

· 学科进展与展望 ·

# 我国材料自然环境腐蚀研究进展与展望

李晓刚

(北京科技大学国家材料环境腐蚀野外科学观测研究平台, 北京 100083)

**[摘要]** 本文对我国材料自然环境腐蚀平台建设、数据积累与数据库建设、数据共享服务和材料腐蚀行为与规律若干研究进展进行综述,对自然环境腐蚀研究发展方向进行了展望。

**[关键词]** 材料,自然环境,腐蚀

## 1 引言

材料的自然环境腐蚀(老化)是指材料在大气、土壤和水环境等自然环境中的失效过程。材料的腐蚀损失 2/3 以上是在自然环境中发生的,自然环境腐蚀造成的环境污染和人员伤亡损失更是无法估量。

自然环境腐蚀数据积累和规律研究的野外作业特点,具有公益性、长期性、艰苦性和数据不可引进性,然而最重要的是要保证数据的权威性。

## 2 我国材料自然环境腐蚀研究简介

(1) 长期以来,国家自然科学基金委员会(以下简称自然科学基金委)对这一工作给予了大力的支持,从“六五”到“十五”期间一直以重大项目的资助形式,稳定了一支跨地区跨部门跨行业的 200 人左右的队伍,为国家经济建设、国防建设和腐蚀与防护学科建设,积累了大量各类材料在我国自然环境下的腐蚀数据与规律性研究结果。目前,自然科学基金委正在以科学部优先领域重点项目的方式继续支持自然环境腐蚀基础研究。

(2) 在学科硬件设施建设方面,近年来取得了长足进步。在科技部和自然科学基金委的支持下,国家材料环境腐蚀野外科学观测研究平台完成了对我国材料环境腐蚀试验站的整合,完善了大气、土壤、水环境 28 个国家级腐蚀野外试验站的建设,并进行了建国以来最大规模的材料投试,共投试样 5 万多片,进一步巩固和加强了基础性研究工作,为

材料环境适应性研究工作的开展奠定了坚实的基础。此外,还制定了站网管理条例、大气、水和土壤等环境试验站的管理条例、测试规程以及数据提交、数据共享办法等规章制度,实现了统一制样,统一投样,统一取样,统一测试,统一上报。这些制度的建立与执行加强了标准化、规范化建设和管理,保证了数据的可靠性、科学性和权威性。

(3) 在数据库建设和数据共享服务方面,运用现代信息技术,搭建公益性网络平台“国家材料环境腐蚀数据共享与服务网”,提升了资源的保存和利用水平。制定了数据共享管理条例、数据汇交管理条例,具有了科学、顺畅的数据汇交、共享的保障制度;根据站网体系新一轮材料数据测试特点,制定投试材料数据上报标准格式;制定数据汇总、上报、入库管理规范,实现原始数据上报规范化、科学化管理;建设的材料环境腐蚀数据库系统包括:由 43 种环境因素和材料腐蚀(老化)数据表所构成的原始数据库、面向数据共享与应用服务的环境因素和材料腐蚀(老化)数据库、材料环境腐蚀图谱数据库、以及材料腐蚀信息资源数据库(腐蚀专业领域人才、腐蚀失效案例、腐蚀知识、研究成果等)。这一大型材料环境腐蚀数据库的建立也标志着材料环境腐蚀站网数据共享体系的初步形成,也是到目前为止我国材料腐蚀领域种类最全、数据量最大的共享数据库。

(4) 在基础研究方面,近 5 年来在薄液条件下的腐蚀电化学研究、微区电化学技术在腐蚀中的应用研究、金属大气腐蚀初期行为与机理研究、高强钢

本文于 2012 年 3 月 14 日收到。

大气应力腐蚀机理与规律、利用激光电子散斑研究金属局部腐蚀早期腐蚀行为及机理、热轧产品氧化皮组织结构及其耐蚀性研究、大气腐蚀的计算机模拟与仿真、管线钢剥离涂层下的腐蚀及其敏感环境研究、管线钢土壤环境应力腐蚀行为规律及机理研究、组织结构对管线钢土壤环境应力腐蚀的影响、应力腐蚀过程的非稳态电化学理论及其在管线钢土壤环境应力腐蚀中的应用、典型塑料材料在自然环境中的老化规律与机理、典型粘接材料在自然环境中的老化规律与机理、典型高分子涂层材料在自然环境中的老化规律与机理、EPDM在荧光紫外人工气候环境中的老化行为和规律、EPDM在氙灯人工气候环境中的老化行为和规律、预测EPDM在人工气候环境中的使用寿命研究等方面的研究,共在国内外发表论文136篇,其中在 *Progress in Organic Coatings*, *Electrochimica Acta*, *Journal of Materials Engineering and Performance*, *Electrochemistry Communications*, *Materials Science and Engineering*, *Corrosion Science*, *Materials & Design*, *Corrosion*, *Polymer Degradation and Stability*, *Materials Letters*, *Journal of Applied Polymer Science* 等专业刊物上67篇,这些系列论文的发表极大地提高了我国在自然环境腐蚀方面的研究地位,标志着我国已经进入自然环境腐蚀研究强国之列,而且这方面还保持着很好的发展势头。

