

大气污染对碳钢的腐蚀影响研究*

叶 堤^{1,2}, 赵大为², 李 娟¹, 张冬保², 吕旭晨³

(1.重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045; 2.重庆市环境科学研究院, 重庆 400200; 3.西南师范大学 生命科学院, 重庆 400715)

摘要:总结了碳钢在亚洲地区 12 个试验站点的第一年大气腐蚀试验结果。研究表明,碳钢的大气腐蚀呈现明显的地区差异,不同的大气环境,腐蚀速率相差近 16 倍。在所研究的环境因子中,对碳钢大气腐蚀危害最大的是大气中的硫沉降因子。尤其是在中国的重庆地区,高二氧化硫污染加上湿热的气候条件,导致该地区的碳钢大气腐蚀最为严重。

关键词:大气腐蚀; 大气污染; 二氧化硫

中图分类号:X131.1 文献标识码:A 文章编号:1006-7329(2005)01-0080-04

Study on the Effects of Air Pollution on Corrosion of Carbon Steel

YE Ti^{1,2}, ZHAO Da-wei², LI Juan¹, ZHANG Dong-bao², LI Xu-cheng³

(1. College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Chongqing Research Institute of Environment Science, Chongqing 400020, P. R. China; 3. College of Life Science, Southwest China Normal University, Chongqing 400715, P. R. China)

Abstract: This paper summarizes the results obtained from the first year atmospheric corrosion test of carbon steel specimens exposed in 12 sites in Asia. As shown by the results, the corrosion rates of carbon steel vary with the atmospheric environment and the difference can reach a factor of 16. Among the environmental pollution factors, the most detrimental factor is atmospheric sulfur deposition for atmospheric corrosion of carbon steel. Especially, in Chongqing, the high SO₂ levels plus humid and warm climate lead to the most serious atmospheric corrosion of carbon steel.

Keywords: atmospheric corrosion; air pollution; sulfur dioxide

据统计,每年因腐蚀造成的经济损失高达国民经济年总值的 2%~4%,而其中半数以上为大气腐蚀所致^[1]。为全面研究和评价大气污染对材料腐蚀的影响,由瑞典斯德哥尔摩环境研究中心(SEI)和瑞典腐蚀研究所(SCI)牵头,在多个发展中国家开展了材料大气暴露试验,该项目是发展中国家区域大气污染 RAPIDC 项目的一个子课题。其中,亚洲地区共有 5 个国家和地区参与了此次大气腐蚀区域联合研究。到目前为止,已取得了第一年的环境参数数据和大气腐蚀数据。以分布于亚洲地区 5 个国家的 12 个试验站点的碳钢的大气腐蚀数据为基础,探讨不同环境的大气腐蚀性以及大气污染对碳钢腐蚀的影响。

1 试验部分

1.1 试验材料

试验材料为纯碳钢(Dc 04, SS-EN 10 130),瑞典腐蚀研究所提供,尺寸为 100 mm × 150 mm × 2 mm。

* 收稿日期:2004-09-02

作者简介:叶 堤(1980-),男,福建福州人,硕士生,主要从事大气污染控制理论与技术研究。

1.2 试验站点

亚洲地区共有 12 个试验站点,分别分布于 5 个发展中国家。为了叙述方便,将各个站点编码如下: Chongqing - u (CQU), Chongqing - r (CQR), Hong Kong (HK), Bhubaneswar - u (BHU), Bhubaneswar - r (BHR), Bangkok (BA), Phrapradaeng (PH), Hanoi (HA), Ho Chi Minh (HCM), Mytho (MY), Kuala Lumpur (KL), Tanah Rata (TR)。

1.3 试验方法

碳钢大气暴露试验参照 ISO - 4542 标准,将碳钢试片完全暴露于面向正南与水平面成 45° 的暴露试验架上,直接经受太阳光照射、雨水冲刷、尘埃及大气腐蚀性组分的侵蚀。同时在各暴露试验架上安装被动式大气采样器,采集大气环境中的 SO₂、NO₂、O₃、HNO₃ 及颗粒物组分。此外,同步记录湿度、温度、降雨量等。暴露期间内各站点的环境参数结果见表 1。

