 室内外相关性的定量分析

金属在大气环境中的腐蚀规律一般遵循式(3)所示：

$$D = At^n \tag{3}$$

式中： D 为腐蚀质量损失， g/m^2 ； t 为暴露时间， a ； A 和 n 为常数， A 表示单位时间试样的腐蚀量， n 反应了试样腐蚀速率的发展趋势。

将周浸试验后试样的腐蚀质量损失按此幂函数规律进行拟合，获得的曲线参数及室外大气暴露试验参数如表 2 所列，拟合后的相关系数都在 0.80 以上，表明函数拟合性较好。这也一定程度上证实周浸腐蚀试验过程和实际大气腐蚀过程具有相似性。

纯锌试样经过室内周浸试验后的腐蚀动力学曲线如图 5 所示。

采用灰色关联分析的方法量化比较分析实际暴露试验与室内周浸加速腐蚀试验的相关性。根据灰色关联理论，参考数列 X_0 与各比较数列 X_1 、 X_2 、 X_3 …之间

表 2 腐蚀动力学曲线的拟合参数
Table 2 Fitting data of corrosion kinetic curves

Environment	A	n	Correlation, R^2
1%NaCl	1.00923	0.845	0.886
2%NaCl	1.2437	0.943	0.976
3.5%NaCl	0.09575	1.464	0.993
5%NaCl	0.35353	1.234	0.973
7%NaCl	0.13	1.396	0.997
Wanning	91.61	0.95	—
Xisha	1438.83	0.195	—

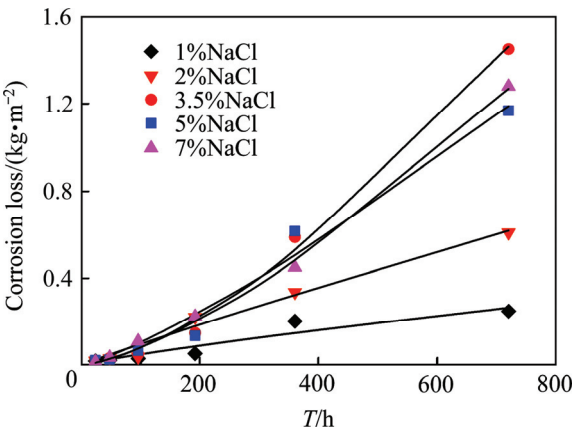


图 5 纯锌试样在不同模拟溶液中的腐蚀动力学曲线

Fig. 5 Corrosion kinetics curves of pure zinc corroded by cyclic immersion experiment in different simulated solutions

的灰关联度 ξ 即可表明两统计量之间的关联程度:

$$\xi = \sum \frac{\min \min(y_0 - y_i) + \rho \max \max(y_0 - y_i)}{(y_0 - y_i) + \rho \max \max(y_0 - y_i)} / n \quad (4)$$

式中: ρ 为分辨系数, 通常取 0.5, $\min \min(y_0 - y_i)$ 和 $\max \max(y_0 - y_i)$ 分别为两级最小差和最大差。关联度 $\xi > 0.6$ 时, 表示该序列具有较好的关联性, ξ 值越大的序列关联度越大。

分别取万宁、西沙大气暴露试验 0.5、1、2、4、8 a 的腐蚀质量损失数据作为参比数列 X_{0WN} 、 X_{0XS} , 而比较数列 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 依次取 135、270、540、

1080 和 2160 h 的室内加速腐蚀质量损失数据来模拟万宁地区, 取 68、135、270、540 和 1080 h 的室内加速腐蚀质量损失数据来模拟西沙地区, 得到原始数据如表 3 和 4 所列。其中, 比较数列使用拟合后的腐蚀动力学曲线得到。

对腐蚀质量损失数据按式(5)进行初值化处理, 结果如表 5 和表 6 所列。

$$Y_i = x_i / x_i(1) \quad (5)$$

式中: x_i 为数列 X 中的每一个数; $x_i(1)$ 为数列 X 中的第一个数。

按式(4)计算统计量之间的灰关联度, 结果如表 7 所列。

结合以上分析可知: 5 种模拟溶液模拟万宁、西沙大气时, 灰关联度都在 0.6 以上, 具有较好的关联性。这说明采用周浸试验对万宁、西沙等海洋大气环境下纯锌的腐蚀情况进行模拟加速试验满足腐蚀动力学过程一致的原则。

