

试验与研究

碳钢大气腐蚀与环境因素的关联度分析<sup>\*</sup>

戴明安  
(钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所 青岛 266071)

刘珍芳  
(青岛市气象局 青岛 266071)

摘 要 应用灰色理论关联度分析方法,对钢的大气腐蚀与环境因素间的关联度进行了计算,分析了初期腐蚀和长期腐蚀的主要影响因素,结果表明,钢初期腐蚀主要是钢在水介质(雨水、凝露)中的腐蚀,形成水和影响水质的气象和环境因素对钢初期腐蚀有重要作用;长期腐蚀主要是锈层下的润湿腐蚀,同理,形成水膜和影响大气质量的气象和环境因素对钢长期腐蚀有重要作用。

主题词 碳钢 大气腐蚀 关联度

AN ALYSIS OF THE CONJUNCTION BETWEEN ENVIRONMENTAL FACTORS AND  
ATMOSPHERIC CORROSION OF CARBON STEEL

Dai Mingan Liu Zhenfang

(Qingdao Research Institute for Marine Corrosion, Qingdao 266071) (Qingdao Weather Bureau Qingdao 266071)

Abstract The conjunction coefficients between atmospheric corrosion of carbon steel and environmental factors have been calculated using gray theory. The main environmental factors affecting exposure corrosion testing for both long period and short period have been discussed. It is shown that atmospheric corrosion in short period may be referred to water corrosion and in long period may be referred to moist corrosion under rust.

Keywords Carbon steel Atmospheric corrosion Conjunction

1 引 言

有试验材料 环境和试验结果分别见表 1 2和 3

大气腐蚀过程中水膜下的电化学腐蚀过程,大气腐蚀与环境的 关系是腐蚀工作者长期研究的内容之一。为了探讨大气腐蚀与环境的 关系,人们常采用数理统计的分析方法,如回归分析法,聚类分析法等,这方面已有一些分析和讨论<sup>[1,2]</sup>。但数理统计分析方法要求样本量大,至少试验样本数要大于子因素数,否则无法进行统计分析,这对目前大气腐蚀数据量较少的情况,造成了一些分析困难。而应用灰色理论关联度分析方法可以较好地解决这个问题,该方法非常适合样本量较少的母因素(腐蚀试验数据)与子因素(环境数据)关联分析<sup>[3]</sup>。本文根据我国大气腐蚀试验网站积累的环境数据和钢的腐蚀试验数据,对腐蚀与环境的关联度作了计算分析。以期进一步认识腐蚀与环境的相关关系。

2 试验材料 结果和环境

根据国际标准 ISO9223,本文选用了符合该标准规定的“大气腐蚀分类”试验的 Q235钢 8a腐蚀作为分析对象,耐候 Cor-Ten钢是对比分析钢。所

表 1 试验钢的化学成分

钢号	C	S	P	Mn	Si	Ni	Cu
Q235	0.20	0.009	0.015	0.6	0.3	—	—
Cor-Ten	0.11	0.019	0.080	0.4	0.3	0.4	0.27

表 2 试验地点的气象和环境因素<sup>\*</sup>

试验地点	北京	青岛	武汉	江津	广州	琼海	万宁
年平均气温/℃	11.9	12.3	16.8	17.9	22.9	24.3	24.2
年平均湿度/%	57	71	76	81	77	86	86
湿度>80%时 h/a	2558	4049	4181	5741	4700	6241	6020
年降水量 mm/a	586	562	1140	1203	1563	1794	1515
年降雨日 day/a	78	94	116	134	170	151	124
年凝露日 day/a	82	51	133	231	214	(150)	148
年日照时 h/a	2559	2161	1621	1317	1607	2072	2026
Cl <sup>-</sup> mg/100cm <sup>2</sup> ·d	0.039	0.138	0.014	0.008	0.009	0.048	0.128
SO <sub>2</sub> mg/100cm <sup>2</sup> ·d	0.209	1.181	0.264	0.689	0.126	0.150	0.060
雨水 pH	5.5	7.1	6.3	4.2	6.0	6.3	5.1

<sup>\*</sup> 表中数据源自文献 [1,2],分别为 6a和 4a平均值。括号内为一年值。

表 3 钢在各地的腐蚀试验结果\*

钢号	试验周期	北京	青岛	武汉	江津	广州	琼海	万宁
Q235	1a	0.0317	0.0628	0.0470	0.0690	0.0565	0.0287	0.0420
Q235	1a	0.0098	0.0249	0.0103	0.0217	0.0165	0.0273	0.0914
Cor-Ten	8a	0.0066	0.0109	0.0080	0.0154	0.0127	0.0109	0.0140