表 1 暴露第 1 年期间各站点的环境参数

站点名称	温度/	相对湿度/	降雨量/	pH	HNO ₃ /	SO ₂ /	NO ₂ /	O ₃ /	颗粒物	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	°C	%	mm		μg·m ⁻³	μg·m ⁻³	μg·m ⁻³	μg·m ⁻³					/μg·cm ⁻² ·moth ⁻¹
中国	CQU	18.5	70	1 162	4.5	1.3	99	45	52	162	0.66	1.46	18.5
	CQR	18.5	90	1 133	4.2	1.8	51	10	71	61	0.17	1.25	7.2
	HK	22.9	78	2 092	4.6	1.8	16	50	31	36	0.78	1.98	1.6
印度	BHU	26.5	69	425	6.0	1.3	4	11	63	164	5.79	2.38	3.1
	BHR	26.5	69	425	6.0	1.0	3	5	63	70	1.73	1.02	1.4
泰国	BA	29.3	76	1 371	6.8	2.3	11	39	38	35	0.32	2.18	1.6
	PH	29.3	73	1 335	6.2	1.5	59	24	54	64	0.90	1.88	6.6
越南	HA	24.7	79	1 556	5.8	0.8	15	18	49	57	0.38	1.08	3.1
	HCM	28.3	74	1 441	6.2	0.9	21	18	47	39	0.39	0.82	2.4
	MY	27.0	81	1 222	6.4	0.3	2	9	36	62	2.85	0.62	1.3
马来西亚	KL	28.0	78	2 776	4.3	3.8	12	47	42	26	0.16	1.42	1.0
	TR	18.1	91	2 433	5.1	0.1	-	1	35	10	0.13	0.25	0.3

2 结果和讨论

2.1 碳钢腐蚀速率与大气腐蚀性等级

腐蚀速率的测定采用传统的失重法进行,用暴露前后碳钢试片的失重表示。表 2 给出了不同大气环境下碳钢的第一年腐蚀速率以及根据 ISO9223 确定的相应大气环境的腐蚀性等级。结果表明,碳钢在不同大气环境下的第一年腐蚀速率范围为 50.5 ~ 782.5 g/m²,呈现明显的地区差异;不同大气环境下,碳钢的腐蚀速率相差近 16 倍。在污染较为严重的重庆主城区(CQU)站点碳钢腐蚀速率最高,为 782.5 g/m²,其相应的大气腐蚀性等级达到 ISO9223 中界定的最高级;而在环境背景清洁的马来西亚 TR 站点碳钢腐蚀速率最低,仅为重庆主城区站点的 7% 左右。可见,碳钢的大气腐蚀与大气污染密切相关,这将在下一步进行讨论。

表 2 碳钢的腐蚀速率及相应大气环境的腐蚀性等级

地点名称	中国			印度		泰国		越南			马来西亚	
	CQU	CQR	HK	BHU	BHR	BA	PH	HA	HCM	KL	MY	TP
V _{corr}	782.5	492.0	150.5	157.0	156.0	115.5	281.0	181.5	163.5	166.5	139.0	50.5
CA	C5	C4	C2	C2	C2	C2	C3	C2	C2	C2	C2	C2

注: V_{corr}为碳钢第一年腐蚀速率(g/m²); CA:与 ISO9223 相应的腐蚀性等级。

2.2 大气环境对碳钢腐蚀的影响

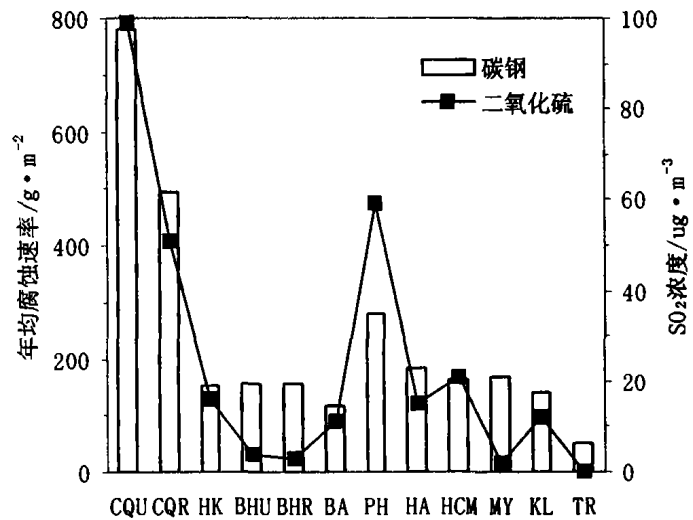
早在 19 世纪中期,人们就已经怀疑大气污染会加速暴露于大气中的材料的腐蚀,以往的大量研究也证明了大气污染对材料腐蚀的加速作用。但由于各种条件的限制,过去的许多区域联合研究项目(如 ISOCORROG、UN ECE、MICAT)所考查的污染因子十分有限^[2]。考虑到大气环境的复杂性,本研究测定了较多的环境污染因子,以全面地评价大气污染对碳钢腐蚀的影响。

