

# 金属材料在污染大气环境中 初期腐蚀行为和机理研究进展

林 翠<sup>1</sup>, 李晓刚<sup>1,2</sup>, 王光雍<sup>1</sup>

1. 北京科技大学材料科学与工程学院腐蚀与防护中心, 北京市腐蚀、磨蚀和表面技术重点实验室, 北京 100083;
2. 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:**综述了在污染大气环境中金属材料初期腐蚀行为和机理研究进展。目前主要采用的研究方法包括试验方法(室外暴露试验、室内加速试验)、检测方法(腐蚀速率的测定、腐蚀产物的分析和表面形貌的观察)和电化学监测方法,用原位动态实时监测技术来研究初期腐蚀机理是重点发展的方向。重点阐述了单个或混合污染物对几种典型金属材料(铜、锌、钢等)初期腐蚀行为的影响和作用的研究情况。

**关键词:**污染大气环境;室内加速试验;原位监测;初期腐蚀机理

**中图分类号:**TG172.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2004)02-0089-07

## RESEARCH PROGRESS ON INITIAL STAGE OF ATMOSPHERIC CORROSION BEHAVIOR OF METALS IN POLLUTANT ATMOSPHERIES

LIN Cui<sup>1</sup>, LI Xiao-gang<sup>1,2</sup>, WANG Guang-yong<sup>1</sup>

1. Corrosion and Protection Center, Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology of Beijing, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

**ABSTRACT:** The research progress on initial stage of atmospheric corrosion behavior and the relevant corrosion mechanism of metals in pollutant atmospheres were comprehensively reviewed. At the present, the existed main methods for the research may include experimental methods (outdoor exposure and indoor accelerated test), examining methods (determination of corrosion rate, analysis of corrosion products, observation of surface morphology) and electrochemical monitor technology etc. Undoubtedly, the in-situ monitor technology may represent a key development trend. The research on the effect of single and mixed pollutants on initial stage of atmospheric corrosion behavior of several typical metals (copper, zinc, steel et al) were emphatically introduced.

**KEY WORDS:** pollutant atmosphere; indoor accelerated test; in-situ monitor; initial corrosion mechanism

材料在大气中的腐蚀性受环境因素的影响<sup>[1]</sup>,如温度、湿度和大气中所含的污染物:SO<sub>2</sub>、Cl<sup>-</sup>、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等,大气环境的特点决定了材料大气腐蚀的特点。研究表明腐蚀活性最大的是潮湿的、强烈污染的工业大气。随着社会的不断进步,经济和工业的

快速发展,环境状况越来越恶劣,大气污染日益严重。汽车释放的尾气、工业产生的废气使大气中SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>的含量不断升高。据有关研究预测当前大气中CO<sub>2</sub>的增长率为每年1.5 μmol/mol。这些污染物浓度的升高加剧了材料在大气中使用时产生的腐蚀,缩短了材料的使用寿命。据统计全世界每90秒就有一吨铁被腐蚀掉,而炼制一吨铁所需的能源约可供一个家庭三个月之用。环境的破坏造成污染物的增多,使材料在大气污染环境中的腐蚀更加严重,

收稿日期:2003-01-10 初稿;2003-03-17 修改稿

基金项目:973项目“材料环境行为与失效机理”(No.19990650)

作者简介:林翠(1976-),女,博士生,研究方向为腐蚀与防护。

Tel:010-62333931 E-mail:lincwi@sohu.com

不仅给国民经济带来巨大的损失,还会给人们的日常生活和生产带来严重的影响以及耗费大量非常宝贵的能源。

国外关于大气腐蚀近十年左右研究工作较多<sup>[2,3]</sup>,主要集中在研究大气中的污染物对金属的大气腐蚀的影响,例如研究了 SO<sub>2</sub>、氯化物、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、碳氢化合物、烟尘颗粒等的作用以及大气腐蚀的早期过程,建立 Kelvin 探头研究薄液膜下的电化学腐蚀过程等。近年来,研究者不管是在室外还是室内的大气腐蚀研究中,对金属材料在污染大气中初期腐蚀行为和机理的研究日益重视和关注。目前主要利用一些先进的测试手段(如石英晶体微天平、红外光谱、原子力显微镜等)探索材料在污染环境中的初期腐蚀动力学,材料表面的腐蚀产物,观察微观形貌的变化情况。国内由于测试装置和技术的限制;在此方面的研究工作国外超过我们较远。

## 2 金属材料在污染大气环境中腐蚀行为的研究方法

研究金属材料在污染大气环境中的腐蚀行为和机理的研究方法包括试验方法(室外暴露试验、室内加速试验)、检测方法(腐蚀速率的测定、腐蚀产物的分析和表面形貌的观察)和电化学监测方法。

