

大气环境中SO₂影响金属腐蚀的研究进展

王丽媛¹, 王秀通², 孙好芬¹, 侯保荣²

(1. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266033;

2. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 概述了大气环境中SO₂对金属材料腐蚀影响的主要研究方法和实验分析手段, 并对比了各方法的优缺点, 分析了大气环境因素对SO₂腐蚀的影响作用, 进一步探讨了SO₂影响金属腐蚀研究的意义与发展趋势。

关键词: SO₂; 金属; 大气腐蚀; 环境因素

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)02-0062-05

Study of SO₂ Influence on Metal Corrosion in Atmospheric Environment

WANG Li-yuan¹, WANG Xiu-tong², SUN Hao-fen¹, HOU Bao-rong²

(1. School of Environmental & Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China;

2. Institute of Oceanology, Qingdao 266071, China)

Abstract: Research technique and analytical methods of SO₂ influence on metals corrosion in atmosphere were summarized, with comparison on the advantages and limitations of every method. The influence of SO₂ on metal corrosion was analyzed. The significance and trends in SO₂ influence on metal corrosion were further discussed.

Key words: SO₂; metals; atmospheric corrosion; environmental factor

我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国, SO₂ 污染十分严重, 部分地区大气中的SO₂含量超过了环境容量的60%^[1-2]。虽然近两年来我国SO₂的排放量有所减少, 但仍然大大的超出了环境的承载力, 被污染大气中SO₂的最大质量浓度可达到0.27 mg/m³, 而GB 3095—1996中规定的SO₂质量浓度年平均值的

一级标准为0.02 mg/m³。

被污染的大气环境不仅危害人类身体健康, 影响人们的正常生活与工作, 而且对建筑、金属工程结构等也带来了危害, 加速其腐蚀, 缩短其使用寿命。据资料报道^[3]世界上因腐蚀造成的金属浪费, 其年经济损失占当年国民经济总产值为: 美国1%~2.5%,

收稿日期: 2010-09-19

基金项目: 中国科学院知识创新工程领域前沿项目

作者简介: 王丽媛(1984—), 女, 山东曲阜人, 硕士研究生, 主要从事金属材料的大气腐蚀研究。

英国 3.5%, 日本 1.25%, 加拿大 3%。我国虽没有精确统计, 但估计年经济损失约占当年国民经济总产值的 4%。SO₂被公认为大气中最重要的腐蚀性气体^[4-5], 能加速多数金属的腐蚀过程。

自 1935 年 Vernon^[6-7]首先证明了 SO₂ 对一些金属的大气腐蚀具有加速作用以来, 许多学者均对此进行了广泛研究, 探讨了 SO₂ 对各种金属大气腐蚀的具体影响。笔者主要总结了大气环境研究中 SO₂ 对金属腐蚀的实验方法和对不同金属材料的影响, 影响 SO₂ 腐蚀金属的环境因素, 腐蚀过程的动力学分析和表面分析方法; 阐述了近年来的研究进展, 为大气环境中 SO₂ 对金属材料腐蚀影响的研究提供一些借鉴。

1 主要实验方法

1.1 户外暴露实验

户外暴露实验主要是在被 SO₂ 污染的户外大气环境中进行, 实验材料自然放置在环境中, 能够获得实验材料在自然大气环境下的腐蚀特征与数据, 研究材料在不同环境下的主要影响因素和腐蚀规律。

Le^[8]等在越南开展了 10 a 的户外暴露实验, 研究表明雨季时间的长短, Cl⁻ 和 SO₂ 含量的高低是碳钢在大气中腐蚀速率的决定性因素。Sun^[9]等在我国和韩国选取了实验点进行金属户外暴露实验, 实验结果表明, 在我国大气污染较为严重的地区, 金属腐蚀速度最快, 主要是大气的污染物中含有较高的 SO₂。

户外暴露实验的优点是能反映现场的实际情况, 所得数据直观、可靠, 可以用来估算自然环境下金属的腐蚀寿命, 为合理选材、有效设计和制定产品防护标准提供依据; 其缺点是实验周期长、实验过程中不可控因素多、重现性低等。

1.2 室内模拟大气加速实验

室内模拟大气加速实验是研究 SO₂ 影响金属腐蚀最常用的方法, 这种方法克服了户外暴露实验中周期长、自然环境因素的复杂性和不确定性等缺点, 该方法能够较为准确地探索 SO₂ 单一气体影响金属腐蚀的机理, 也可以研究 SO₂ 与其他物质的相互作用对金属腐蚀的影响。