表3 污染因子和碳钢腐蚀速率的相关系数矩阵

	H ⁺	HNO ₃	SO ₂	NO ₂	O ₃	颗粒物	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	腐蚀速率
H ⁺	1.00									
HNO ₃	0.37	1.00								
SO ₂	0.39	0.11	1.00							
NO ₂	0.34	0.70	0.37	1.00						
O ₃	0.09	0.01	0.34	-0.39	1.00					
颗粒物	0.02	-0.12	0.47	0.01	0.53	1.00				
Cl ⁻	-0.26	-0.11	-0.21	-0.25	0.41	0.68	1.00			
NO ₃ ⁻	-0.08	0.55	0.19	0.54	0.17	0.41	0.49	1.00		
SO ₄ ²⁻	0.36	0.00	0.95	0.30	0.37	0.67	-0.05	0.16	1.00	
腐蚀速率	0.46	0.05	0.93	0.26	0.44	0.60	-0.12	0.10	0.97	1.00

表3给出了各环境污染因子与碳钢腐蚀速率间的相关系数矩阵。可知,大气中的一些污染因子之间存在较大的相关关系,如SO₂和SO₄²⁻、NO₂和HNO₃,其相关系数值分别为0.95,0.70;而其它污染因子间的相关系数较小。这些都表明环境污染因子间存在着复杂的相互作用。从各污染因子和碳钢腐蚀速率间相关系数分析的结果来看,对碳钢腐蚀影响最大的是大气中的SO₂浓度和SO₄²⁻沉降通量,即为大气硫沉降;其次为颗粒物、降水酸度(H⁺),而含N化合物对碳钢腐蚀速率的影响相对较弱。值得注意的是与以往研究不同的是Cl⁻的强腐蚀作用在这里并没有体现出来,这可能与所选择的暴露站点大多位于内陆地区有关^[3]。

为了更加直观地反映大气中硫沉降污染对碳钢腐蚀的危害,图1给出了各试验站点碳钢的腐蚀速率和大气中的SO₂浓度水平分布。很明显,在中国的重庆地区碳钢的腐蚀速率最高,与该地区的高SO₂污染相对应,这与Y. Maeda等人在东亚地区的研究结果一致^[4];在SO₂污染更为严重的“七五”期间,陈思龙^[5]等曾报导重庆主城区碳钢半年的腐蚀失重就高达1110 g/m²。可见,碳钢材料对SO₂污染是极其敏感的。此外,在大气SO₂浓度水平较低的MY、BHU和BHR站点,碳钢试片也表现出相对较高的腐蚀速率,这可能与这些地区独特的气候条件和其它腐蚀性因子如颗粒物的贡献有关,这有待于后期进一步的深入研究。总的来看,在所研究的站点中,碳钢的腐蚀速率与大气中SO₂浓度近似呈线性(相关系数为0.93)增大。利用SPSS统计软件进行逐步回归分析表明,单位(μg/m³)SO₂浓度引起的碳钢腐蚀速率为6.32 g/m²·yr。

图1 碳钢腐蚀速率与SO₂浓度分布

大量的室外暴露试验和实验室内研究证明,金属的大气腐蚀不仅受大气污染的影响,还与气象条件密切相关。在这里我们主要讨论温度、相对湿度以及降雨量对碳钢腐蚀速率的影响,如图2所示。总的来说,它们对腐蚀速率的影响并不十分显著,这是由于在自然环境下大气腐蚀受多种因素影响,且它们之间存在复杂的相互作用。但仔细分析,我们仍可以发现以下规律:(1)从图2(a)可知,碳钢的腐蚀速率随温度升高有轻微的下落趋势,这与A. R. Mendoza^[6]等人的研究结果一致,他们认为温度在25℃以上时,随着温度的升高,由于碳钢表面水分蒸发加快,润湿时间(TOW)将降低,从而降低碳钢的腐蚀速率。(2)从图2(c)可知,高腐蚀速率情况主要出现在降雨量为1000~1500 mm范围内,这可能是由于低降雨量的情况一般对应着较低的润湿时间,使得发生腐蚀的机会减少;而高降雨量时由于雨水的冲刷作用较强,使得污染物很难在金属上沉积。

