

ISO/FDIS 9223:2011E 中剂量响应函数应用浅析

李颖¹, 唐其环¹, 乔奇光²

(1. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039;

2. 中国兵器工业集团北方光电股份有限公司, 西安 710043)

摘要: 采用剂量响应函数法、关键因素法、标准金属法评估了我国9个大气腐蚀试验站的大气腐蚀特性,探讨了ISO/FDIS 9223:2011E中剂量响应函数的适用范围、评估误差、温湿度对SO₂和Cl⁻腐蚀性的影响等。分析表明,剂量响应函数法适用于评估有SO₂或Cl⁻污染的大气环境腐蚀性,评估效果与ISO 9223—1992中的关键因素法相当,响应函数式中温度、湿度对污染物的腐蚀作用影响还有待进一步验证。

关键词: 大气腐蚀; 腐蚀性评估; ISO 9223; 剂量响应函数

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.04.019

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)04-0080-06

Analysis of Dose-response Functions in ISO/FDIS 9223:2011E

LI Ying¹, TANG Qi-huan¹, QIAO Qi-guang²

(1. No.59 Research Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;

2. North Electro-optic Co., Ltd. of China Ordnance Group, Xi'an 710043, China)

Abstract: Atmospheric corrosivity of our nine national atmospheric corrosion test stations was evaluated by dose-response function method, key factor method, and standard metal method. The dose-response function's application scope, evaluation error, temperature and humidity's effect on SO₂ and Cl⁻'s corrosivity in ISO/FDIS 9223:2011E was discussed. It was concluded that dose-response function method is suitable for evaluation of atmospheric corrosivity including SO₂ and Cl⁻; the method has equivalent effect with key factor method presented in ISO 9223—1992; The influence of temperature and humidity on pollutants' corrosion effect in dose-response function needs to be further verified.

Key words: atmospheric corrosion; corrosivity evaluation; ISO 9223; dose-response function

ISO 9223 是用于大气腐蚀性分类、测定和评估的标准,在时隔19年后,国际标准化组织推出了2011版^[1]。与1992版^[2]相比,2011版取消了基于润湿时间、SO₂及Cl⁻三个环境因素评级的关键因素法,新增了根据给定模型计算标准金属第一年腐蚀率以评估大气腐蚀性的响应函数。新增的响应函数是根据

世界各地标准金属户外暴露结果建立的,覆盖了广泛的气候条件和污染状况,所建响应函数的拟合优度较高,且样本量都在113个以上,比其他研究得到的响应函数^[3-5]或类似模型^[6-10]的样本量大得多。因此,响应函数具有很强的代表性。

为使该标准能在我国得到推广应用,有必要对

收稿日期: 2013-02-20

作者简介: 李颖(1963—),女,重庆人,工程师,主要研究方向为装备环境工程。

它的相关方法进行研讨。根据文献公布的数据,同时采用1992版和2011版标准对我国主要大气腐蚀试验站的腐蚀性进行评估,探讨响应函数法的适用性和评估精度,提高对ISO 9223新版的认识,为新标准的推广应用提供参考。

1 数据来源

文中分析的数据主要取自文献[11],该文献分析了6种碳钢和耐候钢在我国9个大气腐蚀试验站的腐蚀行为。

结合大气腐蚀性评估对碳钢化学成分的要求,选取文献[11]中1号、3号、6号钢的试验数据进行分析。3种钢的化学成分见表1,在各站暴露1 a后的腐蚀率见表2,各站的环境数据见表3。

表3中带“*”号的数据由笔者统计补充,其中年平均相对湿度、年平均温度、润湿时间根据2002年当地气象站的数据统计,润湿时间的统计方法参照文献[12],敦煌的SO₂与Cl⁻沉降速率为2009年实测值。