### 2.1 试验方法

自然环境下的暴露试验是研究大气腐蚀最通常的试验方法,是一种接近使用环境的较可靠的腐蚀试验方法,得出的结果也接近真实使用情况,但由于室外大气的复杂性和多变性使在室外研究环境中污染物的浓度与腐蚀速率的关系受到了阻碍,这也给研究单个腐蚀因素的作用带来了困难。可控制环境的实验室加速模拟试验研究则为研究单一污染因素的影响和多个污染因素的综合作用影响提供了可能<sup>[4]</sup>。

有一些实验室的研究使用的 SO<sub>2</sub> 浓度为 1%,是城市环境中典型值的 106 倍,这种加速实验的结果使得其腐蚀机制与腐蚀产物与室外暴露的结果很少一致。很明显要使实验室的研究与实际大气环境中的研究相关性较好,必须使 SO<sub>2</sub> 的浓度与实际大气环境中的相接近。为了使加速试验研究中产生的污染气氛的浓度与实际相接近,目前在研究污染气氛在材料初期腐蚀行为中的作用采用了微量腐蚀气体发生装置来产生亚 ppm 级浓度的腐蚀性气体<sup>[5]</sup>。试验过程中采取了两个时间段进行研究:4 周或 420 h 的试验时间用来研究腐蚀速率和腐蚀产物;20 h 或 24 h 的试验时间用来研究材料在初期阶段的腐

蚀反应,腐蚀形貌的变化。

### 2.2 检测技术

在分析技术上主要采用了石英晶体微天平;X-射线衍射分析(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)、红外光谱(IR);扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)等。

由于在污染环境,金属的腐蚀是受多种因素影响的极其复杂的电化学过程,随着金属腐蚀的不断进行,其腐蚀产物及腐蚀机制也发生着变化,这就是金属大气腐蚀研究较复杂的原因之一。因此许多研究者在对材料大气腐蚀进行研究时希望在得到金属大气腐蚀宏观行为的同时,得到金属大气腐蚀的微观信息,也就是能实现原位动态实时监测。他们将两种或两种以上的物理分析手段有机组合起来原位检测在模拟污染大气环境中金属材料腐蚀速率、腐蚀产物和腐蚀形貌的变化情况,从而能够从分子水平上研究腐蚀过程中气/液/金属界面发生的微观变化。

以前由于测试的困难,很少有人研究初期阶段的腐蚀行为,通常研究者采用失重法来进行研究,失重法一直是确定腐蚀速度的传统方法,但在初期阶段,由于质量变化非常微小,因此此时用失重法来得到腐蚀动力学是不可行的,同时这种方法无法得到有关腐蚀产物的结构信息。而石英晶体微天平是基于压电谐振原理实现对电极表面质量变化的测量,可检测到质量的微小变化(ng 级),从而得出金属在大气中腐蚀的动力学变化,特别是初期的腐蚀动力学规律,但它不能对腐蚀产物进行定量的分析<sup>[6~10]</sup>;而光电子能谱、红外光谱仪可分析金属表面化学成分的变化,可以提供化学键、对称性、分子或晶体配位等消息,定性的检测微量组分的组成,可以利用某一波数的峰强度的变化对金属大气腐蚀产物的组成进行定量或半定量分析<sup>[11]</sup>;原子力显微镜可获得金属大气腐蚀表面的形貌(原子级分辨率的图象)。现在应用较多的原位检测方法:

(a)石英晶体微天平(QCM)、红外光谱(IR)和原子力显微镜(AFM)有机组合

(b)石英晶体微天平和 X-射线光电子能谱有机组合

(c)石英晶体微天平(QCM)与电化学仪器联用  
石英晶体微天平(QCM)与电化学仪器联用构成电化学石英晶体微天平(EQCM),在得到动力学信息的同时可得到电化学信息。但大气腐蚀影响因素很多,且许多影响因素在测量过程中会发生变化,因此此方法用于大气腐蚀机理研究中还需不断探索

和完善。

它们可单独使用对材料大气腐蚀进行原位动态监测,将两种或两种以上的手段结合起来可对同一过程从不同角度进行研究,就可以同时得到金属表面的化学组成、形貌变化和质量改变的信息,从而知道金属是如何与大气中的腐蚀性组分(如  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、盐粒等)相互作用的,了解其成键特征、电荷转移、溶剂化等化学/电化学过程,把宏观信息与微观信息结合起来,从而从深层次对在污染环境金属大气腐蚀机理进行探索和研究。

以上原位动态监测方法对从微观水平上研究材料在污染环境中薄液膜下的大气腐蚀机理有着非常重要的意义。当然也有其局限性,如石英晶体微天平需要把被研究的金属处理到石英晶片上,目前只能通过蒸镀和电镀的方法,因此它只能研究部分纯金属的大气腐蚀。国外在此方面的工作开展较多,由于涉及的学科领域较多且较复杂,国内在此方面的工作开展较晚,特别是在石英晶体微天平 and 红外光谱以及其它电化学仪器联合使用方面研究工作基本未进行。