\* 数据源自全国大气腐蚀网站

表 4 碳钢大气腐蚀与环境的关联度

试验地点环境	Q235 1年	关联序	Q235 8年	关联序	Cor-Ten 8年	关联序
年平均气温/℃	0.768	5	0.762	5	0.796	4
年平均湿度/%	0.802	2	0.776	2	0.834	2
湿度>80%时 h/a	0.768	-	0.784	1	0.854	1
年降水量 mm/a	0.733	-	0.739	-	0.768	-
年降雨日 day/a	0.802	3	0.755	-	0.794	5
年凝露日 day/a	0.786	4	0.716	-	0.790	-
年日照时 h/a	0.727	-	0.772	3	0.777	-
Cl <sup>-</sup> mg/100cm <sup>2</sup> ·d	0.570	-	0.768	4	0.618	-
SO <sub>2</sub> mg/100cm <sup>2</sup> ·d	0.661	-	0.667	-	0.664	-
雨水 pH	0.813	1	0.758	-	0.798	3

3 关联度计算

有关关联度的计算参见文献 [1] 将表 2 中的环境因素作为子因素,将表 3 中的腐蚀结果分别作为母因素,按文献 [3] 介绍的方法,分别计算 Q235 钢 1a Cor-Ten 钢 8a 腐蚀与环境因素之间的关联度,计算结果列于表 4

4 大气腐蚀的主要影响因素

4.1 初期大气腐蚀

根据表 4 中 Q235 钢 1a 腐蚀与环境因子之间的关联度大小顺序,我们可以看到,影响大气腐蚀的主要环境因素是雨水的 pH 值、平均相对湿度、降雨和凝露的天数。

pH 值的大小,反映了大气的污染程度,由此可见凡属于会降低雨水 pH 值的大气污染物都对大气腐蚀有严重影响,而平均相对湿度、降雨和凝露的天数表征了一年当中环境的湿润程度,由于下雨和凝露与平均相对湿度是正相关的,且平均相对湿度、下雨和凝露的天数与大气腐蚀电化学过程有直接关系。因此,我们可以认为,环境污染程度大,潮湿、雨水多的地方,腐蚀严重。反之,腐蚀较轻。这种大气初期腐蚀,或许可称之为:初期金属光面的水介质腐

蚀

4.2 长期大气腐蚀

长期的大气腐蚀,根据表 4 中 Q235 钢 8a 腐蚀与环境因子之间的关联度大小顺序来看,与初期钢的腐蚀有所不同,影响长期大气腐蚀的主要环境因素是相对湿度大于 80% 的时数、平均相对湿度、日照时数和 Cl<sup>-</sup> 离子沉积量。

金属经过一定时间的暴露腐蚀,表面会生成一层腐蚀产物,这种表面产物很明显具有保湿作用,而湿度(包括相对湿度大于 80% 的时间和平均湿度 2 个数值)和日照时数对这种保湿作用具有明显的影响,金属表面的潮湿(形成水膜)是电化学过程的必要条件。Cl<sup>-</sup> 离子最重要的一方面是具有吸湿作用,另一方面具有破坏表面锈层致密性作用。因此,我们可以认为对于长期的大气腐蚀来说,表面锈层的湿润时间是腐蚀的最重要的影响因素,影响锈层湿润的所有环境因素都对长期的大气腐蚀有影响。或者说,长期的大气腐蚀是锈层的湿润腐蚀。

正因为长期大气腐蚀形成了表面锈层的缘故,所以长期大气腐蚀与短期大气腐蚀过程有所不同。

与普通碳钢不同的是耐候钢长期的大气腐蚀主要影响因素是平均相对湿度、相对湿度大于 80% 的时数和雨水 pH 值。因此,耐候钢的大气腐蚀是与大气相对湿度和大气污染有着密切关系,由此看见,提高耐候钢的抗污染能力,也就是提高耐候钢的耐候性。从另一种角度说,耐候钢在大气污染程度较大的地区使用才有意义。

5 结 论

(1) 碳钢初期大气腐蚀的主要环境因素是雨水的 pH 值、平均相对湿度、下雨和凝露的天数,可以称之为早期金属光面的水介质腐蚀。

(2) 碳钢长期大气腐蚀的主要因素是相对湿度大于 80% 的时数、平均相对湿度、日照时数和 Cl<sup>-</sup> 离子沉积量,长期的大气腐蚀是锈层表面的湿润腐蚀。

(3) 提高耐候钢抗污染能力,也就是提高耐候钢的耐候性。耐候钢在大气污染程度较大的地区使用才有意义。

(下转第 159 页)

