

材料在大气、海水、土壤环境中腐蚀数据积累及腐蚀与防护研究的意义与进展*

王光雍

(北京科技大学)

舒启茂

(国家自然科学基金委员会)

[摘要] 本文介绍国家自然科学基金重大项目“材料在大气、海水、土壤环境中腐蚀数据积累及腐蚀与防护研究”的意义、进展和今后打算。为控制材料在自然环境中的腐蚀,需掌握环境的腐蚀性,积累材料的环境腐蚀数据,研究各类典型材料的环境腐蚀机理与规律。本项目通过16个研究院所和高校的200多位不同学科科技人员的联合试验研究,已建立了32个大气、海水、土壤腐蚀试验站,初步形成了我国材料环境腐蚀试验网;积累了六大类350多种常用材料在大气、海水、土壤环境中的腐蚀数据11.8万多个,自然环境腐蚀性数据10.6万多个,建立了数据库;获得各类材料自然环境腐蚀的初步规律,定量测定了典型环境的腐蚀性。在国内外学术刊物和学术会议上发表论文77篇,出版专著两本,取得获奖成果11项,专利两项,培养硕士研究生6名。今后还将在材料环境腐蚀数据积累,环境腐蚀性分类分级,材料环境腐蚀机理、规律及测试方法等方面继续开展深入的研究。

一、重要意义

国家基本建设和国民经济的发展都离不开材料,而几乎所有材料都在一定的自然环境(大气、水、土壤)或工业环境中使用。材料受环境介质的化学、电化学作用,或与物理因素的综合作用而引起的性能下降、变质、直至损坏的现象称为材料的“腐蚀”,对于高分子材料称之为“老化”。材料腐蚀破坏的形式很多,从失去光泽、变色、变形、锈蚀、溶解、厚度减薄,直至开裂、穿孔、脆断等等,危害极大。一般来说,由于材料的腐蚀,每年造成的直接经济损失约占国民生产总值的2—4%^[1,2]。80年代初,据我国化工、轻工、机械等部分行业的调查统计表明,腐蚀造成的经济损失约占该行业总产值的3—4%^[3,4]。据专家们估计,目前我国每年由于腐蚀造成的直接经济损失至少在500亿元以上。随着近代科学技术的发展,发现几乎所有材料(包括金属材料、无机非金属材料、高分子材料及复合材料)在环境介质作用下都存在腐蚀问题。因此,需要根据不同环境条件合理选用材料,正确选择防护措施或改变环境条件,以控制腐蚀,或使腐蚀得到缓解。

从本世纪初开始,金属腐蚀问题就引起了世界上工业国家的重视。早在1910年,美国国家标准局(NBS)^[5]首先在全国95种土壤中选择128个点,埋设了300多种材料。后来又在各类大气及东西海岸诸海域中进行多种材料的长期暴露试验,用了将近半个世纪的时间,系统地掌握了本国自然环境的腐蚀性及其影响因素,积累了材料的环境腐蚀基础数据,建立了数据

* 国家自然科学基金“七五”重大项目

库,出版了《腐蚀手册》,并不断补充或更新数据。80年代,美国国家标准局与美国腐蚀工程师协会(NACE)又联合成立腐蚀数据中心,应用微机开发腐蚀数据咨询服务专家系统^[6]。苏联通过材料在大气中的长期暴露试验,已绘制了大气腐蚀图。西德积累了100多种材料在1000多种工业介质中的腐蚀数据,正在编辑《腐蚀手册》。70年代初,日本建立了全国大气腐蚀试验中心^[7],加强对材料特别是高分子材料耐候(大气腐蚀)试验的基础工作。英国也系统地进行了材料腐蚀与防护的基础研究^[8]。50年代后,材料的环境暴露试验已从单一材料的试片发展为两种以上材料的组合件、受力件、大型构件、电缆、电器设备直至整机的环境暴露试验。试验结果为工程设计部门、材料与产品的生产和使用部门提供了重要的基础数据,大大促进了材料和产品质量的提高以及新材料的开发。

我国50年代末开始建立全国大气、海水、土壤腐蚀试验网站,投放了一批材料,但到60年代中期试验中断,致使目前设计部门缺乏必要的材料环境腐蚀数据,影响国家建设。材料在工业环境中的腐蚀数据可以参照或引进国外的数据,但是,各国自然环境差别很大,材料在本国自然环境条件下的腐蚀数据无法引进,只有靠我国自己长期积累。而且,环境腐蚀影响因素复杂,不确定的因素较多,很难在实验室进行模拟,必须通过在自然环境中的长期暴露试验和现场的观察与测试分析,逐步积累材料的环境腐蚀数据,找出规律,才能有效地控制材料的环境腐蚀。因此,材料在我国自然环境(大气、海水、土壤)中的腐蚀数据积累及其规律的研究是国家经济和国防建设中十分急切的一项长期的基础性试验研究工作,也是国情研究的重要内容之一,同时又是国家科学技术水平的一个重要标志。它能为国民经济各部门的工程设计、合理选材、制订标准(或规范)提供科学依据;为防腐蚀设计,节约用材,提高产品对环境的适应性,延长材料和设备的使用寿命,减少事故,保证安全生产作出贡献。

