

文章编号: 1004 - 0609(2003) 02 - 0367 - 06

3 种有色金属在沈阳地区的大气腐蚀规律^①

王振尧, 于国才, 韩 薇

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 通过 Cu, Zn, Al 在沈阳地区的大气暴露实验, 总结了 3 种金属的大气腐蚀规律, 并讨论了干沉降和湿沉降对金属的大气腐蚀影响。结果表明: Cu, Zn 的腐蚀深度与暴露时间呈线性关系; Al 的腐蚀深度与暴露时间呈幂指数关系。利用 X 射线衍射仪和扫描电镜对腐蚀产物的结构和形貌进行分析, 并讨论了 3 种金属大气腐蚀产物的形成过程。

关键词: 大气腐蚀; 有色金属; 污染物; 腐蚀产物

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

材料及其构件的大气腐蚀是普遍存在的, 其腐蚀速率受气象和污染因素的影响。许多研究报告^[1~3], 大气中 S 的污染物和氯离子是普遍而重要的大气腐蚀介质。我国地域辽阔, 自然环境复杂, 所以在各种典型环境中长期积累材料的大气腐蚀数据, 为国家的基本建设和重大工程的防腐决策提供依据, 有重要的实际意义。

目前, 有色金属材料, 特别是 Al 和 Al 合金、Zn 和 Zn 保护层已广泛地应用于交通、运输、建筑、电子、食品等领域, 随着国家西部大开发战略的实施, 这些材料的使用量也在逐年增加, 而且大多数是暴露于大气环境中使用, 因此, 及时研究和总结这些材料在典型环境中的大气腐蚀规律是非常必要的。我国自然环境腐蚀网站已总结了多种材料在各个试验站的大气腐蚀规律^[4], 但尚缺少对有色金属在典型城市工业大气环境的腐蚀规律的研究。沈阳市是典型的重工业城市, 地处东经 123°26′, 北纬 41°46′, 海拔 41.6 m, 属于北温带寒温型气候区的城市工业气候。本文作者总结了 Zn, Al 和 Cu 在沈

阳地区的 8 a 大气腐蚀规律。

1 实验

实验材料为 Zn, Al 和 Cu, 其主要杂质含量见表 1。试样的尺寸为 100 mm × 50 mm × (2~4) mm。将试样编号, 用丙酮除油, 乙醇脱水, 放置干燥器 24 h 后称量质量, 精确到 0.1 mg。为研究湿降和干沉降对金属大气腐蚀影响, 采用了 2 种暴露类型: 一是敞开暴露, 使试样直接受所有气候因素和大气污染的作用; 另一种为加遮盖下暴露, 采用透明聚酯玻璃作遮蔽, 达到防止雨雪的作用, 而棚内仍受到阳光辐射, 空气自由循环流通。参照国际标准 ISO-4542, 在沈阳地区进行大气暴露实验, 实验期间的环境参数见表 2 和表 3。

去除腐蚀产物的方法: Cu 采用 33% 盐酸水溶液; Al 采用 50 mL H₃PO₄+ 20 g CrO₃溶液, 加蒸馏水至 1 000 mL, 80 ℃; Zn 采用 10% 氯化氨, 70 ℃。同时用未腐蚀试样校正除锈液对基材的腐蚀。

表 1 实验材料的杂质

Table 1 Impurities of tested materials(mass fraction, %)

Material	Fe	Ni	Bi	As	Sb	Pb	Sn	Cu	Ca	Si
CuT ₂	0.002 0	0.001 2	0.001 0	0.000 5	0.000 2					
Zn 2	0.012					0.040	< 0.000 5	< 0.000 5	< 0.000 5	
AlL ₄	0.270									0.200

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G19990650); 国家自然科学基金资助项目(59899140)
收稿日期: 2002 - 05 - 24 修订日期: 2002 - 08 - 28 作者简介: 王振尧(1974 -), 男, 副研究员, 硕士。
通讯联系人: 王振尧, 副研究员, 硕士, 沈阳市文萃路 62 号金属所; 电话: + 86 - 24 - 23893544, + 86 - 24 - 23894149;
E-mail: zywang@ icpm. syb. ac. cn.