室内模拟实验虽然运用广泛, 但也存在缺点: 不能够直接反应自然状态下 SO₂ 影响金属的腐蚀, 室内模拟实验所得数据与自然环境中腐蚀数据存在着较大的差异, 需要计算出一个较为准确合理的转化系数。

2 影响 SO₂ 腐蚀金属的环境因素

2.1 温度

金属所处的环境温度是影响金属腐蚀的重要因素之一。环境温度影响着 SO₂ 的溶解度, 还能影响 SO₂ 与 O₂ 在金属表面的扩散。金属在空气中发生氧化过程, 一般说来温度上升反应速度加快, 但这种相互之间的关系非常复杂。在比较单一的情况下(例如对于恒定的相对湿度), 提高温度将导致材料的腐蚀速率增加, 因为它能影响金属表面水蒸气的凝聚、液膜中各种腐蚀气体的溶解度、液膜的电阻以及腐蚀电池中阴阳极过程的反应速度^[10]。

2.2 湿度

由于大气腐蚀是一种薄电解液膜下的电化学反应, 空气中的水在金属表面凝聚而生成液膜, 空气中的氧气通过液膜进入金属表面是发生大气腐蚀的基本条件。因此, 大气中的相对湿度是影响大气腐蚀的又一重要因素。韩德盛^[11]等研究发现在相对湿度小于 70% 的大气环境中 LY12 铝合金几乎不发生腐蚀; 相对湿度大于 70% 时, 发生明显点蚀; 相对湿度大于 90% 时, 腐蚀严重, 且腐蚀随湿度增大而增大。谢先宇^[12]在利用磁阻法研究大气腐蚀时得出结论: 在同一盐雾浓度下, 相对湿度越高, 1018 碳钢平均腐蚀速度越大; 相对湿度较低时, 盐雾含量对碳钢腐蚀影响较小。在研究 SO₂ 对金属腐蚀的过程中相对湿度的调控是非常重要的。

2.3 无机盐类

污染大气中除了含有污染气体成分外, 还有无机盐离子, 如 Cl⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺ 等, 这些盐离子与气体成分共同参与大气腐蚀。屈庆^[13]等利用石英晶体微天平研究了 SO₂ 与 NaCl 相互作用后对 Zn 在大气中腐蚀的影响。结果表明, SO₂ 存在的条件下,

Zn的腐蚀随着NaCl沉积量的增加而增加,两者之间存在着一定的线性关系。

不同的盐类与SO₂相互作用的效果也不一样,万晔^[14]等在研究几种盐类沉积和微量SO₂对AZ91D镁合金大气腐蚀的协同作用时发现,沉积可溶盐的试样腐蚀质量损失远远大于空白试样的腐蚀质量损失,可溶盐沉积对试样初期腐蚀质量损失的影响顺序为: NH₄Cl > NaCl > (NH₄)₂SO₄ > Na₂SO₄。这说明几种可溶盐对于AZ91D镁合金的初期大气腐蚀起到了明显的诱发作用;在SO₂气氛中的试样腐蚀质量损失大于在净化空气中的腐蚀质量损失。因此SO₂与可溶盐沉积可能对AZ91D镁合金的大气腐蚀存在协同作用,导致在SO₂气氛中的腐蚀质量损失大于在净化空气中的腐蚀质量损失。

3 SO₂腐蚀的动力学分析方法

3.1 质量法

质量法是利用金属材料腐蚀前后的质量差来评价金属的腐蚀速度,是用以评估金属大气腐蚀最为直观、可靠的方法,能够真实地反映金属的大气腐蚀动力学,主要分为失质量法与增质量法。根据腐蚀情况的不同可选择不同的方法。

失质量法通过用金属材料腐蚀前的质量与腐蚀后清除腐蚀产物后的质量的差值来计算腐蚀速度。该方法在用化学方法清除腐蚀产物时会产生误差,可用空白试样来校正,并采取多个平行试样降低误差。

增质量法通过利用金属材料腐蚀后的质量与腐蚀前的质量的差值来计算腐蚀速度。该方法避免了清洗金属材料的腐蚀产物过程中的误差,可以不用空白样。该方法适用于腐蚀产物稳定性好,不易从金属基体上脱落的金属材料,该方法也应采取多个平行试样做分析。