(5) 在系列化标准制定方面,主要包括环境腐蚀试验方法标准制定和基于环境腐蚀数据积累与规律研究基础上的各类材料应用标准制定。有关环境腐蚀试验方法标准制定工作,由于数据积累量的不足和尚未形成系统,虽然我国正在形成自己的环境腐蚀试验方法标准体系的雏形,但是还很不成熟,尚未形成适应使用要求的体系,并且各种标准之间的衔接和配合也存在较大的问题。由于环境腐蚀因素影响到产品和装备全寿命周期的每一个环节,包括设计、制造、使用维修和报废,在应用标准的制定方面,面临巨大的工作量和很高的难度,目前我国这方面与发达国家差距较大,处于刚刚起步阶段。

(6) 自然环境腐蚀数据在航空、核电、国防、化工生产等领域的相关部门得到广泛应用,为国家和区域经济快速健康发展起到了积极的推动作用,例如土壤腐蚀性等级分布图为油、气管道防腐设计提供了科学依据,特别是为三峡工程、西气东输干线及支线、国家战略储备库、青藏铁路建设、西气东输、南水北调和港珠澳大桥等国家重大工程建设选材提供

了科学依据。同时,为相关国家标准的制定提供重要的科学依据,如为GB/T0087钢质管道及储罐腐蚀检测工程设计规范等国家标准的制定提供了基础数据。为各种国防型号建设提供重要的科学依据,为国防型号建设提供了有力的保障。特别是积累的数据和规律为我国载人航天某关键部件的腐蚀防护和评价提供了依据,为保证按时发射和安全运行提供了直接应用服务。

(7) 在自然环境腐蚀保护技术研究方面,新型电化学保护技术、新型涂料和新型耐蚀新钢种不断出现,步入快速发展的起步阶段。

### 3 材料自然环境腐蚀行为与规律若干研究进展

(1) 金属材料自然环境腐蚀幂指数规律的建立和金属大气腐蚀初期行为与规律研究。以黑色金属和有色金属材料在我国典型大气环境中的长期现场腐蚀试验为基础,通过数据采集、评价和综合分析,获得了金属材料在我国典型大气环境中的腐蚀速率幂函数规律和相关参数以及拟合曲线,由此建立的幂函数模型可以表征我国典型大气环境下金属材料的腐蚀规律,这一规律的确认与获得是我国材料大气腐蚀学科领域的重要进展。其模型为

$$D = At^n$$

$t$ : 暴露时间,年;  $A$ : 第一年的腐蚀损失;  $n$ : 常数,数值一般小于1;  $D$ : 腐蚀深度。通过大量的我国典型大气环境暴晒数据,基本建立了我国自然环境下典型钢铁材料和有色金属材料的幂指数函数规律。

对Q235和09CuPCrNi耐候钢在模拟潮湿和湿热大气环境中的腐蚀初期行为;铝合金AZ91D镁合金在模拟大气环境中的腐蚀初期行为与机理;Q235、09CuPCrNi耐候钢、铝合金、AZ91D镁合金在单一SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、NaCl沉积污染状况下和SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、NaCl沉积复合污染下的腐蚀初期行为与机理等进行了系统研究,得到了一系列结果,发表在国内外学术刊物上。

(2) 薄液膜下的腐蚀电化学规律研究。对典型铝合金7A04在0.6 mol/L氯化钠和1 mol/L硫酸钠溶液(pH 5)不同厚度薄液膜下的电化学规律进行了系统研究。阴极极限电流密度都接近或高于其在本体溶液中的电流密度,表明阴极极化曲线没有受到电流密度分布不均匀的影响;薄液膜下的阴极极化曲线与标准的扩散控制阴极极化曲线存在偏离,表现为氧的还原电流在极限区随阴极过电位的

增大而增大。铝合金 7A04 在 0.6 mol/L 氯化钠和 1 mol/L 硫酸钠溶液(pH 5)薄液膜下的电化学阻抗谱测试过程中电流分布比较均匀,测试结果没有受到电流密度分布不均匀的影响。在腐蚀初期(2—24 h),在 110  $\mu\text{m}$  液膜厚度下的腐蚀速率最高;随浸泡时间的延长,不同液膜厚度下的腐蚀速率开始变化,浸泡后期腐蚀速率由大到小依次为: bulk solution (2000  $\mu\text{m}$ ) > 500  $\mu\text{m}$  > 170  $\mu\text{m}$  > 235  $\mu\text{m}$  > 110  $\mu\text{m}$  > 60  $\mu\text{m}$ 。铝合金 7A04 电极在 1 mol/L 硫酸钠溶液(pH 5)薄液膜下的阻抗谱结果表明:随腐蚀时间的延长,铝合金 7A04 的腐蚀速率增加;在腐蚀前期(0—96 h),在 110  $\mu\text{m}$  液膜厚度下腐蚀速率最大;腐蚀后期(96—168 h),在 110  $\mu\text{m}$  液膜厚度下电极的腐蚀速率趋于稳定,本体溶液中铝合金 7A04 腐蚀速率继续增大并达到最大。采用扫描电化学显微镜技术(SECM)原位测试研究铝合金 1060、2A12 和 7A04 在 0.6 mol/L NaCl(含 5 mmol/L KI, KI 为氧化还原剂)溶液和 1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (含 5 mmol/L KI)溶液(pH 5)中的氧化还原电流,模拟研究了铝合金在 NaCl 和含  $\text{SO}_2$  环境中的初期腐蚀行为。