2.3 周浸腐蚀加速模型的建立

当试样通过室内加速腐蚀试验达到的腐蚀量 ($D_1 = A_1 t_1^{n_1}$) 与室外大气暴露一定时间的腐蚀量 ($D_2 = A_2 t_2^{n_2}$) 相等时, 室外暴露时间(t_2)与室内加速时间(t_1)的比值即为加速比 K , 如式(6)所示。达到室外一定时间 t 腐蚀量所需的室内加速腐蚀时间 T 的表达式如式(7)所示:

表 3 万宁地区腐蚀质量损失的统计量

Table 3 Statistical magnitude of corrosion mass loss in Wanning

Outdoor time/a	Indoor time/h	X_{0WN}	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
0.5	135	47.42	63.70	127.31	125.88	150.40	122.43
1	270	91.61	114.42	244.76	347.26	353.78	322.20
2	540	176.98	205.52	470.56	958.00	832.15	847.94
4	1080	341.90	369.18	904.67	2642.84	1957.36	2231.53
8	2160	660.51	663.14	1739.25	7290.87	4604.07	5872.74

表 4 西沙地区腐蚀质量损失的统计量

Table 4 Statistical magnitude of corrosion mass loss in Xisha

Outdoor time/a	Indoor time/h	X_{0XS}	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
0.5	68	1256.92	35.68	66.68	46.12	64.53	47.00
1	135	1438.83	63.70	127.31	125.88	150.40	122.43
2	270	1647.06	114.42	244.76	347.26	353.78	322.20
4	540	1885.43	205.52	470.56	958.00	832.15	847.94
8	1080	2158.30	369.18	904.67	2642.84	1957.36	2231.53

表 5 万宁地区腐蚀质量损失的预处理结果

Table 5 Pretreatment results of corrosion mass loss in Wanning

Y_{OWN}	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
1	1	1	1	1	1
1.932	1.796	1.923	2.759	2.352	2.632
3.732	3.226	3.696	7.610	5.533	6.926
7.210	5.796	7.106	20.995	13.014	18.227
13.929	10.410	13.662	57.919	30.612	47.968

表 6 西沙地区腐蚀质量损失的预处理结果

Table 6 Pretreatment results of corrosion mass loss in Xisha

Y_{OXS}	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
1	1	1	1	1	1
1.145	1.785	1.909	2.729	2.331	2.605
1.310	3.207	3.671	7.529	5.482	6.855
1.500	5.760	7.057	20.772	12.896	18.041
1.717	10.347	13.567	57.304	30.333	47.479

表 7 室内外试验的灰关联度

Table 7 Grey correlation of atmospheric exposure tests and accelerated tests

Grey correlation	Wanning	Xisha
$\min \min(Y_0 - Y_i)$	0	0
$\max \max(Y_0 - Y_i)$	43.99	55.59
1%	0.955	0.909
2%	0.986	0.886
3.5%	0.752	0.737
5%	0.853	0.806
7%	0.780	0.758

$$K = t_2 / t_1 = (A_1 / A_2)^{1/n_2} t_1^{n_1/n_2} \tag{6}$$

$$T = (A_2 / A_1)^{1/n_1} t_1^{n_2/n_1} = A_0 t_0^n \tag{7}$$

可见，加速比随腐蚀时间的变化符合 $K=At^n$ 的幂函数关系，是变量而非常量。如已知室内外腐蚀动力学系数，即可获得相应于室外腐蚀量的室内加速腐蚀时间。5 种浓度 NaCl 溶液分别相对于万宁、西沙的 A_0 、 n_0 值如表 8 所列。

分别将模拟万宁、西沙环境的 5 种浓度 NaCl 模拟溶液的周浸加速腐蚀试验所对应的灰关联度和加速比作图，如图 6 和 7 所示。其中加速比是取模拟户外服役 4 年时对应的加速比。