二、项目简介

“六五”期间,本项目作为国家基础研究重点项目,由国家科委组织,在有关材料生产和使用部门密切配合与支持下,恢复建设了大气、海水、土壤腐蚀试验网站,为我国环境腐蚀试验和数据积累打下了良好的基础。“七五”期间列为国家自然科学基金重大项目,由国家科委和国家自然科学基金委员会共同组织,并得到机电部、冶金部、中国科学院、化工部、航空航天部、建设部、邮电部、石油天然气总公司、船舶总公司、有色金属总公司、北方工业总公司的联合资助,由16个研究院、所与高校的200多名科技人员联合试验研究。

本项目下设材料在大气、海水、土壤中的腐蚀三个分项目,共25个课题。“七五”期间主要进行四个方面的工作:

1. 在“六五”工作的基础上继续开展常用材料在我国不同大气、不同海域、不同类型土壤中长周期的环境腐蚀试验,积累腐蚀数据和腐蚀形貌等基础资料,提供有关部门使用。
2. 应用微机和近代测试方法,研究环境因素、腐蚀产物及锈层对材料耐蚀性的影响规律。
3. 建设酸性土壤站和土壤腐蚀试验中心站,开展不同材料(构件)的土壤腐蚀与防护研究。
4. 建立环境腐蚀数据库。

本项目的特点是:1. 投试材料品种多,试件的数量大,共投试六大类常用材料353个品

种,9.3万多个试件;暴露试验的环境类型多、面广,占我国大气、海水、土壤环境主要类型的60%以上;试验周期长,大气20年,海水16年,土壤30年。这样大规模的基础性试验研究工作国内从未有过,在国际上也不多见。2. 应用性强,与国家经济建设关系密切。试验研究的主要成果可直接为国家基本建设、工程设计、材料生产和使用部门、以及标准的制订提供科学依据。3. 能把国家建设和科技发展的长远需要和当前需要紧密结合起来。4. 跨部门、跨地区、多学科的联合试验研究,组织领导严密。为了保证数据的科学性、可比性与可靠性,试验站按国际标准进行建设;试件按标准统一制备、统一投放;试验和测试方法按统一制订的规程执行。为了搞好部门和试验研究单位之间工作的协调和配合,由联合资助部门科技管理专家组成全国材料环境腐蚀试验网站协调领导小组,由我国著名的材料科学家、学部委员师昌绪研究员任组长。材料大气、海水、土壤腐蚀三个分项目分别成立学术领导小组,负责进行学术和技术指导。5. 把环境腐蚀网站的暴露试验和数据积累工作,与有关单位的研究工作紧密结合起来,相互促进,不断提高环境腐蚀试验的科学水平,促进我国环境腐蚀科学的发展。