(3) 微区电化学技术在腐蚀中的应用与研究。采用局部交流阻抗谱(LEIS)、扫描开尔文探针(SKPF)、扫描电化学显微镜技术(SECM)等微区电化学测量方法,对海洋工程用钢/涂层体系在海洋大气环境下的初期腐蚀行为、不锈钢(如 304 奥氏体不锈钢和 2205 双相不锈钢)在模拟海洋大气环境下的局部腐蚀行为及其与薄液层介质参数的关系、管线钢在涂层缺失处的局部腐蚀行为以及管线钢焊缝处不同组织结构的微区的腐蚀行为和机理进行了系统研究。得到了系列涂层下微小缺陷处腐蚀电位的测量结果、交流阻抗的测量结果以及与时间、缺陷大小和溶液特性之间的关系;得到了不同金属夹杂物对不锈钢初期腐蚀及局部腐蚀演化过程的影响规律,揭示了焊缝区不同组织结构(例如马氏体、珠光体和贝氏体等组织)的腐蚀特性与规律。在大气腐蚀和土壤腐蚀中,这一研究方法正在迅速发展,已取得了大量的创新性结果。

(4) 大气腐蚀室内外相关性研究。对 Q235、Q450 和 CortenA 三种钢在西沙大气室内曝晒试验和室内周期浸润腐蚀试验的动力学数据,采用灰色分析法运算,结果表明西沙室外曝晒实验结果和室内干湿交替加速结果的相关度比较理想。从腐蚀动力学角度分析,在采用模拟试验方法中,铝合金 1060、2A12 和 7A04 在 50 ppm  $\text{SO}_2$  气氛环境中

(25 $^{\circ}\text{C}$  和 95% RH 条件)的试验结果与江津户外暴露试验的相关度较高,对江津户外暴露试验的模拟性较好;表面沉积 70  $\mu\text{g}$  NaCl/ $\text{cm}^2$  的铝合金在 50 ppm  $\text{SO}_2$  气氛环境中(25 $^{\circ}\text{C}$  和 95% RH)腐蚀试验结果与万宁户外暴露试验的相关度最高。发展了基于腐蚀电化学和腐蚀形貌分析基础上的大气腐蚀室内外相关性的新方法,准确评估了构件的腐蚀寿命,首次成功应用于某重大航天型号工程发射中。

(5) 大气腐蚀的计算机模拟与仿真研究。采用概率型元胞自动机模型对金属在湿大气条件下的初期腐蚀过程进行了模拟,并与实际耐候钢在实验室湿热大气环境下的腐蚀形貌图进行了对比。分析了元胞自动机模型中两类重要参数对腐蚀过程的影响,其取值决定了腐蚀的速度控制步骤是电化学活化过程还是扩散过程。模拟得到了腐蚀过程主要离子的浓度分布图,并结合大气腐蚀过程的机理进行了分析。虽然与实际的腐蚀过程相比,建立的元胞自动机模型还是比较理想化和简单的,为了得到更加真实的腐蚀过程模拟,还需要进一步在模型的建立过程进行更加细致的模拟与研究,这项研究是一个良好的起步。

(6) 利用激光电子散斑研究金属局部腐蚀早期腐蚀行为及机理。在模拟大气腐蚀的溶液中,对碳钢和不锈钢的早期腐蚀过程,尤其是点蚀过程进行了早期原位测试与观察,研究结果表明利用激光电子散斑能够在秒级时间范围内早期原位观察到碳钢和不锈钢的点蚀行为,这在世界范围内是一个创新的研究工作,并与腐蚀电化学测量同时进行,对早期腐蚀机理进行了较系统研究。

(7) 剥离涂层下金属的腐蚀行为与机理研究。通过模拟剥离涂层试样的现场埋片试验和实验室模拟试验,利用常规电化学测试技术、微电极技术、微区电化学技术、腐蚀形貌分析以及计算机模拟计算等,研究了 X70、X80 等高强度管线钢在我国东南部酸性土壤(如鹰潭土壤)和西部盐渍土壤(如库尔勒土壤)环境中涂层下的腐蚀行为规律与涂层剥离的相关性。获得了涂层剥离环境下阴极保护电位、pH、溶解氧、腐蚀性离子随涂层剥离几何参数的变化规律,剥离涂层下的电化学极化特征以及腐蚀特征与涂层剥离几何参数的相关性。研究表明,剥离涂层下管线钢的阳极过程表现出钝化特征,大大增加了局部腐蚀敏感性,这表明涂层下的薄液环境是引起高强管线钢局部腐蚀的关键因素之一,它明显有悖于传统溶液电化学方法研究所获得的认知,将