### 2.3 电化学监测方法

最近,除了使用一些先进的物理测试手段进行原位或非原位的分析,一些电化学技术也被应用到大气腐蚀的研究中来,如 Kelvin 探头参比电极技术和交流阻抗谱技术等<sup>[12,13]</sup>。

Kelvin 探头参比电极技术可不接触测定体系而对薄液层乃至吸附液层下的金属进行电化学测量,可测得薄液膜下的金属的电极电位及金属在极薄液膜下的极化曲线,进而研究金属的大气腐蚀规律。

交流阻抗测量技术也被证明是研究在污染环境中金属大气腐蚀机理的有效工具,特别是对于初期阶段的研究。在交流阻抗谱上可得出阻抗  $R_p$  的值:

$$R_p = |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow 0} - |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow \infty}$$

腐蚀速率与阻抗值成反比,因此可通过阻抗的变化反应在腐蚀过程中腐蚀速率的变化情况,同时它可以研究在初期阶段污染物存在的情况下,通过谱图上阻抗的变化定性的分析腐蚀产物形成过程的变化以及腐蚀产物膜的保护性,例如 Chung 等人使用交流阻抗技术和 XRD、FTIR 定性和定量地研究在  $\text{Cl}^-$  存在的环境中, Zn 在初期腐蚀过程中  $\text{Cl}^-$  对腐蚀速率的影响、腐蚀产物的形成和保护性。

## 3 金属在污染大气环境中初期腐蚀行为和机理研究进展

大量的研究表明金属材料在大气中的腐蚀速率

和腐蚀产物的组成依赖于大气中污染物的类型与浓度以及干湿交替的频率<sup>[14]</sup>。 $\text{SO}_2$  对碳钢、耐候钢、锌、青铜、镍等的腐蚀作用是明显的,使钢、镍、铜、锌的腐蚀速率增加。一些研究表明,这种腐蚀作用与湿度有关;曾一度认为  $\text{SO}_2$  是环境中最主要的腐蚀污染物,但现在发现大气中  $\text{NO}_2$  呈现上升趋势,且对金属的腐蚀作用不可忽视;其它微量气体如  $\text{O}_3$ 、 $\text{CO}_2$  等对大气腐蚀也有影响, $\text{CO}_2$  的作用常被人们忽视,随着大气中  $\text{CO}_2$  的增多,它的腐蚀作用日益明显;许多试验结果表明,大气组分间的协同作用对金属大气腐蚀影响的研究十分重要。目前除研究了  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的协同作用外,还研究了  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_3$ , NaCl、 $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$ , NaCl、 $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_3$  对几种典型金属材料的腐蚀作用。金属材料在大气中的初期腐蚀是整个腐蚀过程中一个非常重要的阶段,它的行为对后期腐蚀会产生重要的影响,因此近年来国内外在研究污染物与盐粒对金属的初期腐蚀行为的影响及腐蚀机制上开展了大量的工作,主要集中在铜、锌、钢等金属材料上。

### 3.1 铁

尽管人们对钢铁(碳钢和耐候钢)在大气环境中形成的锈层的结构、组成以及生长动力学了解较多,但都是在腐蚀较长时间后进行观察与研究,而对初期的腐蚀行为了解并不多。

Pacheco<sup>[15]</sup>等人利用红外光谱仪探讨了在模拟海洋环境中钢的初期阶段锈层的生长过程以及生成的腐蚀产物。在高湿度高  $\text{Cl}^-$  浓度的条件下,  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  转变为  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ , 在低湿度条件下,  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  部分转变为  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ , 在两层锈层中  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  和非晶态水合氧化物是最主要的腐蚀产物。

Weissenrieder 和 Leygraf 等人<sup>[16]</sup>将石英晶体微天平、傅立叶变换红外光谱和原子力显微镜组合起来原位观察铁在 90% 的湿度,  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_3$  共同存在的情况下的初期腐蚀行为,并与铜在同种条件下的腐蚀行为相比较。研究表明,加入  $\text{SO}_2$  后腐蚀速率增加,生成了亚硫酸盐和少量的硫酸盐,加入  $\text{O}_3$  后腐蚀速率进一步增加,且吸附水膜的数量大大增加,原因是生成了吸湿性的腐蚀产物,同时发现铁与铜的腐蚀初期腐蚀行为有较大的差别

(1)在铁表面形成的是不均匀的腐蚀产物层,且表面的物理吸附水量比铜大;

(2)在铁表面上最开始形成的腐蚀产物膜比铜表面的腐蚀产物膜更耐蚀;

(3)当铁表面保护性的腐蚀产物膜失去保护作用后,腐蚀就会继续在表面的小区域发生,而铜表面

趋向于形成均匀的膜层;