2 数据处理与结果

2.1 数据规范化处理

我国大气腐蚀试验站测试的SO₂沉降速率,在计算时是按SO₃计算的,进行大气腐蚀性评估时应乘以系数0.8。

按照大气腐蚀性评估要求,表2中钢的腐蚀率单位应换算为μm/a,表3中SO₂、Cl⁻沉降速率的单位应换算为mg/(m²·d)。

表1 试验用钢化学成分

Table 1 Chemical composition of tested steels

编号	C	S	P	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Al	N
1	0.08	0.019	0.023	0.40	0.18	0.02	0.05	0.05	0.015	0.003
3	0.14	0.007	0.013	0.72	0.19			0.04	0.020	
6	0.02	0.005	0.009	0.15	0.01					

表2 不同站点试验用钢暴露1 a的腐蚀速率

Table 2 Corrosion rate of tested steels at different exposure sites after one year exposure

	1号	3号	6号
北京	—	0.0309	0.0389
青岛	—	0.0665	0.0832
武汉	0.0307	0.0403	0.0389
江津	0.0854	0.0706	0.0734
万宁	—	0.0621	0.0576
西双版纳	0.015	0.016	—
敦煌	0.0122	0.0148	—
拉萨	0.0077	0.0071	—
库尔勒	0.0226	0.0269	—

2.2 大气腐蚀等级评估

2.2.1 标准金属法

本方法为ISO 9223新、旧版本都有的方法,是根

据标准金属暴露第一年的腐蚀率来评估大气环境的腐蚀性。

根据规范化处理后钢的腐蚀率数据,按表4评估各暴露站的腐蚀等级。

表3 不同站点大气腐蚀因子

Table 3 Corrosive factors of atmosphere at different exposure sites

站点	Cl ⁻ 沉积速率/(mg·100 cm ⁻² ·d ⁻¹)	SO ₂ 沉积速率/(mg·100 cm ⁻² ·d ⁻¹)	平均相对湿度/%	平均温度/℃	润湿时间/(h·a ⁻¹)
北京	0.049	0.442	57	12	2358
青岛	0.25	0.704	71	12.5	4049
武汉	0.011	0.272	77	16.9	4871
江津	0.006	0.667	81	18.4	5304
万宁	0.387	0.06	86	24.6	6736
西双版纳	0.001	0.052	83	21.7	5514 [*]
敦煌	0.005 [*]	0.0016 [*]	43	10.5	240 [*]
拉萨	—	—	56	6.5	684 [*]
库尔勒	—	—	47 [*]	12.6 [*]	366 [*]

表4 不同大气腐蚀等级对应的碳钢暴露第1年的腐蚀率

Table 4 Corrosivity categories corresponding to corrosion rate of steels for the first year of exposure

	μ m/a				
腐蚀等级	C1	C2	C3	C4	C5
钢的腐蚀率	(0, 1.3]	(1.3, 25]	(25, 50]	(50, 80]	(80, 200]

2.2.2 剂量响应函数法

剂量响应函数法为ISO/FDIS 9223:2011E新增的方法。根据年平均温度、年平均相对湿度、SO₂年平均沉降率、Cl⁻年平均沉降率等环境数据计算标准金属暴露第1年的腐蚀率,再评估大气环境腐蚀性。评估步骤如下。

- 1) 环境数据规范化处理。
- 2) 计算钢的腐蚀率 r_{corr} ,见式(1)、式(2)。

$$r_{\text{corr}} = 1.77 P_d^{0.52} e^{(0.020RH + F_{st})} + 0.102 S_d^{0.62} e^{(0.033RH + 0.040t)} \quad (1)$$

$$F_{st} = \begin{cases} 0.150(t - 10) & t \leq 10 \text{ } ^\circ\text{C} \\ -0.054(t - 10) & t > 10 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases} \quad (2)$$

$$N=128, R^2=0.85$$

式中: r_{corr} 为第一年的金属腐蚀率, μ m/a; t 为年平均温度,℃; P_d 为SO₂年平均沉降率, mg/(m²·d); S_d 为Cl⁻年平均沉降率, mg/(m²·d); F_{st} 为与温度有关的参量。

式(1)、式(2)中各参数定义域为: $t \in (-17.1, 28.7)$, $RH \in (34\%, 93\%)$, $P_d \in (0.7, 150.4)$, $S_d \in (0.476, 0.5)$ 。