表 2 1993~2000 年主要气象参数的年平均值

Table 2 Yearly averages of main meteorological parameters from 1993 to 2000

Year	Temperature/ °C	Relative humidity(RH) / %	Time of RH over 80% / h	Depth of rainfall/ mm	Time of rainfall/ h	Time of sunshine/ h
1993	9.1	70	3 159	361.0	149.1	2 058.0
1994	9.9	67	2 128	541.2	134.2	2 418.8
1995	9.3	65	1 922	647.2	198.1	2 329.8
1996	8.9	64	1 603	209.3	132.9	2 130.2
1997	9.6	63	923	294.1	86.3	2 455.3
1998	10.5	67	2 504	444.2	150.7	2 035.2
1999	9.9	65	2 312	337.9	140.1	1 938.4
2000	9.2	66	2 490	321.1	214.5	1 808.6

表 3 1993~2000 年主要污染参数的年平均值

Table 3 Yearly averages of main polluted parameters from 1993 to 2000(mg/(m²•d))

Year	NH ₃	Cl ⁻	SO ₂
1993	7.86	2.49	65.82
1994	6.92	2.51	81.95
1995	9.27	1.63	88.03
1996	4.85	1.48	79.82
1997	10.38	2.06	97.36
1998	5.67	1.67	87.79
1999	7.55	1.34	63.80
2000	7.35	2.48	76.51

表 4 3 种金属在敞开和遮蔽 2 种暴露方式下的腐蚀深度

Table 4 Corrosion depth of metals in two kinds of exposure way(μm)

Material	1 a		2 a		4 a		8 a	
	O	S	O	S	O	S	O	S
Zn	1.05	0.50	2.02	0.86	4.52	1.85	11.32	3.06
Cu	0.90	0.50	2.03	0.99	4.82	2.42	6.69	2.94
Al	0.26	0.16	0.29	0.23	0.67	0.45	0.85	0.77

O—Open exposure; S—Shelter exposure.

2 结果与讨论

2.1 大气暴露试验

表 4 给出了 3 种金属在敞开和遮蔽 2 种暴露方式下的腐蚀深度, 图 1 示出了雨(雪)淋导致的腐蚀量占敞开暴露腐蚀量的分数。结果表明, 3 种金属的腐蚀都表现为敞开暴露方式的比遮蔽暴露方式的严重: Zn 的差异最大, 而且随着暴露时间的延长, 这种差异明显增大, 雨(雪)淋导致的腐蚀量占敞开暴露腐蚀量的 52%~73%; Cu 的次之, 而且随着暴露时间的延长, 这种差异缓慢增大, 雨(雪)淋导致的腐蚀量占敞开暴露腐蚀量的 44%~56%; Al 的最小, 而且随着暴露时间的延长, 这种差异明显减小, 雨(雪)淋导致的腐蚀量占敞开暴露腐蚀量的 38%~9%。这说明雨(雪)淋对 Zn 和 Cu 的腐蚀影响较大, 而且逐渐增强; 对 Al 的腐蚀影响较小, 而且逐渐减弱。

利用 3 种金属 8 a 的腐蚀数据, 对平均腐蚀深度与时间进行回归分析^[5], 所得的结果符合以往工

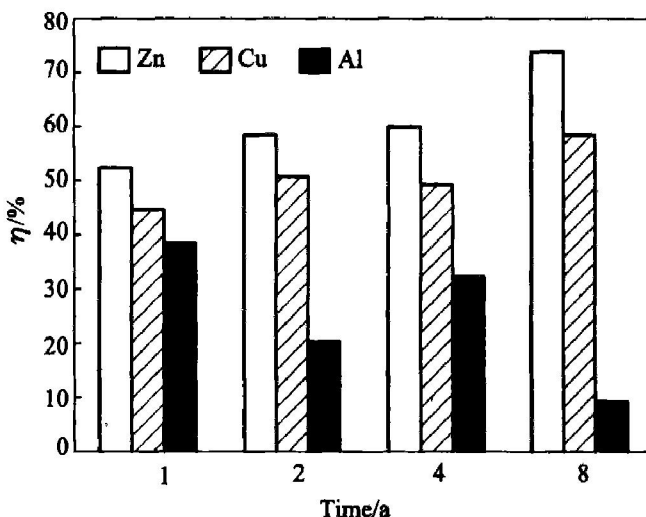


图 1 湿沉降造成的腐蚀量与总腐蚀量之比(η)

Fig. 1 Ratio of corrosion mass loss by wet deposition to total corrosion mass loss