表 8 5 种浓度 NaCl 溶液相对于万宁、西沙的 A_0 、 n_0 值

Table 8 Values of A_0 , n_0 relative to Wanning and Xisha in five different concentrations of NaCl solutions

Relative to Wanning	A_0	n_0	Relative to Xisha	A_0	n_0
1%NaCl	207.54	1.12	1%NaCl	5402.16	0.23
2%NaCl	95.23	1.01	2%NaCl	1766.54	0.21
3.5%NaCl	108.66	0.65	3.5%NaCl	712.94	0.13
5%NaCl	90.33	0.77	5%NaCl	841.60	0.16
7%NaCl	109.68	0.68	7%NaCl	788.67	0.14

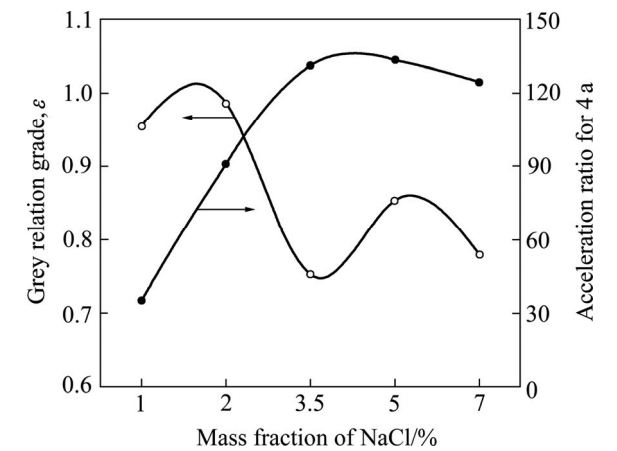


图 6 不同浓度的 NaCl 模拟溶液模拟万宁海洋大气环境的灰关联度和加速比

Fig. 6 Grey correlation and speed-up ratio of Wanning marine atmospheric environment with simulated solutions in different concentrations of NaCl

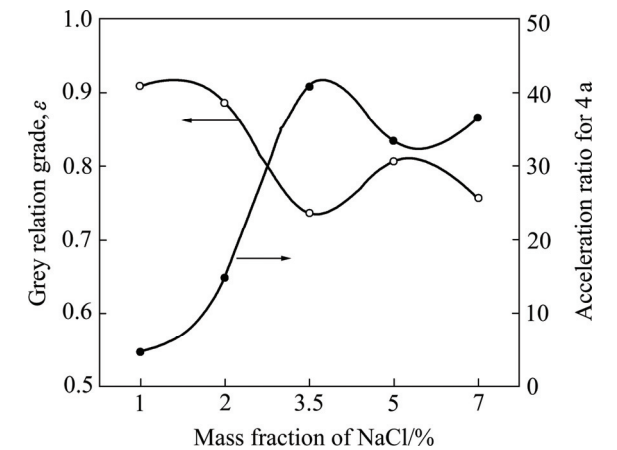


图 7 不同浓度 NaCl 溶液模拟西沙海洋大气环境的灰关联度和加速比

Fig. 7 Grey correlation and speed-up ratio of Xisha marine atmospheric environment with simulated solutions in different concentrations of NaCl

图 6 和 7 表明, 随着 NaCl 模拟溶液浓度的增加, 灰关联度呈下降趋势, 并在浓度超过 3.5% 后趋于稳定; 加速比随着 NaCl 模拟溶液浓度的增加呈上升趋势, 并在浓度超过 3.5% 后趋于稳定。

一般来说, 具有实用性的加速方法需要同时满足两个条件: 1) 较好的模拟性, 本文作者以灰关联度来表征模拟性的优劣, 一般要求灰关联度大于 0.6, 且越高表明模拟性越好; 2) 一定的加速比, 过高的加速比会明显降低模拟性, 而过低的加速比则会大大延长加速试验时间。基于此, 推荐选用 2% 的 NaCl 模拟溶液用来模拟万宁海洋大气环境, 推荐选用 5% 的 NaCl 模拟溶液用来模拟西沙海洋大气环境。