(4)铁在腐蚀过程中的增重比铜低 20 倍。

### 3.2 锌

锌因为其良好的耐蚀性和相对较低的成本被广泛应用于碳钢的涂镀层,正由于其在实际中的使用,使得许多研究者越来越关注其在污染环境中初期的腐蚀行为<sup>[17]</sup>。

瑞典皇家工学院 Inger Odnevall<sup>[18~22]</sup>对锌在各种不同室外暴露环境中的初期腐蚀的产物以及它对锌在后期的腐蚀行为的影响进行了分析和探讨。发现在海洋大气中,Cl<sup>-</sup>浓度较高且湿度较大,暴露一天后试样表面已形成了腐蚀产物,腐蚀产物为 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,在工业大气中,相对湿度是影响材料腐蚀行为的关键因素,在暴露的第一个 24 h 后在表面快速生成了 Zn<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 腐蚀产物,在农村大气中,由于腐蚀性物质少且相对湿度较低,暴露 14 天后 SEM/EDX 仍未探测到腐蚀层的形成,在城市大气中,暴露两天后表面形成了腐蚀产物 Zn<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O。

Sydberger、Vannerberg、Duncan 和 Spedding 在实验室模拟加速试验中使用了接近真实环境的 SO<sub>2</sub> 浓度,研究了在腐蚀初期锌与二氧化硫的相互作用。研究发现 SO<sub>2</sub> 的沉积强烈的依赖湿度,并随时间的增加沉积量减少。

瑞典的 J E Svensson 和 L G Johansson<sup>[23]</sup>在室内研究了 NaCl, SO<sub>2</sub> + NaCl, NO<sub>2</sub> + NaCl, SO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> + NaCl 四种环境中锌的初期大气腐蚀行为;金属所屈庆<sup>[24]</sup>利用石英晶体微天平、红外光谱、光电子能谱、扫描电镜等手段分析和研究了可溶盐 NaCl 沉积和 SO<sub>2</sub> 在金属 Zn 初期大气腐蚀中的作用,探讨了他们的腐蚀过程和机理;澳大利亚的 Neufeld 和 Cole 等人<sup>[25]</sup>从微观的角度分析了沉积的 NaCl 对锌初期腐蚀过程的影响,利用显微镜观察了在锌的初期腐蚀过程中,盐粒的生长和形成过程,盐粒吸湿后形成半球状的颗粒,然后出现二次扩展过程,并且他们还使用开尔文探针测量盐粒扩展过程中的速率和电位。

(1)NaCl 沉积加速锌的初期腐蚀。一方面 NaCl 会从潮湿的空气中吸附水,造成锌表面较快地形成一层电解液层,同时随着 NaCl 沉积数量的增加,薄液膜的导电性增强。随着反应的进行,Na<sup>+</sup>向阴极区域移动,Cl<sup>-</sup>向阳极溶解区移动,在阳极溶解区,Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 逐渐形成,它会阻碍氧的扩散,因此在后期腐蚀中,不溶性的 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 对锌的腐蚀起到阻碍作用,从而使其腐蚀速率降低。

(2)在纯 SO<sub>2</sub> 的大气环境中,腐蚀形态大多为均匀腐蚀,在潮湿的空气中锌和 SO<sub>2</sub> 相互作用生成 Zn<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,它们在酸性溶液中移动形成离子对,最终形成水合硫酸锌。在高湿度环境下,水合硫酸锌从潮湿的空气中吸收水分促进金属表面水溶液的形成,有利于电化学腐蚀过程的发生。Zn<sup>2+</sup>向阴极区迁移,随着导电性的下降,Zn<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 ZnO 生成 Zn<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O 在阴极区沉积下来。但随着 SO<sub>2</sub> 的继续溶解,薄液膜酸性增加,Zn<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O 又分解为 Zn<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。当有 NaCl 沉积时,表面膜的导电性很快提高,从而加快了电化学反应的速度。随着反应的不进行,锌表面生成的不溶物质越来越多,在后期的腐蚀反应中阻碍腐蚀的进一步发生。因此 NaCl 和 SO<sub>2</sub> 共同存在时主要取决于由于 SO<sub>2</sub> 的氧化引起表面电解液的酸化。带酸性的电解液会提高表面的导电性,也有可能造成表面保护膜层的溶解,从而在初期阶段加速锌的大气腐蚀。

(3)当 NO<sub>2</sub> 和 NaCl 共同存在时,NO<sub>2</sub> 作为阴极去极化剂被还原生成 HNO<sub>2</sub>,同时使腐蚀电位向正方向移动,因而提高了锌阳极溶解的速率。