作中大多采用的公式 $\lg h = A + B \lg t$ 或 $h = kt^{n/(4-n)}$ 。其中 h 为腐蚀深度(μm), t 为时间(month), $A = \lg k$, $B = n/(4-n)$ (A , B 为与环境 and 材料有关的常数)。图 2 所示是 Zn, Cu, Al 的腐蚀深度与暴露时间的回归曲线和实验数据点, 可以看出, 实验数据点与拟合曲线符合较好。表 5 所示为回归分析的结果。可以看到, 3 种金属的回归相关系数 r 都在

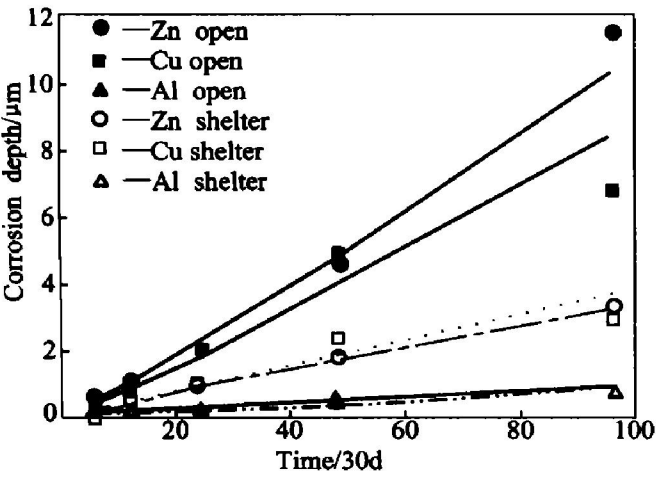


图 2 3 种金属的大气腐蚀深度与实验时间的关系

Fig. 2 Relationship between corrosion depth and exposure time

0.94 以上, 具有很好的相关性。对于 Cu 和 Zn 的 k 和 n 值, 敞开暴露条件下的都高于遮蔽暴露条件下的, 这表明敞开暴露条件下的腐蚀比遮蔽暴露条件下的腐蚀严重; 2 种暴露方式下的 n 值都接近于 1, 表明腐蚀深度与暴露时间近似于线性关系, 腐蚀产物没有保护性。这与 Kucera 等^[6]在北欧地区 32 个实验点对 Zn 进行的 8 a 大气暴露实验, 通过对腐蚀数据和环境数据统计分析, 得到的腐蚀深度 h 与暴露时间 t 呈线性关系 $h = kt$ 的结果是一致的。从 Cu 和 Zn 的腐蚀率不随暴露时间而改变这一结果, 可知道只要测定 Cu 和 Zn 的年腐蚀率, 即可对构件的使用寿命进行可靠的评估。对于 Al 来说, 遮蔽暴露条件下的 n 值接近于 1, 表明 Al 表面的腐蚀产物膜没有保护性, 腐蚀量随时间几乎是线性增加的; 而敞开暴露条件下的 n 值小于 1, 表明铝表面的腐蚀产物膜起到一定的阻滞作用, 使腐蚀率随时间不

断衰减。 k 值情况与 Cu 和 Zn 的一致, 即敞开暴露条件下的高于遮蔽暴露条件下的, 这表明在最初的几年内敞开暴露条件下的腐蚀比遮蔽暴露条件下的腐蚀严重, 但是, 由于敞开暴露条件下的腐蚀率随时间逐渐衰减, 大约在 8.5 a 的时候, 2 种暴露方式下的腐蚀深度达到一致, 继续下去则表现为敞开暴露条件下的腐蚀深度小于遮蔽暴露条件下的。总的来说, Al 的腐蚀很轻(从图 2 可见), 说明 Al 具有很好的耐城市工业大气腐蚀性能。

表 6 所示是按照 ISO 9223^[7], 依据沈阳地区的环境数据(润湿时间、SO₂ 沉降率和氯化物沉降率)和 Cu, Zn, Al 第 1 年的腐蚀率来划分沈阳地区的大气腐蚀性分级。表 6 表明: 沈阳地区属于中等腐蚀强度的大气环境; 对于 Cu 和 Zn, 2 种分类方法的结果是一致的; 对于 Al, 由腐蚀率分类的级别低于由环境分类的级别。