土壤腐蚀作为闭塞薄液膜腐蚀体系看待将更加符合实际情况。但目前关于涂层下的薄液环境的研究还局限于物质静态分布的研究,有关壤腐蚀薄液膜体系下的电化学行为和腐蚀机理的研究还未见报道。目前的研究大多使用稳态的电化学研究方法,以溶液电化学来模拟薄液电化学进行研究。稳态电化学忽略了高强管线钢局部腐蚀发生过程中应力、裂纹扩展所暴露出的新鲜金属表面带来的影响,溶液电化学忽略了腐蚀过程中薄液环境对反应物扩散、离子浓聚所带来的影响。这必然难以获得更深入的认识。所以,深入研究管线涂层剥离环境下的非稳态电化学过程对腐蚀行为机制的影响是今后研究的重点突破方向。

(8) 高强钢在我国典型土壤环境下应力腐蚀机理与规律研究。利用现场埋片试验和实验室模拟试验,研究了 X70、X80 等高强度管线钢在我国实际土壤环境中的应力腐蚀行为规律及其机理,获得了大量创新性研究成果,不仅大大丰富了对管线钢土壤环境应力腐蚀行为规律的认识和数据积累,而且在应力腐蚀理论及其研究方法等方面取得了重要突破。通过对管线钢应力腐蚀过程中电化学特征的细致分析,建立了应力腐蚀的非稳态电化学理论及其实验室研究方法。其电化学过程是稳态过程和非稳态过程的复合过程。研究表明,裂纹形核区或裂尖区为非稳态过程,非形核区或非裂尖区表面为稳态过程。在薄液环境中,由于介质的二维传输特性,裂纹尖端的阳极溶解时间会比溶液条件下维持更长时间,这将加剧裂尖的酸化程度和氯离子的浓聚水平,进而促进裂纹尖端的快速扩展。同时,裂纹尖端是高应变区、并同时存在位错运动,这些过程也存在非稳态电化学过程,会极大促进电极反应过程。而非裂尖区的表面已经充分极化,处于稳态电化学过程中,其阴极过程生成的氢渗透并扩散至裂纹和点蚀尖端,促进电化学溶解和裂纹扩展。上述研究成果从电化学的角度开启了应力腐蚀研究的新方向,并成功解决了低 pH 值环境下管线钢应力腐蚀机制的界定问题。此外研究发现,组织结构对应力腐蚀萌生和扩展具有重要影响。管线钢夹杂物对 SCC 裂纹引发具有不同作用,在低 pH 值土壤环境中 X70 钢中富含 Al 的更容易引发裂纹,富硅的不容易引起裂纹。利用扫描振动电极技术(SVET)研究发现管线钢在低 pH 环境中晶界处的析氢反应更强而阳极溶解作用较弱,这是管线钢在低 pH 值下发生穿晶 SCC 的本质原因。这些成果具有重要创新性,标志

着我国管线钢应力腐蚀研究达到国际领先水平。

(9) 金属材料与涂层在深海环境下的腐蚀失效行为与机理。采用动电位极化、电化学阻抗和 Mott-Schottky 等电化学测试方法,研究了在室温、3%—5% NaCl 溶液条件下,静水压力对纯镍的钝化膜性能的影响。研究表明随着静水压力的增加,静水压力一方面提高纯镍钝化膜的抗腐蚀能力,使钝化膜中的受主密度减小,空间电荷层的厚度增加。另一方面,恶化了纯镍的钝化膜腐蚀抗腐蚀能力,使钝化膜变得不稳定,并且表现出较高的化学溶解速度和空穴扩散系数。从而导致纯镍的腐蚀速度增大,阴极过程保持不变,阳极过程加速。并利用随机分析方法分析纯镍在静水压力下的点蚀机制,表明在较高的静水压力下,纯镍点蚀产生的敏感性增强,点蚀击破电位明显降低,纯镍点蚀诱导时间也变短,其点蚀产生的机制发生了改变。

采用电化学交流阻抗技术结合深海模拟装置对涂层的防护性能进行了定性评价,在模拟深海环境静水压力条件下涂层电容较常压下大很多,压力加速了腐蚀性介质在涂层中的渗透作用,进而加速了涂层的失效。对于深海环境采用的有机涂层和牺牲阳极保护系统的研究取得了良好的结果,开始了我国深海阳极保护材料的研制工作。开展了钢悬链立管(SCR)时域非线性动力分析用于疲劳寿命预估方面的研究工作。针对钢悬链立管设计所面临的疲劳问题,采用时域分析方法模拟非线性水动力载荷以及结构的非线性特性。数值模拟了海洋环境载荷作用下 SCR 的非线性结构动力响应,利用 S-N 曲线对立管进行整体疲劳寿命预估。针对海洋平台钢质悬链线式立管的涡激疲劳损伤问题开展研究。根据 Palmgren Miner 线性累积损伤准则并结合 S-N 曲线,分析在不同流速下立管的涡激疲劳损伤。以工程中实际使用的 1500 m 海洋平台悬链线立管为例,对立管的涡激疲劳损伤进行了预报,得到了有意义的研究结果。