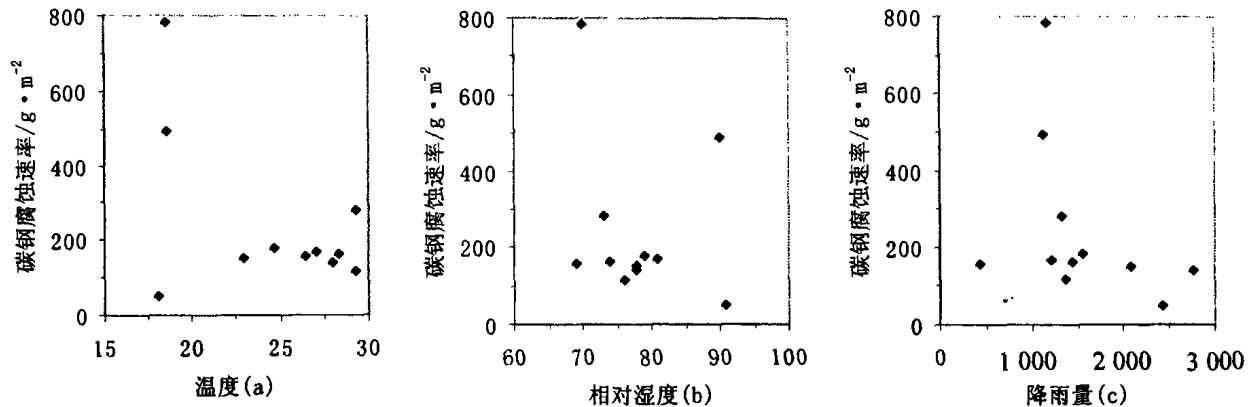
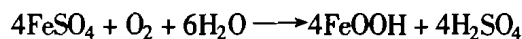
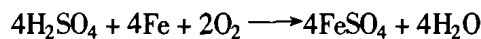


图2 碳钢腐蚀速率与气象因子间的关系

3 碳钢在 SO_2 污染环境中腐蚀过程讨论

由于 SO_2 污染的普遍性和高腐蚀性,人们很早就开始 SO_2 腐蚀机理的研究。目前,被普遍接受的是 Schikorr 在 1983 年提出的“酸循环机制”^[7]。首先,大气中的 SO_2 以干、湿沉降等方式进入碳钢表面的薄液膜,形成硫酸电解质。接着,硫酸与基体金属铁反应,生成 FeSO_4 , 而 FeSO_4 又能进一步氧化水解生成硫酸开始新的循环,这一过程表示如下:



故在以 SO_2 污染为主的大气环境中,由于 FeSO_4 不断提供酸性电解质,大大加速了碳钢腐蚀进程。在本次研究中,我们所得到的结论也有力的证实了 SO_2 的强腐蚀作用。

4 结论

1) 碳钢的大气腐蚀呈现明显的地区差异,不同的大气环境,碳钢的腐蚀速率相差近 16 倍。在重庆主城区(CQU)站点碳钢腐蚀速率最高,为 782.5 g/m^2 ,其相应的大气腐蚀性等级达到 ISO9223 中界定的最高级;而在环境背景较为清洁的马来西亚 TR 站点碳钢腐蚀速率最低,为 50.5 g/m^2 。

2) 大气污染物的存在明显地加速了碳钢的腐蚀速率。通过相关分析表明,在所研究的环境因子中,对于碳钢腐蚀来说危害最大的是大气硫沉降。尤其是在中国的重庆地区,高 SO_2 污染加上湿热的气候条件,导致该地区的碳钢腐蚀最为严重。

3) 气象因子如温度、相对湿度和降雨量等对碳钢的腐蚀影响并不十分显著,这可能是多因子之间复杂的相互作用而掩盖了单因子的贡献,因此有待于进一步的实验室内模拟研究。

参考文献:

- [1] 王凤平. 大气腐蚀研究动态与进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(2): 104 - 107.
- [2] P. R. Roberge et al. Atmospheric corrosivity modeling: a review[J]. Materials and Design, 2002, 23: 321 - 330.
- [3] N. Mikhailovskii. Atmospheric Corrosion of Metals and Protective Methods[M]. Moscow, 1989.
- [4] Y. Maeda et al. Material damage caused by acidic air pollution in East Asia[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, 130: 141 - 150.
- [5] 陈思龙. 重庆大气酸沉降对材料腐蚀危害的研究[J]. 重庆环境科学, 1991, 13(5): 48 - 52.
- [6] A. R. Mendoza et al. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel[J]. Corrosion Science, 1999, 41: 75 - 86.
- [7] NAPAP. SOS/T Report No. 19, Effects of Acidic Deposition on Materials[R]. 1989.