2.2 腐蚀过程

Cu(T₂) 在沈阳地区大气暴露 8 a 后, 表面呈均匀的黑紫色, SEM 观察其表面腐蚀产物为疏松球状结构(图 3(a)), 不能阻止腐蚀性介质渗入到金属表面。XRD 分析表明, 腐蚀产物主要为 Cu₃(SO₄)₂(OH)₂, 其次为 Cu₄SO₄(OH)₆和 Cu₂(OH)₃Cl。一般认为, Cu 在普通大气中, Cu₂O 是腐蚀产物中的主要组分, 而其他含 S 组分和含 Cl 组分的含量相当低。当大气中含有大量的 SO₂ 时, 会形成含 CuSO₄ 的各种盐。一方面, 由于金属表面水膜吸附 SO₂, 参与阴极的去极化作用, 尤其是当 SO₂ 高于 0.5% 时, 此作用更明显, 从而加速了 Cu 的腐蚀; 另一方面, SO₂ 溶于水膜生成的 H₂SO₃ 是强去极化剂, 也会加速腐蚀作用:



表 5 3 种金属的大气腐蚀深度对时间的回归分析

Table 5 Regression analysis of corrosion depth vs time

Exposure way	Zn			Cu			Al		
Open	$h = 0.074$	$1 t^{1.077}$	$r = 0.993$	$0 h = 0.057$	$t^{1.092}$	$r = 0.978$	$9 h = 0.039$	$1 t^{0.689}$	$r = 0.957$
Shelter	$h = 0.044$	$2 t^{0.943}$	$r = 0.994$	$4 h = 0.041$	$9 t^{0.980}$	$r = 0.971$	$4 h = 0.008$	$6 t^{1.017}$	$r = 0.946$

表 6 沈阳地区的大气腐蚀性分级

Table 6 Classification of atmospheric corrosivity in Shenyang area

Parameter	Zn	Cu	Al
$R_{\text{cor}} / (\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1})$	$0.7 < R = 1.05 < 2.1$	$0.6 < R = 0.9 < 1.3$	$R = 0.26 < 0.6$
Corrosivity category from R_{cor}	C ₃	C ₃	C ₂
Exposure condition	S ₀ P ₂ T ₃	S ₀ P ₂ T ₃	S ₀ P ₂ T ₃
Estimated corrosivity categories from environmental factors	C ₃	C ₃	C ₃

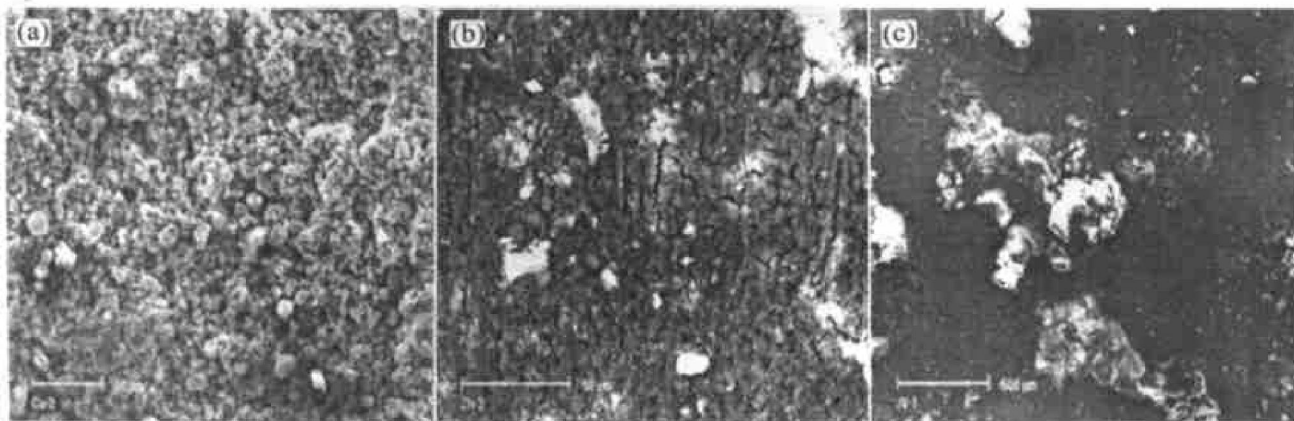
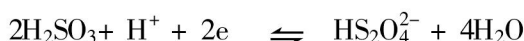