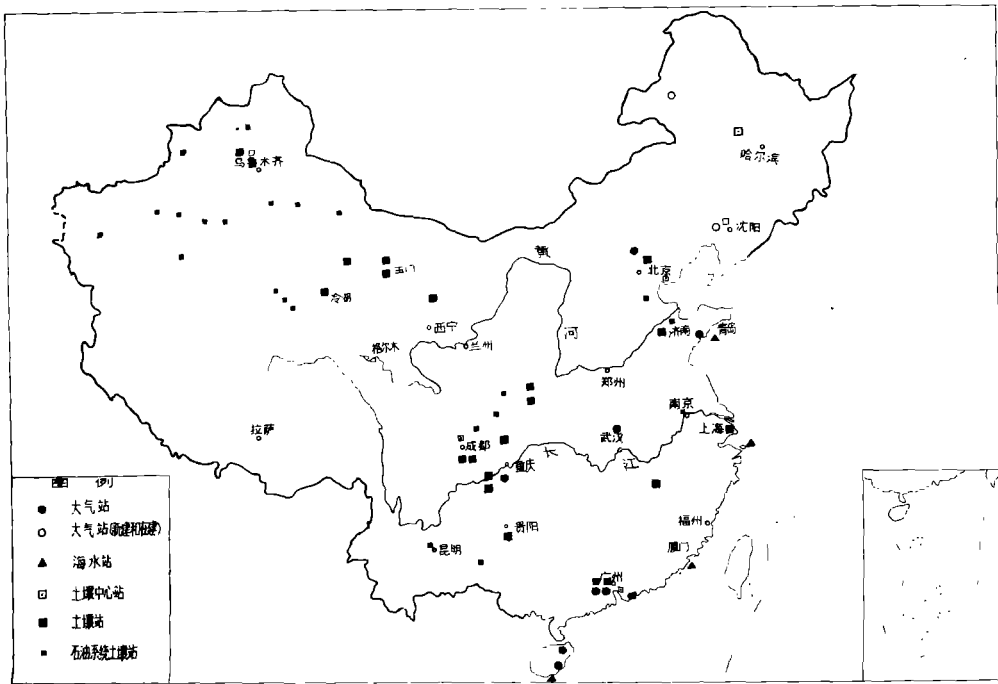


图1 全国大气、海水、土壤腐蚀试验站分布示意图

三、取得的进展

1. 全国大气、海水、土壤腐蚀试验网站基本建成,可以作为我国材料环境腐蚀试验基地,供有关部门和单位共同使用。全国现有环境腐蚀试验站32个(试验站分布见图1)。其中:大气腐蚀试验站8个,它代表着我国乡村、半乡村、城市、海洋四种大气环境,基本覆盖了我国材料使用最多最集中的地区与环境,“八五”期间还将增加内蒙古海拉尔的低温大气站和沈阳工业大气站;海水腐蚀试验站4个,分别代表我国北海、东海、南海不同海域的特殊腐蚀

环境;土壤腐蚀试验站 20 个,其中 15 个是中、碱性土壤,5 个是酸性土壤。与石油系统土壤网站合计,它代表全国主要土壤类型的 67%。2. 通过三个试验周期的长期观察与测试分析,共积累六大类(黑色金属、有色金属、涂(镀)层、高分子材料、混凝土、电缆及其护层)常用材料大气、海水、土壤环境腐蚀有效数据 11.8 万多个,自然环境因素测定有效数据 10.6 万多个,建立了数据库,编制了典型材料环境腐蚀形貌图集和镀(涂)层腐蚀评级图卡,填补了国内空白,缩短了与工业发达国家的差距。以上数据首次提供了我国自然环境腐蚀性的定量差别:钢铁材料在我国不同大气环境中腐蚀率相差 7—9 倍;铝及铝合金相差 6—15 倍;高分子材料(塑料)老化速度相差 6—8 倍,加入防老化剂后寿命可提高约 3—5 倍。埋在土壤中的钢铁试件其腐蚀率初期相差十几倍,后期相差数倍^[9]。埋入地下 30 年的 PVC 塑料片,在青海冷湖地区仍为白色,质地柔软,老化十分轻微,而在甘肃张掖则变黑,变硬,变脆,严重老化,在四川南充其老化程度中等。从埋地一年的腐蚀形貌和腐蚀率看,新疆地区土壤腐蚀性差别很大,钢铁腐蚀率相差 3—5 倍。同样是酸性土壤,埋地一年的涂漆钢带在深圳腐蚀穿孔,而在江西鹰潭腐蚀十分轻微;裸铝表面在鹰潭出现了腐蚀坑,而深圳却未被腐蚀。上述试验结果说明我国自然环境的腐蚀性差别很大;并对不同环境如何选用不同材料和不同防护措施有重要指导意义。

3. 通过对数据的科学处理和分析,初步获得材料环境腐蚀的下列规律:材料腐蚀率随时间变化的动力学规律;材料在不同环境中耐蚀性差别及其变化规律;大气、海水、土壤环境中主要腐蚀因素对材料腐蚀率的影响规律。这些规律,由于试验时间尚短,仅是初步的,但对于建立和发展我国环境腐蚀科学,对建设部门的设计选材、新材料开发、腐蚀率预测和环境腐蚀性评价,有一定的指导意义可供应用参考。例如,试验发现,在北方干旱、无污染的半乡村大气环境中,普碳钢和低合金钢的耐蚀性无显著差别,但在南方湿热大气、海洋大气,以及有污染的大气环境中,耐大气腐蚀的低合金钢(又称耐候钢)就显示出它具有优良的耐蚀性。这一规律对合理选材和节约用材有重要指导意义。

4. 结合材料的环境腐蚀试验,开展专项研究,取得了有意义的阶段成果。首次得到了 50 种金属在我国三大海域中的实海电位序;首次提出了土壤腐蚀性的综合评价方法;研究成功的大气腐蚀性成分累计测定方法,有所创新,引起了国外同行专家的关注;通过验证试验研究,对海水腐蚀试验方法国际上规定的“飞溅带”高度进行了修正与补充。

本项研究目前已出版专著两本,在国内外学术刊物和学术会议上发表论文 77 篇,获奖成果 11 项,专利两项。

5. 通过试验研究培养了 6 名硕士研究生和一大批中、青年科技骨干,建立了一支事业心强,素质较好的从事材料环境暴露试验和环境腐蚀科学研究的 200 多人的科技队伍。