- 3) 计算腐蚀率的置信区间(r_L, r_U),见式(3)、式(4)。

$$r_L = \frac{r_{\text{corr}}}{1.5} \quad (3)$$

$$r_U = \frac{r_{\text{corr}}}{0.67} \quad (4)$$

式中: r_L 为第一年金属腐蚀率置信下限, μ m/a; r_U 为第一年金属腐蚀率置信上限, μ m/a。

- 4) 按表4确定大气腐蚀等级。根据计算的 r_{corr} 值及其置信区间(r_L, r_U),按表4分别评估各暴露站的腐蚀等级。

2.2.3 关键因素法

关键因素法为ISO 9223—1992特有的方法,采用年润湿时间、SO₂年平均沉降率、Cl⁻年平均沉降率3个关键环境因素来评估大气腐蚀性。评估步骤如下。

- 1) 输入参数,规范化处理。
- 2) 确定关键环境因素的严酷等级,见表5。
- 3) 确定大气腐蚀等级,见表6。

2.3 评估结果

2.3.1 腐蚀率计算及其置信区间

拉萨、敦煌、库尔勒3个站点SO₂和Cl⁻的沉降量同时低于响应函数的最低要求,不能应用响应函数

表 5 暴露环境关键因素分级
Table 5 Grouping of the key factor for exposure conditions

润湿时间		SO ₂ 沉积速率		Cl ⁻ 沉积速率	
等级	范围/(h·a ⁻¹)	等级	范围/(mg·cm ⁻² ·d ⁻¹)	等级	范围/(mg·cm ⁻² ·d ⁻¹)
τ_1	≤10	P_0	≤10	S_0	≤3
τ_2	(10,250]	P_1	(10,35]	S_1	(3,60]
τ_3	(250,2500]	P_2	(35,80]	S_2	(60,300]
τ_4	(2500,5500]	P_3	(80,200]	S_3	(300,1500]
τ_5	>5500	—	—	—	—

表 6 关键因素法确定碳钢大气腐蚀等级
Table 6 Estimated corrosivity categories of atmosphere for carbon steel

等级	P ₀ —P ₁	P ₂	P ₃
τ_1	S ₀ —S ₁	C ₁	C ₁ 或 C ₂
	S ₂	C ₁	C ₁ 或 C ₂
	S ₃	C ₁ 或 C ₂	C ₂
τ_2	S ₀ —S ₁	C ₁	C ₂
	S ₂	C ₂	C ₂ 或 C ₃
	S ₃	C ₃ 或 C ₄	C ₄
τ_3	S ₀ —S ₁	C ₂ 或 C ₃	C ₄
	S ₂	C ₃ 或 C ₄	C ₄ 或 C ₅
	S ₃	C ₄	C ₅
τ_4	S ₀ —S ₁	C ₃	C ₅
	S ₂	C ₄	C ₅
	S ₃	C ₅	C ₅
τ_5	S ₀ —S ₁	C ₃ 或 C ₄	C ₅
	S ₂	C ₅	C ₅
	S ₃	C ₅	C ₅

计算碳钢的腐蚀率,其余 6 个站点腐蚀率的计算及其置信区间见表 7。

2.3.2 不同方法评定的腐蚀等级

采用标准金属法、剂量响应函数法和关键因素法对上述数据进行处理,评估各试验站点的大气腐蚀等级,评估结果见表 8。

3 分析与讨论

3.1 剂量响应函数适用范围

观察式(1),敦煌、拉萨、库尔勒等这些较“干净”

表 7 响应函数计算的碳钢腐蚀率及其置信区间
Table 7 Corrosion rates and interval of carbon steel calculated by dose-resonse functions

μ m/a		
站点	腐蚀率	置信区间
北京	34.62	23.08~51.67
青岛	64.93	43.29~96.91
武汉	30.92	20.61~46.15
江津	47.19	31.46~70.44
万宁	55.12	36.75~82.27
西双版纳	11.29	7.53~16.85