图 3 3 种金属在沈阳地区大气暴露 8 a 的微观形貌

Fig. 3 SEM micrographs of metals exposed to atmosphere for 8 a in Shenyang area

(a) —Cu; (b) —Zn; (c) —Al

$$\varphi^{\ominus} = 0.4 \text{ V}$$

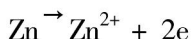


$$\varphi^{\ominus} = -0.08 \text{ V}$$

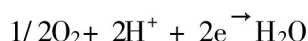
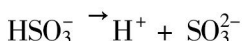
上述反应的标准电极电位比大多数工业用金属的稳定电位正得多, 易构成腐蚀电池的阴极, 促进阳极金属腐蚀。而 Cl^- 的作用是当其降落在金属表面时, Cl^- 破坏金属表面钝化膜(如 Cu_2O), 生成疏松多孔的碱式氯化铜, 而促进金属腐蚀。

Zn(Zn-2) 在沈阳大气暴露 8 a 后, 表面呈灰黑色, SEM 观察其表面腐蚀产物为带有裂纹的扁平状结构, 腐蚀性介质通过裂纹很容易渗入到金属表面。X 射线衍射分析表明, 腐蚀产物主要为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO , 其次为 $\text{ZnSO}_3 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, 与 Biestek 等^[8]的研究结果一致。而在遮蔽暴露条件下, 除上述产物外, 还检测到 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。硫酸锌是一种水溶性的物质, 在雨水的淋洗下, 它会溶于水而流失, 所以敞开暴露条件下的样品表面没有检测到 ZnSO_4 。既然腐蚀产物中含有 ZnSO_4 的各种盐, 它必然是大气中的 SO_2 氧化成 SO_3 所导致的。综合 Spence^[9] 和 Skerry^[10] 的观点, 作者认为在工业城市环境中, Zn 的腐蚀反应如下:

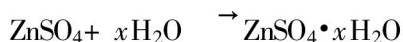
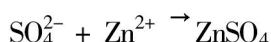
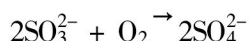
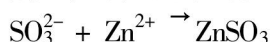
阳极反应为



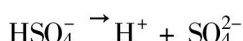
阴极反应为



腐蚀产物的形成有



Al(L4) 在沈阳地区大气暴露 8 a 后, 表面呈暗灰色, 金属光泽消失, 有较多的黑色夹杂白色的斑点, 存在明显的非均匀腐蚀(图 3(c))。XRD 分析的结果表明, 腐蚀产物主要为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 其次为结晶和无定形的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{AlO}(\text{OH})$ 。一般认为: 暴露于大气中的 Al 和 Al 合金经一系列的腐蚀而遭受破坏, 其表面呈现 3 层的结构, 即 Al 和 Al 的自身氧化膜、氧化膜上的腐蚀产物层和大气污染物沉积形成的污染层; Al 的腐蚀并非在表面上均匀进行, 而是主要发生在缺陷和晶界处, 表现为点蚀特征; Al 的硫酸盐是主要的大气腐蚀产物, 其次是 Al 的氯化物。而在本研究的腐蚀产物检测分析中没有检测到 Al 的氯化物, 可能是由于氯化铝易溶于水, 且具有一定的挥发性, 所以大部分遇到雨水洗淋而流失掉, 余下的量太少, 再加仪器精度等原因而难以测出。无定形的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 遇水, 会逐渐转变为结晶的偏氢氧化铝 $\text{AlO}(\text{OH})$, 而结晶的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相对不易转变。 SO_2 对 Al 的大气腐蚀起加速作用, 这是由于 SO_2 有以下转化过程^[11, 12]:



所以当 SO_2 溶于 Al 表面液膜时, 液膜的酸性增加, SO_4^{2-} 的含量增高, 而酸化的结果会直接导致氧化

膜的破坏、使裸露的 Al 溶解。溶解释放的 Al^{3+} 与表面吸附的 SO_4^{2-} 经一系列化学步骤最终形成难溶的 Al 的硫酸盐化合物, 这种腐蚀产物对 Al 的继续腐蚀会形成一定的阻滞作用。 Cl^- 是 Al 暴露大气中发生点蚀的主要原因。 Cl^- 首先在 Al 表面的活性位发生吸附, 这种吸附在氧化膜不完整或缺陷处增强, 继而发生吸附离子与氧化膜的化学反应、氧化膜的减薄和裸露 Al 的直接溶解^[13]。敞开和遮蔽 2 种暴露方式的差别在于: 前一种条件下, Al 表面吸附的污染物和可溶性的腐蚀产物会因雨水而淋洗掉, 裸露的 Al 表面会再次形成氧化膜, 起到阻滞腐蚀的作用; 后一种条件下, 由于不存在雨水淋洗, Al 表面吸附的污染物和生成的腐蚀产物会更长时间地停留, 致使裸露的 Al 表面很难再次形成氧化膜, 因此, Al 腐蚀量随时间几乎是线性增加的。