2.4 耐蚀寿命预测

综合以上分析结果, 采用周浸加速腐蚀试验的方法模拟纯锌室外大气暴露结果, 2%NaCl 溶液模拟万宁海洋大气腐蚀、5%NaCl 溶液模拟西沙海洋大气腐蚀。结合式(7), 即可分别建立纯锌在万宁、西沙大气环境的耐蚀寿命预测模型如下式所示:

$$T_{WN}=95.23t^{1.01} \quad (8)$$

$$T_{XS}=841.60t^{0.16} \quad (9)$$

式中: T_{WN} 是采用 2%NaCl 溶液模拟万宁大气环境的周浸腐蚀加速试验时间, h; T_{XS} 是采用 5%NaCl 溶液模拟西沙大气环境的周浸腐蚀加速试验时间, h; t 是实际挂片腐蚀试验时间, a。

式(8)和(9)建立了纯锌周浸加速腐蚀试验时间和户外大气暴露腐蚀时间之间的关联, 该关联实质上即为室内模拟加速环境和室外大气暴露环境之间的严酷性对比。因此, 上述模型的建立虽然是基于纯锌, 但可认为同样适用于腐蚀机理和纯锌基本类似的镀锌材料。

表 9 所列为按照耐蚀寿命预测方法得到的模拟万宁、西沙海洋大气环境的室内周浸试验时间表, 考虑

表 9 预测大气暴露试验的周浸加速时间

Table 9 Indoor simulated accelerated time of prediction model to predict corrosion of zinc

Corrosion life/a	Accelerated time/h	
	Wanning	Xisha
1	96	842
2	192	940
4	385	1048
6	580	1118
8	774	1170

到试验的可操作性, 相关数据进行取整处理。纯锌在万宁、西沙的户外腐蚀情况可以采用相应时间的室内模拟加速试验, 得到试样的腐蚀形貌、腐蚀产物及腐蚀质量损失等相关信息。还可以根据周浸试验结果, 判定材料大致的失效年限, 从而为实际工程应用提供重要依据。

3 结论

1) 纯锌经周浸加速腐蚀试验后, 其腐蚀产物形貌和主要相组成均与万宁、西沙大气环境实际挂片试验结果相似, 表明周浸加速腐蚀试验模拟性较好。

2) 利用周浸加速腐蚀试验模拟锌在室外大气腐蚀的灰关联分析表明: 采用浓度为 2%NaCl 溶液模拟万宁大气, 采用浓度为 5%NaCl 溶液模拟西沙大气均具有较好的关联度以及合适的加速比。

3) 采用周浸加速腐蚀试验方法可建立纯锌在万宁、西沙两种海洋大气环境下服役的耐蚀寿命模型分别为: $T_{WN}=95.23t^{1.01}$ 、 $T_{XS}=841.60t^{0.16}$ 。

REFERENCES

- [1] 崔中雨, 肖葵, 董超芳, 丁源, 王涛, 李晓刚. 西沙严酷海洋大气环境下紫铜和黄铜的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 742-749.
CUI Zhong-yu, XIAO Kui, DONG Chao-fang, DING Yuan, WANG Tao, LI Xiao-gang. Corrosion behavior of copper and brass in serious Xisha marine atmosphere[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 742-749.
- [2] 舒德学, 杨晓然, 罗勇. 纯锌在热带海洋环境下的大气腐蚀行为及规律[J]. 装备环境工程, 2007, 4(3): 45-48.
SHU De-xue, YANG Xiao-ran, LUO Yong. Study of Zn corrosion in tropic marine atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2007, 4(3): 45-48.
- [3] 周学杰, 张三平, 郑鹏华, 周婵, 安江峰. 纯锌在水环境中腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 9-12.
ZHOU Xue-jie, ZHANG San-ping, ZHENG Peng-hua, ZHOU Chan, AN Jiang-feng. Corrosion behavior of pure Zn in water environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(5): 9-12.
- [4] 刘雨薇, 王振尧, 曹公望, 吕旺燕, 苏伟. Zn 在模拟酸雨大气环境中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 375-383.
LIU Yu-wei, WANG Zhen-yao, CAO Gong-wang, LÜ Wang-yan, WU Wei. Corrosion behavior of Zn in simulated acid rain atmospheric environment[J]. The Chinese Journal of

- Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 375–383.
- [5] 钟西舟, 王振尧, 刘艳洁, 王彬彬, 白芳, 窦志宏. 镀锌钢在模拟海洋大气环境下的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(2): 151–155.
- ZHONG Xi-zhou, WANG Zhen-yao, LIU Yan-jie, WANG Bin-bin, BAI Fang, DOU Zhi-hong. Corrosion behavior of galvanized steel in simulated ocean atmosphere[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(2): 151–155.
- [6] 王振尧, 于国才, 韩薇. 3种有色金属在沈阳地区的大气腐蚀规律[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 367–371.
- WANG Zhen-yao, YU Guo-cai, HAN Wei. Three kinds of atmospheric corrosion behaviors of nonferrous metals in Shenyang[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 367–371.
- [7] NATESAN M, VENKATACHARI G, PALANISWAMY N. Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel, zinc, galvanized iron and aluminum at 10 exposure stations in India[J]. Corrosion Science, 2006, 48(11): 3584–3608.
- [8] KOCH G H, BRONGERS M P, THOMPSON N G, VIRMANI Y, PAYER J. Corrosion costs by industry sector[J]. Supplement to Materials Performance, 2002: 4–8.
- [9] CHEN Y, TZENG H, WEI L, SHIH H. Mechanical properties and corrosion resistance of low-alloy steels in atmospheric conditions containing chloride[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 398(1): 45–59.
- [10] 曾华波, 张慧霞, 邓春龙, 李国希, 吴建华. 船体钢室内加速腐蚀和海水腐蚀的相关性研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 8–12.
- ZENG Hua-bo, ZHANG Hui-xia, DENG Chun-long, LI Guo-xi, WU Jian-hua. Study of the relativity between indoor accelerated test and sea water corrosion test of vessel test[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 8–12.
- [11] 蔡健平, 刘明, 罗振华, 汤智慧, 李斌, 张晓云, 陆峰, 陶春虎. 航空铝合金大气腐蚀加速试验研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(5): 262–265.
- CAI Jian-ping, LIU Ming, LUO Zhen-hua, TANG Zhi-hui, LI Bin, ZHANG Xiao-yun, LU Feng, TAO Chun-hu. Study of accelerated corrosion test of aerometal[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(5): 262–265.
- [12] 曾佳俊, 周学杰, 吴军, 李冬冬, 罗睿, 张三平. 金属材料大气腐蚀试验相关性与寿命预测研究现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(1): 90–94.
- ZENG Jia-jun, ZHOU Xue-jie, WU Jun, LI Dong-dong, LUO Rui, ZHANG San-ping. Study on the correlation of metal material and corrosion life prediction[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(1): 90–94.
- [13] 王振尧, 于国才, 韩薇. 我国若干典型大气环境中的锌腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(4): 191–195.
- WANG Zhen-yao, YU Guo-cai, HAN Wei. Atmospheric corrosion performance of zinc at several selected test sites in China[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2003, 15(4): 191–195.
- [14] 刘明, 张晓云, 陆峰, 陶春虎, 王永哲, 蔡健平, 李牧铮. LC4CS 铝合金大气腐蚀模拟加速实验方法的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(4): 271–274.
- LIU Ming, ZHANG Xiao-yun, LU Feng, TAO Chun-hu, WANG Yong-zhe, CAI Jian-ping, LI Mu-zheng. Accelerated tests for simulation of atmospheric corrosion of LC4 aluminum alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(4): 271–274.
- [15] 冯驰, 黄运华, 申玉芳, 肖葵, 孟凡彰, 李晓刚. 6061 铝合金与 30CrMnSiA 结构钢在模拟工业-海洋大气环境下的电偶腐蚀防护[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1417–1427.
- FENG Chi, HUANG Yun-hua, SHEN Yu-fang, XIAO Kui, MENG Fan-zhang, LI Xiao-gang. Galvanic corrosion and protection of 6061 aluminum alloy coupled with 30CrMnSiA steel in simulative industry-marine atmospheric environment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1417–1427.
- [16] MORALES J, DIAZ F, HERNANDEZ-BORGES J, GONZALEZ S, CANO V. Atmospheric corrosion in subtropical areas: Statistic study of the corrosion of zinc plates exposed to several atmospheres in the province of Santa Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain)[J]. Corrosion Science, 2007, 49(2): 526–541.
- [17] LEBOZEC N, THIERRY D, PELTOLA A, LUXEM L, LUCKENEDER G, MARCHIARO G, ROHWERDER M. Corrosion performance of Zn-Mg-Al coated steel in accelerated corrosion tests used in the automotive industry and field exposures[J]. Materials and Corrosion, 2013, 64(11): 969–978.
- [18] 骆鸿. 严酷海洋大气环境下典型不锈钢加速腐蚀环境谱研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2013: 25–28.
- LUO Hong. The accelerated corrosion environment spectrum research of typical stainless steel in severe marine atmosphere[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2013: 25–28.
- [19] 田玉琬, 程学群, 李晓刚. 海洋大气腐蚀的室内模拟加速试验方法研究[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(8): 781–784.
- TIAN Yu-wan, CHENG Xue-qun, LI Xiao-gang. A study of simulated indoor accelerated testing method for marine atmospheric corrosion[J]. Corrosion and Protection, 2014, 35(8): 781–784.
- [20] 张洪彬, 闫杰, 王斗辉, 王忠. 大气暴露试验和模拟加速试验相关性研究[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2013, 31(S1): 317–321.