(10) 典型高分子材料在我国典型环境下的老化规律和三元乙丙橡胶 EPDM 环境老化室内外相关性与剩余寿命研究:积累我国典型环境下典型高分子材料例如塑料、橡胶、粘结剂和涂料环境老化数据在 10 万个以上,重点研究了聚碳酸酯 PC 材料在户外五种典型大气环境下的老化行为,黄化速度和黄化程度从大到小依次为万宁、拉萨、敦煌、青岛、漠河;湿度因子对于户外大气老化中的黄化有加速作用,PC 产生水解后生成的低聚物易于氧化,能促进

老化速度。老化速度快的大气环境黄色指数值进入稳定期早,表明老化速度快就能较早的形成稳定的老化层,一定厚度的老化层对基体有保护作用,能抑制老化的进一步发生。光泽度性能的下降速度依次为拉萨、敦煌、万宁、青岛、漠河,老化24个月后,敦煌、拉萨、万宁的光泽度数值开始保持稳定;敦煌和拉萨地区风沙大,造成的物理磨损严重是敦煌和拉萨地区光泽度下降速度快的主要原因。户外大气环境下拉伸性能在老化的初始阶段都有一定程度的上升,随着老化时间的继续增加,拉伸强度呈下降趋势。漠河拉伸性能下降最快,青岛最慢,敦煌、万宁、拉萨大致相同,漠河地区昼夜温差大,导致产生内应力,降低了分子链断裂活化能是分子链更易断裂。万宁、拉萨、漠河在老化至21个月拉伸性能开始保持稳定,青岛24个月开始保持稳定,敦煌地区一致呈下降趋势但下降速度减慢。万宁、漠河、拉萨的断裂伸长率最先开始下降也较早进入稳定期,其次为敦煌和漠河;进入到稳定期断裂伸长率几乎为零,表明发生脆性断裂。弯曲强度的变化趋势也是在老化初期先上升随着老化时间的增加呈现下降趋势。从弯曲强度保持率来看,户外弯曲强度的下降值很小,表明没有形成明显的裂纹源。老化因子大的地区如万宁、拉萨、敦煌,羰基化合物和羟基化合物的峰分别在6月和9月出现增长,漠河在老化12个月出现增长,青岛分别在12个月和24个月出现增长。产生小分子基团的速度以万宁、拉萨、敦煌最快其次是漠河、青岛。从 $-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰百分比和碳酸酯基的 $\text{C}-\text{O}$ 振动峰百分比分析得出:敦煌开始阶段以Fries重排反应为主,之后以光氧老化为主;拉萨则是Fries重排反应和光氧老化共同起作用;漠河主要以光氧老化为主;万宁前3个月以Fries重排反应为主,3—6个月以光氧为主,6个月以后两种机理共同作用;青岛在前12月是两种机理交替作用,12月以后是两种机理共同作用。

在荧光紫外和氙灯人工气候环境中,EPDM表面变黄,亮度增加,老化18d后表面颜色不再变化;镜向光泽度随老化时间的延长呈先增后降,老化18d时达到最大值;水和甲酰胺在EPDM表面的接触角先降后升,老化36d时EPDM的表面张力最大;随老化时间的延长表面粗糙度逐渐增加,有孔洞生成,试样表面的碳含量减少,氧含量增加。交联密度随老化时间的变化基本呈线性增加;随着老化时间的延长,扯断伸长率和扯断永久变形下降,硬度上升;随交联密度的增加拉伸强度先是增加,至一最大

值后随交联密度的进一步增加而快速下降;EPDM的交联反应是零级反应,其反应速度只与试样的表面状态有关。老化始于表面并逐步向纵深发展,老化过程中有醚、 $\beta$ -二酮和脂肪酯的生成。

在荧光紫外人工气候环境中,EPDM的综合老化性能指标在老化初期上升较快,18d后上升趋势变缓,45d后开始缓慢下降。在12个性能指标中,交联密度和硬度具有高度相关性,表面张力、100%定伸应力、300%定伸应力和羰基含量高度相关。在氙灯人工气候环境中,EPDM的综合老化性能指标在老化初期快速上升,12d后上升趋势变缓,45d后又开始快速上升。在12个老化性能指标中,交联密度、300%定伸应力和撕裂强度具有高度相关性,表面张力和色差高度相关。以交联密度为评价指标,EPDM在两种人工气候环境中老化的相关性可表示为: $t_2 = -7.4818 + 1.1837t_{21}$ ,紫外人工气候环境对氙灯人工气候环境的加速因子为1.1837。在荧光紫外人工气候环境中,当选用交联密度、硬度、扯断伸长率和扯断永久变形为评价指标时,三元乙丙橡胶的使用寿命分别为46、339、471和282d。在氙灯人工气候环境中,当选用交联密度、硬度、扯断伸长率、扯断永久变形和撕裂强度为评价指标时,三元乙丙橡胶的使用寿命分别为55、891、465、232和139d。