质量法在腐蚀研究中运用广泛,许多研究者用该方法得到了一些有价值的规律。Dunbar等^[15]分别在不同地点进行不同时间的暴露实验,通过分析腐蚀速度与平均相对湿度以及SO₂质量浓度的相互关系,得出了SO₂污染是控制锌腐蚀的主要因素,并归纳出以下规律:

$$R = 3.92 \times 10^{-4} (RH - 48.8\%) \cdot \rho(\text{SO}_2)$$

式中: 3.92×10^{-4} 为转换系数, $\mu\text{m} \cdot \text{L}/(\text{a} \cdot \text{g})$; R 为腐蚀速度, $\mu\text{m}/\text{a}$; RH 为腐蚀环境的平均相对湿度; $\rho(\text{SO}_2)$ 为腐蚀环境中的SO₂质量浓度, g/L 。

由此可以看出SO₂含量一定时,相对湿度越大,锌的腐蚀速率越大;相对湿度一定时,SO₂污染越严重,锌的腐蚀也越快。

随着科学技术的发展,出现了更先进更精密的仪器用于改进质量法。石英晶体微天平(QCM)是一种基于压电效应的质量检测仪器,具有纳克数量级灵敏度,更重要的是将QCM晶振电极上镀上欲进行研究的金属材料层,并暴露于研究的气氛环境中,即可根据晶振电极的频移的变化实时考察该金属在此环境条件中的大气腐蚀动力学。

3.2 电化学方法

3.2.1 大气腐蚀检测仪(ACM)的应用

大气腐蚀是金属表面处在薄层电解质液膜下的电化学腐蚀过程,与金属表面的液膜厚度密切相关,金属在薄层液膜下的腐蚀比在全浸状态下更为严重。大气腐蚀的电化学反应异于金属在大量电解质溶液中的反应,其电化学装置也有所不同。1976年, Mansfeld^[16]首次提出了大气腐蚀检测仪(ACM)的概念。ACM技术是根据薄液膜电化学电池的电流讯号来反映大气环境腐蚀性强弱,但这种方法不适于极薄的液膜及形成导电性的腐蚀产物,它们会导致部分断路现象,所以长期以来准确检测薄液膜下的腐蚀仍十分困难。李明齐^[17]等人设计了一种研究金属在薄层液膜下电化学行为的三电极腐蚀电池。该电池在降低研究电极和参比电极之间电流和电阻的同时消除了参比电极中离子对薄层液膜的污染并且易于操作。通过稳态极化曲线和交流阻抗技术研究了该电池在薄层液膜下和在大量电解质溶液中的电化学行为,证明了该电池适合研究金属在大气中的电化学腐蚀行为。

3.2.2 电化学阻抗谱技术(EIS)

在常态的电极反应过程中所测得的阻抗谱称为电化学阻抗谱,电化学阻抗谱技术在腐蚀测试中应用极为广泛。Tsuru利用EIS技术在大气腐蚀的研究领域开展了广泛研究,已证明EIS是一种十分有用的研究大气腐蚀的方法^[18-19]。他们研究了多种金属在薄电解液膜、干湿交替、海洋大气等^[20-22]环境中的腐

蚀规律与机理,金属的腐蚀速度可通过测试金属的极化电阻计算得到,通过检测腐蚀电位可计算得金属的腐蚀质量亏损量 Δm ,进而推理金属的腐蚀机理。监测金属在大气腐蚀过程中的阻抗值与腐蚀电位能实时监测金属腐蚀速率,随时观察金属的腐蚀动态,弥补了质量法的缺陷。

3.2.3 Kelvin探针技术

Kelvin探针技术也称为振动电容法,广泛用于测量金属的功函数。用Kelvin探针作参比电极,不需与被测样品及电解液相接触,可测得液膜下金属的电极电位及金属在薄液膜下的极化曲线,进而用于研究金属的大气腐蚀规律,从而克服了三电极电化学方法在大气腐蚀研究中的缺陷。20世纪80年代中期,Stratmann及其合作者^[23-24]首先将Kelvin振动电容法应用于金属腐蚀领域。Kelvin探头测量技术克服了常规电化学测量方法的不足,所得结论可按常规电化学方法解释,原理较为简单,装置也不复杂,现已被广泛应用于大气腐蚀的研究中。