- ZHANG Hong-bin, YAN Jie, WANG Dou-hui, WANG Zhong. Correlation of atmospheric exposure test and simulated accelerated test[J]. *Electronic Product Reliability and Environmental Testing*, 2013, 31(S1): 317–321.
- [21] 王秀静, 陈克勤, 张 炬, 张三平, 萧以德. 金属大气暴露与模拟加速腐蚀结果相关性探讨[J]. *装备环境工程*, 2012, 9(1): 94–98.
- WANG Xiu-jing, CHEN Ke-qin, ZHANG Ju, ZHANG San-ping, XIAO Yi-de. Investigation on correlation of atmospheric exposure test and accelerated corrosion test of metals[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2012, 9(1): 94–98.
- [22] 朱志平, 左羨第, 银朝晖. 锌在模拟工业大气环境下的腐蚀行为研究[J]. *装备环境工程*, 2015, 12(4): 1–5.
- ZHU Zhi-ping, ZUO Xian-di, YIN Zhao-hui. Zinc corrosion behavior in simulated industrial atmospheric environment[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2015, 12(4): 1–5.
- [23] 陈文娟, 郝 龙, 董俊华, 柯 伟, 文怀梁. 模拟工业-海岸大气中 pH 值对 Q235B 钢腐蚀行为的影响[J]. *金属学报*, 2015, 51(2): 191–200.
- CHEN Wen-juan, HAO Long, DONG Jun-hua, KE Wei, WEN Huai-liang. Effect of pH value on the corrosion evolution of Q235B steel in simulated coastal-industrial atmospheres[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51(2): 191–200.
- [24] 张 琳, 王振尧, 赵春英, 曹公望, 刘艳洁, 张丹丹. 模拟海洋工业大气环境中 Q235 钢及耐候钢的腐蚀行为[J]. *材料保护*, 2015, 48(2): 19–22.
- ZHANG Lin, WANG Zhen-yao, ZHAO Chun-ying, CAO Gong-wang, LIU Yan-jie, ZHANG Dan-dan. Corrosion behavior of Q235 and weathering steel in simulated marine atmospheric environment[J]. *Materials Protection*, 2015, 48(2): 19–22.
- [25] CHIAVARI C, BERNARDI E, BALBO A, MONTICELLI C, RAFFO S, BIGNOZZI M, MARTINI C. Atmospheric corrosion of fire-gilded bronze: Corrosion and corrosion protection during accelerated ageing tests[J]. *Corrosion Science*, 2015, 100: 435–447.
- [26] KUSMIEREK E, CHRZESCIJANSKA E. Atmospheric corrosion of metal in industrial city environment[J]. *Data in Brief*, 2015, 3: 149–154.
- [27] CUI Z Y, LI X G, XIAO K, DONG C F, LIU Z Y, ZHANG D W. Atmospheric corrosion behaviour of pure Al 1060 in tropical marine environment[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2015, 50(6): 438–448.
- [28] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- CAO Chu-nan. Natural environmental corrosion of Chinese materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [29] 刘安强. 严酷海洋大气环境腐蚀模拟与加速试验方法研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2012: 60–65.
- LIU An-qiang. The research on corrosion simulation and accelerated test method in harsh marine atmosphere[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2012: 60–65.
- [30] BERNARD M, HUGOTLE G A, MASSINON D, PHILLIPS N. Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studied by in situ Raman spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 1993, 35(5/8): 1339–1349.
- [31] FRIEL J. Atmospheric corrosion products on Al, Zn and Al-Zn metallic coatings[J]. *Corrosion*, 1986, 42(7): 422–426.
- [32] 孔 纲, 卢锦堂, 车淳山, 许乔瑜. 热镀锌钢白锈产生原因分析及预防[J]. *腐蚀与防护*, 2005, 26(10): 450–452.
- KONG Gang, LU Jin-tang, CHE Chun-shan, XU Qiao-yu. Analyses of formation of whiterust on hot dip galvanized steel and relevant countermeasures[J]. *Corrosion & Protection*, 2005, 26(10): 450–452.
- [33] 章小鸽. 锌和锌合金的腐蚀[J]. *腐蚀与防护*, 2006, 27(2): 98–108.
- ZHANG Xiao-ge. Corrosion of zinc and zinc alloy[J]. *Corrosion and Protection*, 2006, 27(2): 98–108.
- [34] 李晓刚, 董超芳, 肖 葵, 高 瑾. 西沙海洋大气环境下典型材料腐蚀/老化行为与机理[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- LI Xiao-gang, DONG Chao-fang, XIAO Kui, GAO Jin. Corrosion behavior and mechanism of typical materials in Xisha marine atmospheric environment[M]. Beijing: Science Press, 2014.