#### 4 自然环境腐蚀国内外研究差距分析

虽然我国近年来在自然环境腐蚀方面取得了较大的进展,与美日等国的总体研究差距在明显缩小,但是在以下方面尚有明显差距。

(1) 自然环境腐蚀野外试验场站建设和室外试验研究方面:国外的野外试验场站呈现出向全球化、标准化、典型化和大型化方向发展。以美国Altas气候试验公司为例,该公司的试验站点已经拓展到全球所有的典型气候区域,且试验标准已经达到4000种以上,并将美国几十个站点缩减到佛罗里达州和亚利桑那州两个典型气候区域,而且试验以大型构件和实物为主,材料试样试验已经成为辅助试验方法。我国试验场站建设近年来虽然取得较大进展,明显缩小了与美日等发达国家的差距,但是我们还不能实现大规模正规化的中国以外的材料环境试验,试验还处于以试样为主的试验阶段,涉及构件和实物试验很少。在试验观测设备方面,也缩小了与美日等发达国家的差距。在试验标准建设方面,我国则处于刚刚起步阶段。

(2) 实验室研究手段方面。在自然环境腐蚀实

实验室研究手段方面,与国外相比,总体看我国尚有较大的差距。近年来, Leygraf、Zakipour 等开始使用石英晶体微天平并结合 XPS 等研究电镀 Ni、Sn 在薄液膜下的大气腐蚀动力学,目的在于开发基于石英晶体微天平技术的传感器测量体系,从而使原来无法在短期内进行的大气腐蚀监测变为现实。Aastrup 和 Leygraf 对金属大气腐蚀的原位动态研究做过一些尝试,如利用 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 CuO<sub>2</sub> 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,二者吻合得很好。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,以更深入地了解在铜表面上发生的反应。Itoh 等人也几乎同时开展了金属大气腐蚀的原位动态研究工作,他们将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。

目前应用较多的是将石英晶体微天平、红外光谱仪和原子力显微镜结合起来。石英晶体微天平(QCM)可检测的质量的微小变化(ng 级),从而得出金属在大气中腐蚀的动力学变化,但它不能对腐蚀产物进行定量的分析;而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、分子或晶体配位等信息,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;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)。这样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 SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、NaCl 等)相互作用的,并把宏观信息与微观信息结合起来,从而从深层次对金属大气腐蚀机理进行探索和研究。

另外,Stratmann 及其合作者首先将 Kelvin 探头参比电极技术应用到金属腐蚀的研究中,对环境试验中大气腐蚀的电化学研究测试带来了突破性进展,可不接触测定体系而对薄液层乃至吸附液层下的金属腐蚀进行电化学测量。用 Kelvin 探头参比电极技术进行了以下几个方面的工作:(1) 蒸发过程中腐蚀电位随时间的变化;(2) 薄液层下金属腐蚀电位分布的测量;(3) 薄液层下极化曲线的测量;

(4) 液层厚度对氧还原速度影响的研究。

在表面分析方法方面,环境扫描电镜(ESEM)可对自然状态下的材料(比如湿润或干燥)直接成像,不要求样品表面导电,在进行连续观察样品时可对样品温度(从-20℃到1000℃),润湿程度和气体环境都进行控制,从而有效地记录大气腐蚀的动态过程。环境扫描电镜克服了一般 SEM 对高真空度要求的局限,允许样品室在高压下(大于 20 torr)工作。环境扫描隧道显微镜(ESTM)和原子力显微镜(AFM)都有纳米或更好的分辨率,可对单个原子成像。扫描隧道显微镜和原子力显微镜可以在真空和大气中工作,但由于试样表面的腐蚀产物会阻碍针尖和试样间的隧穿电流,ESTM 只适合在腐蚀初期阶段使用。原子力显微镜(AFM)通过测量试样和针尖悬臂梁之间作用力获得分析表面形貌,因而不要求试样是表面具有导电性,对表面有氧化膜的铝及铝合金来说,原子力显微镜是一个更有用的工具。在金属大气腐蚀的原位研究中,ESTM 和 AFM 将会起到重要作用。激光拉曼光谱能在多种环境中对固体、液体和气体进行测试。拉曼光谱表面增强效应(SERS)可用来观察金属表面的电化学吸附过程,检测电化学反应过程中的中间产物,进而推测反应机理。以上方面我国与国际有 20 年以上的差距,严重制约了我国自然环境腐蚀原创性成果的产生。

(3) 理论与计算机模拟方面。基于对金属材料在不同环境条件下的大气腐蚀初期行为和机理的研究基础上,Tidblad 和 Graedel 在 Eriksson, Persson, Leygraf 等人实验的基础上,利用计算机初步建立了锌、铜和镍在 SO<sub>2</sub>, 铜在 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 大气环境中初期腐蚀过程的理论模型,提出了六区域模型,模型将大气腐蚀的焦点集中在薄液层的特性研究上面,并将水立方体系模型应用到碳钢在不同大气腐蚀条件下的腐蚀产物形成机制和腐蚀速度的研究。