以上成果已投入初步应用,并获得显著效益。环境腐蚀试验网站已逐步成为各部门及企事业单位进行材料环境腐蚀试验和开展国际合作试验的基地。材料环境腐蚀数据也已初步应用于上海宝钢、山东寿光碱厂等国家重点工程的基本建设,以及钢结构的防护设计,新材料新产品的开展研究和防护标准的制订。已有 8 个大气、海水环境腐蚀试验方法与规程列入国家标准,公开出版了《土壤腐蚀试验方法》并在全国推广应用。大气腐蚀网站的部分成果已编入“863”高技术新材料要览高分子材料卷中。目前,已有 100 多个单位要求腐蚀网站提供数据。材料环境腐蚀数据是国家的重要资源和宝贵财富,它将造福于我国经济建设,造福于子孙后

代。

四、下一步计划和设想

本项目已进行了三个周期的试验(共五个试验周期),虽然取得了一批宝贵的数据,获得了一些初步规律,但毕竟时间尚短,数据的应用价值有限,某些规律尚不明显,有的还需要继续验证。国际上一般认为,材料自然环境腐蚀数据需8—10年以上才有真正的应用价值,而目前我国材料大气、海水腐蚀数据还只有4—6年,土壤腐蚀虽然已有将近30年的数据,但因试验中断欠缺5—15年的数据。目前还有2.3万多个试件仍在进行暴露试验,不能中断,否则将前功尽弃。鉴于该项试验研究对国家建设的重要性和基础数据积累工作的长期性和连续性,需要把本项基础性试验研究工作持久深入地开展下去,国家自然科学基金委员会通过审议,已正式批准本项目作为国家自然科学基金“八五”重大项目。

“八五”期间将深入进行下列试验研究:

1. 继续进行常用材料自然环境腐蚀数据积累及规律性研究,取得材料大气、海水腐蚀8—12年、碱性土壤腐蚀近35年,酸性土壤腐蚀以及在中性碱性土壤中补埋5年的数据。
2. 扩大对我国自然环境腐蚀性的调查,获得低温、工业大气环境及主要土壤类型的腐蚀性数据;进行我国自然环境腐蚀性分类、分级标准的研究。
3. 选择典型材料在典型自然环境条件下自然环境暴露试验与室内模拟加速试验相关性的研究,争取得到定量的关系式。
4. 开展不同材料环境腐蚀、防护机理,以及检测与测试新方法的研究。
5. 适当开展有应用前景的新材料、结构件与大试件的大气、海水、土壤腐蚀及综合试验研究。

参 考 文 献

- [1] J.M.West, Basic Corrosion and Oxidation, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1980, 9.
- [2] Agenda for Advancing Electrochemical Corrosion Science and Technology, National Academy Press, Washington D.C., 1987, 1.
- [3] 国家科委腐蚀科学学科组(三分组)调查报告(内部资料), 1980.
- [4] 机械工业锈蚀损失调查报告(内部资料), 1990.
- [5] Romanoff, M., Underground Corrosion, NBS, 1957.
- [6] 王光雍执笔, 环境腐蚀考察团出国考察报告, 腐蚀科学与防护技术, 第一卷第2期, 1989, 41.
- [7] 日本大气环境腐蚀考察报告, 材料保护, NO.1—2, 1983.
- [8] 出国参观考察报告(内部资料(78)022), 科学文献出版社.
- [9] 全国大气、海水、土壤腐蚀网站“七五”研究工作总结, 内部资料, 1991.

STUDIES ON CORROSION DATA ACCUMULATION, CORROSION AND PROTECTION OF MATERIALS IN ATMOSPHERE, SEA WATER, SOIL ENVIRONMENTS

Wang Guangyong

Shu Qimao

(*Beijing Science and Technology University*)

(*National Natural Science Foundation of China*)

Abstract

Studies on corrosion data accumulation, corrosion and protection of materials in atmosphere, sea water, soil environments were one of the major projects of the NSFC from 1986—1990. Most materials are used in natural environment. To control the corrosion of materials in natural environment, we must know the corrosivity of the environments, accumulate corrosion data of materials in natural environments and study on mechanisms and rules of the corrosion of various materials. Under the sponsorship of 13 ministries, more than 200 scientists of various disciplines from 16 institutes and universities have made a joint testing and study for 8 years. 32 atmospheric, sea water, soil corrosion testing stations have been established and a national environmental corrosion testing net work was formed. 118000 corrosion data of 350 most commonly used materials of six categories in atmosphere, sea water and soil have been accumulated. Data bases were created. Preliminary rules were obtained and quantitative corrosivity at most characteristic environments were determined. In a space of five years, 77 papers and reports were published or presented at different conferences. Eleven prizes and two patents were granted and six graduate students received part of their training from such works. In the near future, more work will be done on data accumulation, categorizing of corrosivity, corrosion rules, corrosion mechanism and testing methods.