3 结论

Cu, Zn 在沈阳地区的腐蚀深度与暴露时间呈线性关系; Al 的腐蚀深度与暴露时间呈幂指数关系, 沈阳地区属于中等腐蚀强度的大气环境。大气干沉降和湿沉降都对金属腐蚀有影响, 湿沉降对 3 种金属腐蚀影响从大到小的顺序为 Zn, Cu, Al。3 种金属在沈阳地区大气暴露 8 a 的主要腐蚀产物: Cu 为 $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$, 其次为 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$; Zn 为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO , 其次为 $\text{ZnSO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$; Al 为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 其次为结晶的和无定形的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{AlO}(\text{OH})$ 。

REFERENCES

- [1] Feliu S, Morcillo M, Feliu S Jr. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters—I. annual corrosion[J]. Corrosion Science, 1993, 34 (3): 403 - 414.
- [2] Feliu S, Morcillo M, Feliu S Jr. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters—II. long-term forecasts[J]. Corrosion Science, 1993, 34 (3): 415 - 422.
- [3] Arroyave C, Lopez F A, Morcillo M. The early atmospheric corrosion stages of carbon steel in acidic fogs[J]. Corrosion Science, 1995, 37 (11): 1751 - 1761.
- [4] 王光雍, 王海江, 李兴濂, 等. 自然环境的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 20 - 31.
WANG Guang-yong, WANG Hai-jiang, LI Xing-lian, et al. Corrosion and Protection of Natural Environment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997, 20 - 31.
- [5] Pourbaix M. The linear bilogarithmic law for atmospheric corrosion[A]. Ailor W H. Atmospheric Corrosion[C]. New York: J Wiley, 1982. 107 - 121.
- [6] Kucera V, Haagenrud S, Atteraa L, et al. Corrosion of steel and zinc in Scandinavia with respect to the classification of the corrosivity of atmospheres, degradation of metals in the atmosphere[A]. Dean S W. ASTM STP 965[C]. Philadelphia: American Society of Testing and Materials, 1988. 264 - 281.
- [7] ISO9223—1992, Corrosion of metals and alloys—corrosivity of atmospheres—classification[S].
- [8] Biestek T. Atmospheric corrosion testing of electrodeposited zinc and cadmium coatings[A]. Ailor W H. Atmospheric Corrosion[C]. New York: John Wiley, 1982. 631 - 643.
- [9] Spence J W. Advanced Laboratory and Field Exposure Systems for Testing Materials[M]. ASTM STP1000, ASTM 1990. 191 - 207.
- [10] Skerry B S, Johnson J B, Wood D C. Corrosion in smoke, hydrocarbon and SO_2 polluted atmospheres—I. general behaviour of iron[J]. Corrosion Science, 1988, 28 (7): 657 - 695.
- [11] Arshadi M A, Johnson J B, Wood G C. The influence of an isobutene SO_2 pollutant system on earlier stages of the atmospheric corrosion of metals[J]. Corrosion Sciences, 1983, 23(7): 763 - 776.
- [12] Graedel T E. Corrosion mechanism for aluminium exposed to the atmosphere[J]. J Electrochemistry Soc, 1989, 136 (4): 204 - 212.
- [13] Elola A S, Otero T F, Porro A. Evolution of the pitting of aluminium exposed to the atmosphere[J]. Corrosion, 1992, 48(10): 854 - 863.

Atmospheric corrosion law of three non-ferrous metals in Shenyang area

WANG Zhenyao, YU Guocai, HAN Wei

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The atmospheric corrosion of copper, zinc and aluminium in Shenyang area under open and shelter exposure for 8 a was reported. The atmospheric corrosion laws of three metals were described. The order of corrosion rates of three metals under open and shelter exposure from high to low is zinc, copper and aluminium. A classification of atmospheric corrosion aggressivity in Shenyang area based both on environmental data and corrosion rate measurements was made according to ISO9223. The morphologies and microstructures of corrosion products of three metals exposed for 8 a were investigated through XRD and SEM, and the process of forming corrosion products was discussed. It is indicated that the pollution of sulphur dioxide is of decisive importance in the corrosion attack.

Key words: atmospheric corrosion; non-ferrous metal; pollutant; corrosion product

(编辑 陈爱华)