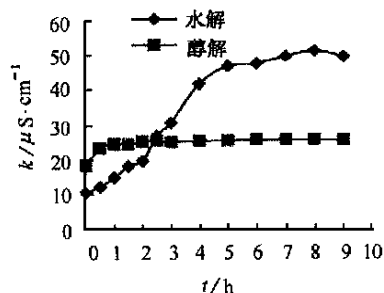


图 2 SCA II醇解和水解过程电导率测试

解液稀释 3~5% 的溶液定时涂覆在基材上,待其老化后用 4%  $\text{CuSO}_4$  和 3%  $\text{NaCl}$  溶液进行点蚀试验,效果均好于相应磷化处理的指标;SCA II 随水解时间的增加,涂膜基材的耐蚀性逐渐加强,但水解 5h 后涂膜基材的耐蚀性提高不多。

### 3.2 SCA 水解体系红外分析

测定 SCA II 水解液在水解 0h、4h、10h 反应溶液体系的 FTIR 谱图分别为 1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup>,如图 3 所示。

(1) 红外制样法 由于水解产物有硅醇和简单醇,且溶剂还含有大量的水和醇,其所含羟基会对测定产生干扰,为此在进行 IR 分析时,采用涂膜烘干法制样。从谱图中水峰 O-H 杂峰的消失表明消除了溶剂对 SCA 和硅醇红外吸收的干扰,但此红外制样方法也会引起硅醇的交联副作用,而使 Si-O-Si 吸收增多, O-H 吸收稍有减少,通过控制红外烘干条件一致,仍可比较出不同水解时间体系的水解程度。

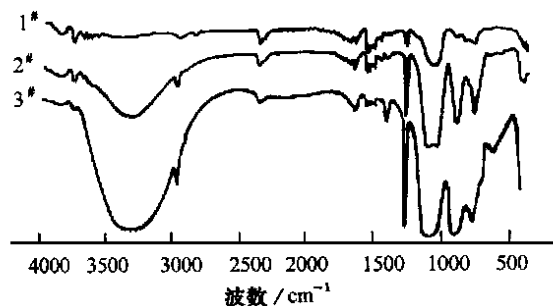


图 3 SCA II 不同水解时间的红外谱图

(2) 水解硅醇红外谱图分析 比较 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 图谱,水解 4h 和 10h 后在  $3300\text{cm}^{-1}$  处有明显的峰

增大,该峰为分子间缔合羟基 O-H 伸缩振动产生的吸收峰,说明随着水解进行有大量硅醇和简单醇生成;比较 3<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 图谱发现,水解 4h 较之 10h 的图谱的 O-H 吸收峰更大,同时  $1414.6\text{cm}^{-1}$  波数处叔醇 C-O-H 中 O-H 的面内变形振动吸收峰在水解 10h 后几乎消失,说明水解时间增长硅醇会逐渐形成二聚体或三聚体或更大的交联体;与此同时  $1050\sim 1150\text{cm}^{-1}$  范围内 C-O 伸缩振动吸收峰的增大表明有大量仲醇形式 O-H 和伯醇形式 O-H 的存在,结合硅醇交联产物的结构,可证明上述观点。

红外分析的结果表明,本研究选用的 SCA II 在选定的混合溶剂中不仅仅是一个溶解过程,其水解反应效果明显有大量硅醇生成。同时此结果也与电导率测试所得结果相符,说明电导率测试数据可以十分方便地在线监测 SCA 水解体系反应的程度。

## 4 结 论

直接利用 SCA 涂膜解决铁基表面的防护,SCA 水解状况及硅醇生成量对该过程最终成膜效果有重大影响。本文提出用电导率测试方法在线监测和判断 SCA 水解程度,由电导率-时间关系图得出不同 SCA 水解形成硅醇体系的最佳溶剂为混合溶剂,最佳 pH 值为近中性或微酸性及 SCA I 和 SCA II 的最佳水解时间分别为 2~3h 和 5h;并进一步采用 FTIR 光谱方法予以证实。此研究对有效利用 SCA 及对 SCA 的效能判定具有重要意义。

## 参 考 文 献

- 1 Subramanian V, van Ooij W J. Silane based metal pretreatment as alternatives to chromating. *Surface Engineering*, 1999, 15(2): 1~5
- 2 van Ooij W J, Child T. Protecting metals with silane coupling agents. *Chemtech*, February, 1998, 28(2): 26~35
- 3 吴森纪. 有机硅及其应用. 上海: 科学技术文献出版社, 1990. 282~285
- 4 王淑荣. 硅烷偶联剂的开发现状及发展趋势. *精细石油化工*, 1995(5): 33
- 5 U.S. 5,539,031; 1996

收稿日期: 1999-07-27

(上接第 148 页)

## 参 考 文 献

- 1 邓聚龙. 灰色预测与决策. 湖北: 华中理工大学出版社, 1992. 103

- 2 汪轩义, 王光雍, 屈祖玉, 李长荣. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(2): 124
- 3 梁彩凤, 侯文泰. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(1): 1

收稿日期: 1999-12-02