3.3 其他方法

近年来王佳^[25]和Tsuru^[26]等发现在一定的相对湿度下,当在易被腐蚀的金属表面上预先有腐蚀性强的主液滴时,则在主液滴的周围马上有直径为1~10 μm 的微液滴出现并向四周扩展,并运用这种现象来研究金属的腐蚀状况。这种新发现的微液滴现象给研究人员带来了不同的研究角度,可从微观角度研究金属在大气中的腐蚀过程与机理。SO₂是一种强腐蚀性的气体,在一定的湿度下,易在金属表面形成腐蚀性强的液滴,因此,可以通过观察微液滴的形成、发展和特性来研究SO₂对金属腐蚀的影响。

Chen Z.Y.^[27]在研究大气腐蚀方法上也有新的突破,他将尺寸为300 μm × 300 μm × 300 μm 的盐粒直接放在铜试样的表面,再将试样放置在含有CO₂, SO₂等腐蚀性气体的大气环境中进行原位监测。通过观察盐粒的溶解过程来分析铜的腐蚀过程,通过测试盐粒中心与外围扩展区域的成分来分析腐蚀产物形成的过程,进一步推理铜的腐蚀机理。Chen Z.Y.^[28]还运用在金属电极表面沉积氯化钠饱和酒精溶液的方法研究了氯化钠与SO₂的协同作用对金属腐蚀的影响规律与机理。该方法使氯化钠以盐粒群的形式分布在金属表面,每一个盐粒群中都有直径约

为10 μm 的相互独立的微小盐粒。在腐蚀过程中,以每一个盐粒为中心,发生一系列的腐蚀反应。盐粒中心的腐蚀反应与盐粒外围区域的反应不同,盐粒中心是阳极反应的场所,盐粒外围区域是阴极反应的场所,进而腐蚀产物也不相同。Chen Z.Y.的这2种实验方法既能很好地模拟氯化钠与SO₂的协同作用,又能真实模拟自然环境中盐粒分布不均的现象,能清楚地观察到腐蚀产物的形成过程,为推理腐蚀机理提供了更有说服力的依据。

4 SO₂腐蚀金属的表面分析方法

4.1 金属腐蚀表面形貌分析

金属被含有SO₂的大气腐蚀后,形貌分析一般用金相显微镜、扫描电镜、原子力显微镜等仪器来分析。金相显微镜观察范围大,但放大倍数低,只能粗略地观察金属腐蚀形貌的状况。扫描电镜是金属腐蚀表面形貌分析最常用的仪器,放大倍数高,图像清晰,可更好地观察金属的腐蚀形貌。原子力显微镜可以在纳米尺度上描绘金属材料被SO₂腐蚀过程中的表面形貌,且可以进行原位扫描。此外还可以使用扫描隧道显微镜和投射电镜对腐蚀形貌进行分析。

4.2 金属腐蚀产物分析

在SO₂影响金属腐蚀的研究中,分析腐蚀产物最常用方法有傅立叶变换红外光谱分析、X射线衍射分析、X射线光电子能谱分析、拉曼光谱分析等。通过对腐蚀产物的分析,可补充腐蚀动力学研究的不足,全面揭示腐蚀机理。

5 结语

大气环境中的SO₂对金属腐蚀影响的研究随着科学技术的发展、实验方法与仪器设备的不断改进,取得了一些重要的成果,但是针对SO₂在反应过程中的影响机理还不完全清楚,特别是在其他环境因素同时存在的条件下,多种因素的协同作用尚需进一步深入探讨。

参考文献:

- [1] 刘秀晨,安成强. 金属腐蚀学[M]. 北京:国防工业出版社, 2002.
- [2] 李援. 中国石化控制SO₂污染政策初探[J]. 当代石油化工, 2004, 12(4): 41—44.
- [3] 叶康民. 金属腐蚀与防护概论[M]. 北京:人民教育出版社, 1986: 1.
- [4] OH S J, COOK D C, TOWNSEND H E. Atmospheric Corrosion of Different Steels in Marine, Rural and Industrial Environments[J]. Corrosion Science, 1999, 41(9): 1687—1702.
- [5] YAMASHITA M, NAGANO H, MISAWA T, et al. Structure of Protective Rust Layers Formed on Weathering Steels by Long-term Exposure in the Industrial Atmospheres of Japan and North America[J]. ISIJ Intern, 1998, 38(3): 285—290.
- [6] VERNON W H J. Effects of SO₂ on Corrosion of Zinc[J]. Trans Faraday Soc, 1935(31): 1668—1670.
- [7] HAYNIE F H, UPHAM J B. Effects of Atmospheric Sulfur Dioxide on the Corrosion of Zinc[J]. Material Performance, 1970, 9(8): 35—40.
- [8] LE T H L, PHAM T S, HOANG L H. Results of Studying Atmospheric Corrosion in Vietnam 1995—2005[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2007, 8(7—8): 552—558.
- [9] SUN-TAE K, YASUAKI M, YOSHIO T. Assessment of the Effect of Air Pollution on Material Damages in Northeast Asia[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 37—48.
- [10] 林翠, 刘月娥. 高湿度无污染大气中湿度对碳钢腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(12): 874—878.
- [11] 韩德盛, 李获. 海洋大气湿度对LY12铝合金初期腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(3): 134—136.
- [12] 谢先宇, 宋诗哲. 磁阻法在大气腐蚀研究中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(1): 55—56.
- [13] 屈庆, 严川伟, 张蕾, 等. Zn初期大气腐蚀中NaCl和SO₂的协同作用效应[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1272—1276.
- [14] 万晔, 严川伟. 几种盐沉积和微量SO₂对AZ91D镁合金大气腐蚀的协同作用[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(1): 176—181.
- [15] DUNBAR S R, SHOWAK W. Atmospheric Corrosion[M]. New York: John Wiley, 1982: 529.
- [16] MANSFELD F, KENKEL J V. Electrochemical Monitoring of Atmospheric Corrosion Phenomenon [J]. Corrosion Science, 1976, 16: 111.
- [17] 李明齐, 何晓英, 蔡铎昌. 薄层液膜下金属电化学腐蚀电池的设计[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(5): 355—357.
- [18] NISHIKATA A, ICHHARA Y, TSURU T, et al. An Electrochemical Impedance Study on Atmospheric Corrosion of Steels in a Cyclic Wet-dry Condition[J]. Corrosion Science, 1995, 37(12): 2059—2069.
- [19] VERA CRUZ R P, NISHIKATA A, TSURU T. AC Impedance Monitoring of Pitting Corrosion of Stainless Steel under a Wet-dry Cyclic Condition in Chloride-containing Environment[J]. Corrosion Science, 1996, 38(8): 1397—1406.
- [20] YADAV A P, NISHIKATA A, TSURU T. Electrochemical Impedance Study on Galvanized Steel Corrosion under Cyclic Wet-dry Conditions—Influence of Time of Wetness [J]. Corrosion Science, 2004(46): 169—181.
- [21] NISHIKATA A, FUMIYUKI, TSURU T. Corrosion Monitoring of Nickel-containing Steels in Marine Atmospheric Environment[J]. Corrosion Science, 2005(47): 2578—2588.
- [22] NISHIKATA Y T, TSURU T. Monitoring of Rusting of Stainless Steels in Marine Atmospheres using Electrochemical Impedance Technique[J]. Journal of Electrochemical Society, 2006, 153(7): 278—282.
- [23] STRATMANN M. The Investigation of Corrosion Properties of Metals[J]. Corrosion Science, 1987, 27(8): 869—872.
- [24] STRATMANN M, STRECKEL H, KIM K T, et al. 11th International Corrosion Congress[R]. Italy: Associazione Italiana di metallurgia, 1990.
- [25] WANG J, TSURU T. Potential Distribution and Micro-droplets Form Action on the Metal with Salt Particle Deposition [C]//The 204th Meeting of The Electrochemical Society. 2003: 472. (余不详)
- [26] TSURU T, TAMIYA K I, NISHIKATA A. Formation and Growth of Micro-droplets during the Initial Stage of Atmospheric Corrosion[J]. Electrochimica Acta, 2004(49): 2709—2715.
- [27] CHEN Z Y, PERSSON D, LEYGRAL C. In Situ Studies of the Effect of SO₂ on the Initial NaCl-induced Atmospheric Corrosion of Copper[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(12): 526—533.
- [28] CHEN Z Y, ZAKIPOUR S, PERSSON D, et al. Combined Effects of Gaseous Pollutants and Sodium Chloride Particles on the Atmospheric Corrosion of Copper[J]. Corrosion Science, 2005, 61(11): 1022—1034.