(4)在湿度为 95%时可观察到 SO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub> 的协同作用,但在湿度为 75%时观察不到它们的协同效应,证明水膜的存在(即一定的相对湿度)对于协同作用的发生是必须的。当 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、NaCl 三者共同存在时没有发现明显的协同作用,可能是因为阴极区生成的不溶性的硫酸盐对腐蚀起到了阻滞作用。

### 3.3 铜

1993 年以前对于铜的大气腐蚀的大部分研究都是建立在室外暴露试验的基础上<sup>[26]</sup>,如 Mattson, Gradel 等人对铜室外暴露进行了广泛大量的研究;九十年代中期,T. Aastrup 和 Leygraf 教授利用 QCM 和红外光谱原位研究了 Cu 在 85% RH、25℃ 下含 SO<sub>2</sub> 的空气界面反应,得到了大气/Cu 界面上 Cu<sub>2</sub>O 形成的动力学,并将试验结果和理论计算与以前的阴极还原测量做了比较,二者吻合的很好;21 世纪初他们又将红外光谱、石英晶体微天平和原子力显微镜结合起来对暴露在不同湿度(60%、80%)大气中铜的氧化膜的生长和氧化膜上水膜的动力学规律进行了实时动态研究,以更深入了解在铜表面上发生的重要反应;日本北海道大学的 Itoh 教授<sup>[27]</sup>等人石英晶体微天平和红外光谱有机组合,研究体系为 Cu 在 80%相对湿度下,含有 10 μmol·mol<sup>-1</sup>SO<sub>2</sub> 的腐蚀性气体体系。从质量损失变化和峰高分析中发现表面腐蚀层的生长遵守抛物线规律;

M. Wadsak 和 T. Aastrup<sup>[28]</sup>利用原子力显微镜和红外光谱原位观察了在一定湿度和 SO<sub>2</sub> 大气环境中黄铜表面初期腐蚀产物和腐蚀形貌的变化; Vannerberg, Heimler 等人研究通入 SO<sub>2</sub> 后的大气腐蚀动力学,发现相对通常使用的钢和锌,铜的腐蚀速度较缓慢,其它的试验研究集中在形成的腐蚀产物上, Ericsson 和 Sydberger 等使用 XRD 和 XPS 技术检测腐蚀产物发现了 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 Cu(I)<sub>2</sub>Cu(II)(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

由于在城市大气中 NO<sub>2</sub> 的含量呈上升趋势,于是 Eriksson, Johansson<sup>[29,30]</sup>等人研究了铜在大气初期腐蚀过程中 NO<sub>2</sub> 以及 SO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> 混合气氛的作用. 研究表明 NO<sub>2</sub> 会加速 SO<sub>2</sub> 氧化生成硫酸电解液,从而破坏了铜表面生成的钝化膜 Cu<sub>2</sub>O, 促使电化学腐蚀过程的发生; T. Aastrup 和 C. Leygraf<sup>[31,32]</sup>利用红外光谱、原子力显微镜和石英晶体微天平原位动态研究了在一定湿度且含微量(ppb)SO<sub>2</sub> 的大气中, NO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 对铜初期腐蚀行为的影响. 分析了 SO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> 三种情况下生成的腐蚀产物、腐蚀形貌,探索了 O<sub>3</sub> 和 NO<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 的协同作用,提出了基体/水膜/大气界面的腐蚀反应. 研究表明在 SO<sub>2</sub> 体系中铜表面首先生成一层 Cu<sub>2</sub>O, 然后其上部分沉积了 CuSO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> 促进 CuSO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O 转变为 CuSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> 的加入一方面本身还原生成 HNO<sub>2</sub>, 另一方面使 Cu<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> 逐渐取代铜的硫化物.

### 3.4 镁

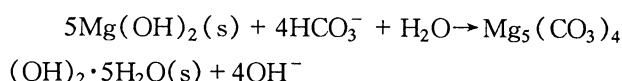
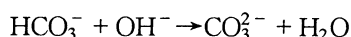
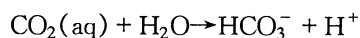
镁合金是新兴发展起来且具有良好发展前景的金属结构材料,在汽车、机械、航空航天领域、电子仪表、便携式计算机及照相机部件等方面正得到日益广泛的应用<sup>[33~35]</sup>.