P. Córdoba-Torres、Nogueira 和 V. Fairén 等人采用元胞自动机,将金属阳极作为一定网格内的相互关联的元胞进行考虑,用概率因素代替了电化学反应中的反应速率常数作为元胞自动机的演化规则,模拟了金属阳极溶解的发生、发展过程。研究表明,在模拟过程中出现的元胞孤岛现象,符合阳极溶解中的实际介观形貌;概率性的演化规则可以满足模拟电极反应的要求。通过在不同条件下进行的模拟试验,P. Córdoba-Torres 对比了阳极溶解的介观不均匀性与宏观均匀性之间的关系,并引入了分形理论对这种介观不均匀性进行了定量分析。Pida-

partii 等人对航天材料中铝合金的点蚀问题进行了模拟,模拟同样采用了概率型元胞自动机,并以 Von Neumann 邻居确定了一套点蚀发生、发展的演化规则。其他大部分学者在对腐蚀现象进行模拟时,都是在金属基体的横截面上对腐蚀深度的发展进行模拟;而 Pidaparti 则独辟蹊径对铝合金表面的形貌进行了模拟,采用 255 位的灰度值来表示基体表面的腐蚀特征。Vautrin-UI 和 Taleb 等人根据腐蚀过程中的电化学和扩散机理建立了一种概率型元胞自动机,这种元胞自动机通过演化规则中的概率事件表示了实际电化学反应,通过设置演化规则中的不同参数,模拟了不同控制步骤下腐蚀坑的发展过程。Vautrin-UI 详细分析了模拟过程的数据,统计了模拟过程中腐蚀“孤岛”的产生与不同演化规则参数之间的关系,并模拟了实际溶液中电化学反应与法拉第定律之间产生偏差的原因。Saunier 等人模拟了扩散控制的腐蚀过程中,腐蚀产物膜在金属/溶液界面的生长过程。模拟中详细研究了阳离子在腐蚀产物膜中的扩散行为,对比了不同反应速率下产物膜的生长厚度、阳离子在产物膜中的浓度分布、以及扩散前锋的强度和位置的变化。Malki 和 Baroux 对点蚀过程的形貌进行了简单的模拟,模拟分别采用了蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC) 方法和元胞自动机方法建立了不同的点蚀模型。

综上所述,元胞自动机已经在多个腐蚀问题的模拟中得到了成功的应用。对于腐蚀问题来说,其本质上就是一系列的电化学反应和扩散过程,而这两种物理过程都是可以通过设置元胞自动机中的演化规则来实现模拟的,所以元胞自动机在腐蚀问题的模拟上得到了良好的应用。我国这方面研究刚刚起步,总体有 10 年的差距。

(4) 在自然环境腐蚀保护技术基础研究方面,虽然近年来我国新型电化学保护技术、新型涂料和新型耐蚀新钢种不断出现且相关的基础研究时有报道,但是总体上与美、日和欧洲有 20—30 年的差距。

## 5 展望

对金属自然环境腐蚀初期行为与机理的实验研究与分析表明,对于金属的自然环境腐蚀过程,其产生机理、发展过程以及与环境交互作用相当复杂,表现为:控制变量及影响因素众多;各变量与腐蚀速率之间具有较强的动态耦合变化过程;腐蚀过程呈现随机性、非线性、多变性及突变性。尽管这样,也没有阻挡人们对其过程认识的步伐。总体上看,人

们对这种复杂过程的认识目前还主要处在实验研究和数据积累阶段,这个阶段的特征是发展各种试验方法、观测腐蚀过程的行为与机理和加强动态、原位检测技术的研究。

随着自然环境腐蚀理论研究工作的深入,目前建立的大气和土壤腐蚀模型主要采用对长时间腐蚀数据进行拟合,模型的建立主要依据经验公式。但是由于获得的腐蚀数据是不连续、非原位检测的结果,建立的腐蚀模型无法动态、连续描述材料表面随时间发生的变化过程。因此,有关理论模型的研究仅仅处于起步阶段,尚需要数十代人不断坚持和长期研究才能逐渐取得令人满意的结果,其中非线性非稳态过程研究是关键。

随着宏观腐蚀电化学的不断发展与成熟,与之相对应的微区腐蚀电化学将是自然环境腐蚀学科发展的一个重要方面。借助于宏观腐蚀电化学的研究方法与成果,利用微区腐蚀电化学的测试方法,对金属局部腐蚀机理、涂层缺陷处腐蚀机理和金属相结构腐蚀电化学进行系统研究,将获得系统的创新性研究成果,极大地推进对自然环境腐蚀规律的认识。

随着对自然环境腐蚀连续变化过程的深入研究,可以通过建立自然环境腐蚀过程的理论模型,利用计算机仿真实现连续腐蚀变化过程的模拟,模型中各个系数确立和仿真模拟结果验证都需要结合实验室实验和现场试验数据。这是金属自然环境腐蚀研究的一个重要方向。在不远的将来,实验研究和数据积累、自然环境腐蚀模型的建立和计算机仿真实现连续腐蚀变化过程的模拟等,将成为人们认识和控制金属自然环境腐蚀过程的相互依赖相互补充的有机结合三个重要方面。

随着材料从传统结构材料到功能材料、高分子材料和复合材料方向的发展,在目前金属环境腐蚀研究成果与方法的基础上,对功能材料、高分子材料和复合材料开展系统的数据积累、规律与机理研究以及计算机模拟与仿真将是一个重要的发展方向。