Corrosion prediction model of pure zinc in tropical marine atmospheric environment in China

FAN Jia-wen¹, CHENG Xue-qun^{1,2}, LI Xiao-gang^{1,2,3}, XIAO Kui^{1,2}, DONG Chao-fang^{1,2}

(1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory for Corrosion and Protection, Beijing 100083, China;

3. Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: The corrosion behavior of pure zinc in tropic marine environment was simulated by cyclic immersion test, the correlation between cyclic immersion test and outdoor atmospheric test was evaluated qualitatively and quantitatively by comparing the corrosion morphologies, corrosion products and corrosion kinetics. The results show that the corrosion morphologies, compositions of corrosion products and corrosion kinetics after cyclic immersion test are in good correlation after the real atmospheric test. By Grey correlation method, using 2%NaCl solution to simulate Wanning atmosphere and using 5%NaCl solution to simulate Xisha atmosphere meet both simulation and acceleration. The corrosion life-span prediction method of pure zinc in two kinds of marine atmospheric environment is built by cyclic immersion experiments: $T_{wn}=95.23t^{1.01}$, $T_{xs}=841.60t^{0.16}$.

Key words: marine atmospheric corrosion; indoor accelerated corrosion; simulation; acceleration; corrosion prediction

Foundation item: Project(51271023) supported by the National Nature Science Foundation of China; Project (2014CB643300) supported by the National Basic Research Program of China

Received date: 2015-08-25; **Accepted date:** 2015-11-12

Corresponding author: CHENG Xue-qun; Tel: +86-10-62333931-518; E-mail: chengxuequn@ustb.edu.cn

(编辑 王 超)