然而镁合金耐蚀性差却限制了它的使用. 大气受到污染如大气中含有硫化物、氯化物和 CO<sub>2</sub> 等<sup>[36]</sup>, 会促进镁的腐蚀. 如 CO<sub>2</sub> 对镁合金的腐蚀速率影响就很大<sup>[37,38]</sup>. 在液相和干燥气相的 SO<sub>2</sub> 中, 镁合金都不发生腐蚀. 但在湿的 SO<sub>2</sub> 气体中, 由于亚硫酸和硫酸的形成, 镁及其合金会发生严重的腐蚀. 镁的氢氧化物与酸性气体(二氧化碳和二氧化硫)的反应对于膜的稳定性及组成起着重要的作用. X 射线衍射分析镁的氧化产物, 发现其由 MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O、MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 及 MgCO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 的混合物组成. 对于 AZ31B 镁合金, 通过 X 射线衍射分析其腐蚀产物发现仅存在两个晶态相: Mg(OH)<sub>2</sub> 及 Mg<sub>6</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. 在含有大量二

氧化硫的工业大气中, 镁的腐蚀产物中又多了 MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 及 MgSO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. 由此可见, 二氧化硫加速镁的腐蚀是通过将有保护性的氢氧化物及碳酸盐组成的膜转化为可溶性的硫酸盐及亚硫酸盐. 含盐的潮湿大气对镁合金的腐蚀性也很强, 而干燥大气中的盐颗粒对腐蚀几乎没有什么影响. 曝晒在海边大气中的镁合金试样其表面变得灰暗粗糙. 所以镁在工业大气和海洋大气中是不耐蚀的.

Lindstrom J E Svensson 和 L G Johansson<sup>[39]</sup>利用失重法, X-射线衍射和环境扫描电镜对 CO<sub>2</sub> 和 NaCl 在几种镁合金初期大气腐蚀中的作用进行了研究. 当只有 NaCl 存在的情况下, Cl<sup>-</sup> 迁移到阳极区域, 与 Mg 形成 MgCl<sub>2</sub> 溶液, 降低了阳极区域的 PH 值, 从而促进了溶解过程, Na<sup>+</sup> 迁移到阴极区域. 研究发现在 NaCl 存在大气环境中, 其早期对镁合金的腐蚀类似于浸没在水溶液中的腐蚀情况. 镁合金的表面发生了严重的点蚀, Mg(OH)<sub>2</sub> 是主要的腐蚀产物, 它在高 pH 值下是不溶的; 当通入 CO<sub>2</sub> 后, 腐蚀形态趋向于均匀腐蚀, 镁合金表面生成了一层厚的均匀的腐蚀产物膜, 形成了 Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O.

CO<sub>2</sub> 在表面电解液膜中的溶解引起了 pH 值的降低,



CO<sub>2</sub> 降低腐蚀速率的原因是生成了微溶性, 含碳酸盐的腐蚀产物, 它对金属起到了部分保护的作用.

### 3.5 电解材料

自 80 年代中期, 瑞典皇家工学院 Leygraf 教授、Zakipour<sup>[40,41]</sup>教授等开始使用石英晶体微天平并结合 XPS 等研究研究了一些电解材料在含有亚 ppm(sub-ppm)SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 湿大气中暴露时金属质量的连续变化, 探讨 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 对 Ni、Sn 大气腐蚀的影响, 他们发现:

对于镍基体而言, NO<sub>2</sub> 对腐蚀产生的影响大于 SO<sub>2</sub> 的影响, 但两者都远远小于 NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 共同作用产生的影响:



对于锡基体而言, SO<sub>2</sub> 或 NO<sub>2</sub> 本身对其腐蚀基本上都没有什么影响, 但当二者同时存在时, 他们会大大加速腐蚀:

$\text{SO}_2, \text{NO}_2(\text{no influence}) \ll \text{SO}_2 + \text{NO}_2$  (Sn)

从中可以看出,  $\text{NO}_2$  和  $\text{SO}_2$  之间有着明显的协同效应存在, 这种协同效应可能源自于  $\text{NO}_2$  对  $\text{SO}_2$  的氧化并形成了酸性强电解质溶液环境的结果。

### 3.6 评述

虽然没有得到统一的结论, 但大气中污染物和盐粒对不同金属的初期腐蚀行为的影响有许多共同点:

1 NaCl 沉积加速金属的初期腐蚀, 一方面是因为 NaCl 会从潮湿的空气中吸附水, 造成金属表面较快地形成一层电解液层, 同时随着 NaCl 沉积数量的增加, 薄液膜的导电性增强。

2 NaCl 对  $\text{SO}_2$  的加速腐蚀作用主要取决于由于  $\text{SO}_2$  的氧化引起表面电解液的酸化。带酸性的电解液会提高表面的导电性, 也有可能造成表面保护膜层的溶解, 从而在初期阶段加速金属的大气腐蚀。

3  $\text{NO}_2$  加入后, 本身还原生成  $\text{HNO}_2$ , 并有助于形成酸性电解液, 从而加速电化学腐蚀过程的进行。

4  $\text{CO}_2$  的加入会降低腐蚀速率, 原因是生成了微溶的, 含碳酸盐的腐蚀产物, 它对金属表面起到了部分保护的作用。

初期腐蚀行为的研究是一种非常有效的研究从最初开始腐蚀到最后形成完整膜层的整个过程的有效方法, 但对金属材料初期腐蚀行为机理的试验研究仍然存在着一一些问题:

1 各种不同的金属在大气中腐蚀时, 由于其腐蚀速率和从开始腐蚀到生成较完整的腐蚀产物层的过程中腐蚀反应以及生成的腐蚀产物的性质的不同, 使各种不同的金属初期的界限不同。

2 在各种不同的污染环境中, 同一种金属的初期大气腐蚀行为以及生成的腐蚀产物是不同的, 且在初期的的不同阶段会出现不同的物相, 同时各种污染物的协同作用比较复杂, 这给初期行为机理研究带来了一些困难。

3 探测较短时间内微观变化的装置的限制, 原位、实时、动态观察大气腐蚀变化的过程是研究金属材料大气腐蚀机理的有效手段, 但大多用于研究初期行为的原位动态实时监测技术发展仍不成熟, 如石英晶体微天平还不能用来测试合金在一定大气环境中初期的腐蚀动力学, 且目前在国内红外光谱和原子力显微镜用于原位观察仍存在一定的技术困难。

## 4 结语

1 在实验室进行模拟污染环境的加速试验, 必

须使污染物的浓度与实际大气环境中的相接近, 这样才能使实验室的研究与实际大气环境中的研究相关性较好。目前在研究污染气氛在材料初期腐蚀行为中的作用采用了微量腐蚀气体发生装置来产生亚 ppm 级浓度的腐蚀性气体。

2 目前主要利用石英晶体微天平(QCM)、红外光谱(IR)、原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱单独使用或有机组合原位观察腐蚀速率、腐蚀形貌和腐蚀产物, 从分子水平上研究在污染环境中初期腐蚀过程中气/液/金属界面发生的微观变化; 一些电化学技术, 如 Kelvin 探头参比电极技术和交流阻抗谱技术等, 也是研究在污染环境中初期阶段金属大气腐蚀的有效工具。

3 虽然没有得到统一的结论, 但大气中污染物和盐粒对不同金属的初期腐蚀行为的影响有许多共同点: NaCl 沉积增加了表面的吸湿性和导电性, 加速了金属的初期腐蚀; NaCl 对  $\text{SO}_2$  的加速腐蚀作用主要取决于由于  $\text{SO}_2$  的氧化引起表面电解液的酸化;  $\text{CO}_2$  的加入会降低腐蚀速率, 原因是生成了微溶的含碳酸盐的腐蚀产物, 它对金属表面起到了部分保护的作用。

### 参考文献:

- [1] 王光雍, 王海江, 李兴濂等编著. 自然环境的腐蚀与防护—大气·海水·土壤[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [2] 托马晓夫著. 金属腐蚀及其保护的理论与[M]. 北京: 中国工业出版社, 1964.
- [3] Damian L and Fako R. Weathering structural corrosion in atmospheric of various degrees of pollution in romania[J]. Materials and Corrosion, 2000, 51(8): 574.
- [4] Johansson L - G and Vannerberg N - G. The atmospheric corrosion of unprotected carbon steel - A comparison between field study and laboratory test[J]. Werkstoffe Und Korrosion, 1981, 32: 265.
- [5] Eriksson P, Johansson L - G and Strandberg H. Initial stages of copper corrosion in humid air containing  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$ [J]. Journal of Electrochemical Society, 1993, 140(1): 53.
- [6] Aastrup T, Wadsak M, Schreiner M, et al. Experimental in situ studies of copper exposed to humidified air[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 957.
- [7] Wadsak M, Schreiner M, Aastrup T, et al. Combined in - situ investigations of atmospheric corrosion of copper with SFM and IRAS coupled with QCM[J]. Surface Science, 2000, 454 - 456: 246.
- [8] 严川伟, 曹楚南, 林海潮. 石英晶体微天平(QCM)在大气腐蚀研究中的应用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(2): 123.