随着自然环境的日益变化和人类向极端自然环境的进军,例如太空、深海、湿热海洋气候和高寒等环境中各种大型构件的不断增加和服役条件的恶劣,利用已经获得的数据、规律和机理研究成果,建立以上自然环境下与实际服役环境吻合度较高的加速腐蚀试验方法体系,对在自然环境中实际服役构件进行腐蚀安全评定和对其腐蚀日历寿命进行准确评估,将是自然环境腐蚀学科一个需要长期坚持的目标。

(下转第 300 页)

碳氮循环过程对全球变化的响应与适应等方面<sup>[2,8,9]</sup>。要积极鼓励和引导科研团队和科技人员加强本学科领域以及与其他学科领域开展交叉学科方向的基础科学研究工作,努力将基础研究与应用研究内容有机地、上下贯通地密切联系起来,以基础研究支撑应用研究向更深入的方向发展,这有利于较大幅度地提高林业应用研究的水平和能力,也有利于更好地、可持续性发挥林业的生态、经济和社会效益。

(3) 采取多项措施和方法,努力提高科学基金申报和管理水平。要进一步加强基金的申报和组织管理工作,一是开展前期培训,邀请多次承担科学基金任务和长期担任科学基金项目同行评审的专家对科技人员进行申请书撰写的培训,提高申请者的文本撰写水平;二是请本单位同行专家或相关领域专家对拟申报文本进行预审查,提出修改建议,要求申请者进一步完善申请书;三是对与科学基金申报指南衔接的研究内容,可预先安排单位资金开展先期研究;四是加强对申报基金重大项目、国家杰出青年科学基金、优秀青年基金项目的策划组织工作,提早部署,精心选题,请同行专家把关文本质量,助推优秀科技人才迈上一个新的台阶;五是在项目进展管理和结题管理方面,全面及时了解项目执行进展情况,严格按照自然科学基金委的有关管理要求,保证项目的各项管理工作顺利进行。

(4) 加强科研创新团队建设,完善科技领军人物和优秀拔尖人才的培育机制。科研创新团队与科技领军人物和优秀拔尖人才是开展创新科学研究工作的灵魂,在科技领军人物的培育方面,要坚持培养

和引进相结合,并注重对非林背景优秀拔尖人才的吸纳和引进,以优秀学科带头人为核心,以重点研究基地或平台为依托,实施创新团队建设计划。通过创新团队建设,带动学科的交叉融合和优势科技资源的有效整合,促进团队承担重大综合性项目能力的提高和整体科研实力的增强,高起点、超前性、交叉性地开展相关基础科学研究工作。同时,也要多多关注对青年科技人员的培养,不断提高青年科技人才凝练重要基础科学问题,探索解决关键技术的水平和能力,为建立一支稳定的基础科学研究队伍,不断提高林业行业的科技创新能力和水平做好储备工作。

### 参 考 文 献

- [1] 韩扬. 强化基础研究,提升创新能力——国家自然科学基金资助中国科学院海洋研究所基础研究成效分析. 中国科学基金, 2012, 26(2): 96—101.
- [2] 国家自然科学基金委员会. 2012年度国家自然科学基金项目指南. 北京: 科学出版社, 2011.
- [3] 高铭宇, 刘竹青, 吴志刚等. 中国农业大学 2003—2009 年国家自然科学基金项目申请和资助情况分析. 科技管理研究, 2010, (23): 104—108.
- [4] 国家自然科学基金委员会. 国家自然科学基金资助项目统计资料 2001—2011 年度.
- [5] Zhao X, Tong C, Pang X et al. Functional mapping of ontogeny in flowering plants. Briefings in Bioinformatics. First published online: December 2, 2011.
- [6] 咏梅, 金良, 董杰等. 2001—2011 年间内蒙古师范大学国家自然科学基金资助情况统计与分析. 中国科学基金, 2012, (1): 49—51.
- [7] 陈宜瑜. 凝聚合力 锐意进取 共创中国特色科学基金制发展新局面. 中国科学基金, 2011, 26(1): 1—5.
- [8] 国家自然科学基金委员会. 2011年度国家自然科学基金项目指南. 北京: 科学出版社, 2010.
- [9] 国家自然科学基金委员会. 2010年度国家自然科学基金项目指南. 北京: 科学出版社, 2009.

## ANALYSIS OF PROJECTS SUPPORTED BY NATIONAL NATURAL SCIENCE FUND DURING 2001—2011 IN MAJOR FORESTRY UNIVERSITIES AND RESEARCH INSTITUTES

Mei Xiuying<sup>1</sup> Yang Jinchang<sup>2</sup>

(1 Division of Science & Technology, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091;

2 Research Institute of Tropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Guangzhou 510520)

(上接第 263 页)

## RESEARCH PROGRESS AND PROSPECTS OF MATERIALS ENVIRONMENTAL CORROSION

Li Xiaogang

(University of Science and Technology Beijing, National Network of Field Observation & Scientific Research on Materials Environmental Corrosion, Beijing 100083)

**Abstract** This paper reviews the construction of materials environmental corrosion platform in China, including data accumulation and database construction, data sharing services and research progresses of corrosion behaviors and laws of materials. Development of environmental corrosion research was also forecasted.

**Key words** materials, natural environment, corrosion