- [9]王凤平,严川伟,张学元,等.石英晶体微天平(QCM)及其在大气腐蚀研究中的应用[J].化学通报,2001,(6):382-387.
- [10]王凤平,严川伟,张学元.石英晶体微天平研究 Zn 在薄液膜下的腐蚀动力学[J].物理化学学报,2001,17(4):319-323.
- [11]张学元,韩恩厚,Persson D,等.利用 IRAS 研究锌表在在湿干交替条件下的腐蚀行为[J].中国腐蚀与防护学报,2002,22(1):32.
- [12]Sziraki, Szocs E, Pilbath Z, et al. Study of the white rust formation on zinc single crystal by EIS/AFM and SEM/EDS techniques[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46:3743.
- [13]Chung S C, Liou Y M, Shiu M S, et al. EXAFS study of atmospheric corrosion products on zinc at the initial stage[J]. *Corrosion Prevention and Control*, 1999, 12:163.
- [14]Dean S W. Planning, instrumentation, and evaluation of atmospheric corrosion tests(Part 4)[J]. *Environment Treatment & Control*, 1989, (1):52.
- [15]Pacheco A M G, Teixeira M G I B and Ferreira M G S. Initial stages of chloride induced atmospheric corrosion of iron: An Infrared Spectroscopic Study[J]. *British Corrosion Journal*, 1990, 25(1):57.
- [16]Nishikata A, Ichihara Y, Hayashi Y, et al. Influence of electrolyte layer thickness and pH on the initial stage of the atmospheric corrosion of iron[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1997, 144(4):1244.
- [17]Quintana P, Velela L, Cauch W, et al. Study of composition and morphology of initial stage of corrosion products formed on Zn plates exposed to the atmosphere of southeast Mexico[J]. *Applied Surface Science*, 1996, 99:325.
- [18]Odnevall I. Doctoral Thesis. Atmospheric corrosion of field exposed zinc - A multianalytical characterisation of corrosion products from initial films to fully developed layers[J]. Royal Institute of Technology, Sweden, 1994.
- [19]Almeida E. Atmospheric corrosion of Zinc part 1; Rural and Urban Atmospheres[J]. *British Corrosion Journal*, 2000, 35(4):284.
- [20]Almeida E. Atmospheric corrosion of Zinc part 1; Marine atmospheres[J]. *British Corrosion Journal*, 2000, 35(4):289.
- [21]Odnevall I and Leygraf C. Formation of  $Zn_2SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$  in a rural atmosphere[J]. *Corrosion Science*, 1994, 36(6):1077.
- [22]Odnevall I and Leygraf C. Formation of  $NaZn_2Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$  in marine atmosphere[J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(7):1213-1229.
- [23]Svensson J - E and Johansson L - G. A laboratory study of the initial stages of the atmospheric corrosion of Zinc in the presence of NaCl: Influence of  $SO_2$  and  $NO_2$  [J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(5):721.
- [24]Qing Qu, Chuanwei Yan, Ye Wan, et al. Effects of NaCl and  $SO_2$  on the initial atmospheric corrosion of Zinc[J]. *Corrosion*, 2002, 44:2789.
- [25]Neufeld A K, Cole I S, Bond A M, et al. The initial mechanism of corrosion of Zinc by sodium chloride particle deposition[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44:555.
- [26]Chawla S K and Payer J H. The early stage of atmospheric corrosion of copper by sulfur dioxide[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1990, 137(1):60.
- [27]Itoh J, Sasaki T, Seo M, et al. In situ simultaneous measurement with IR - RAS and QCM for corrosion of copper in a gaseous environment [J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(1):193.
- [28]Wadsak M, Aastrup T, Odnevall I, et al. Multianalytical of situ investigation of the initial atmospheric corrosion of bronze[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44:791.
- [29]Eriksson P, Johansson L - G and Strandberg H. Experimental in situ studies of copper exposed to humidified air[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(1):53.
- [30]Eriksson P, Johansson L - G and Gullman J. A laboratory study of corrosion reactions on statue bronze [J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(7):1083.
- [31]Aastrup T, Wadsak M, Leygraf C and Schrenner M. In situ studies of the initial atmospheric corrosion of copper-Influence of humidity, sulfur dioxide, ozone, and nitrogen dioxide [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(7):2543.
- [32]Persson D and Leygraf C. In situ infrared reflection absorption spectroscopy for studies of atmospheric corrosion[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(5):1256.
- [33]曾小勤,王渠东,吕宜振,等.镁合金应用新进展[J].铸造,1998,11:39.
- [34]刘正,王越,王光中,等.镁基轻质材料的研究与应用[J].材料研究学报,2000,14(5):449.
- [35]杨彬.镁合金研究及制备发展情况[J].铸造设备研究,2001,1:36.
- [36]E M Gutman, A Eliezer, Ya Unigovski, et al. Corrosion and protection of magnesium alloys[J]. *Material Science and Engineering*, 2001, A302:63.
- [37]吴振宁,李培杰,刘树勋,等.镁合金腐蚀问题研究现状[J].铸造,2002,50(10):583.
- [38]许越,陈湘,吕祖舜,等.镁合金表面的腐蚀特性及其防护技术[J].哈尔滨工业大学学报,2001,33(6):753.
- [39]Lindstrom R, Svensson J - E and Johansson L - G. The influence of carbon dioxide on the atmospheric corrosion of some magnesium alloys in the presence of NaCl [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(4):B103.
- [40]Zakipour S, Laygraf C and Portnoff G. Studies of corrosion kinetics on electrical contact materials by means of QCM and XPS [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1986, 133(5):873.
- [41]Tidblad J and Graedel T E. GILDES model studies of aqueous chemistry IV. Initial  $(NH_4)_2SO_4$ -induced atmospheric corrosion of copper [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1997, 144(8):2676.