表 8 不同方法确定的腐蚀等级
Table 8 Corrosivity determination based on different methods

站点	标准 金属法	剂量响应函数法		关键因 素法
		腐蚀率	置信区间	
北京	C ₃	C ₃	C ₂ , C ₃	C ₃ , C ₄
青岛	C ₄ , C ₅	C ₄	C ₃ —C ₅	C ₄
武汉	C ₃	C ₃	C ₂ , C ₃	C ₃
江津	C ₄ , C ₅	C ₃	C ₃ , C ₄	C ₄
万宁	C ₄	C ₄	C ₃ —C ₅	C ₃ , C ₄
西双版纳	C ₂	C ₂	C ₂	C ₃ , C ₄
敦煌	C ₂	—	—	C ₁
拉萨	C ₂	—	—	C ₂ , C ₃
库尔勒	C ₃	—	—	C ₂ , C ₃

的地区,空气中 SO₂和 Cl⁻的沉降量很小,碳钢腐蚀量的计算值趋于 0,与实测值相差较大,响应函数显然不适用。西双版纳 Cl⁻沉降量很小,但 SO₂在定义域范围内,评估结果尚可,即式(1)响应函数也可单独用于 SO₂的大气环境或 Cl⁻的大气环境。

3.2 剂量响应函数温湿度影响

式(1)的指数部分,反映了温度、相对湿度对SO₂和Cl⁻的腐蚀作用影响强度,如图1所示。

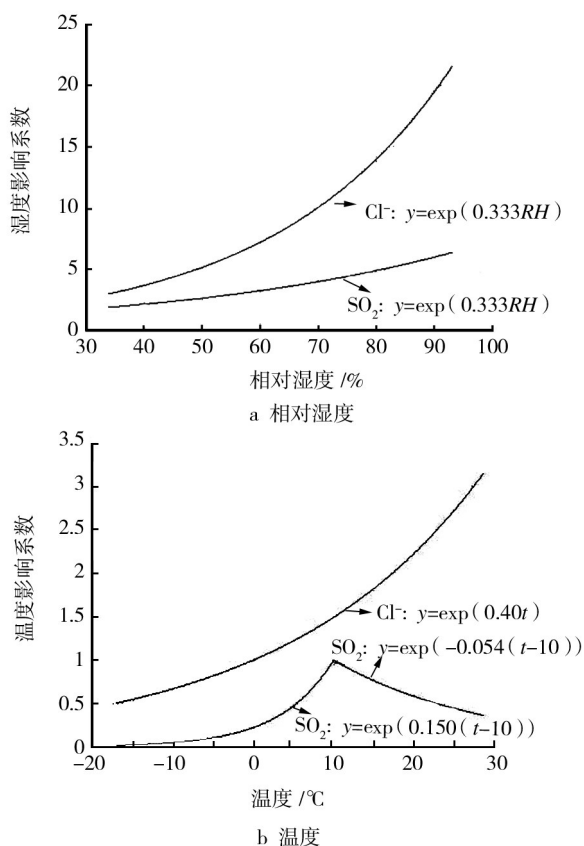


图1 温度、湿度对污染物腐蚀作用(碳钢)的影响

Fig. 1 The influence of temperature and humidity on pollution corrosivity

图1揭示了大量的有用信息,其中有两点值得关注。

1) 钢在海洋大气环境中,其它条件相同,-17℃时的腐蚀率相当于0℃时的一半,相当于10℃时的1/3;相对湿度50%时的腐蚀率相当于70%时的一半,相当于90%时的1/4。钢在SO₂大气环境中,其它条件相同,-5℃时的腐蚀率相当于0℃时的一半,相当于10℃时的1/8;相对湿度50%时的腐蚀率相当于80%时的一半。碳钢在低温、低湿的大气环境中仍具有较大的腐蚀率,这与ISO 9223—1992观点完全不同,关键因素法认为在温度小于0℃、相对湿度小于80%的环境中,钢不会发生明显的大气腐蚀。因此,碳钢在低温、低湿的大气环境中的腐蚀性有待进

一步研究。

2) 温度影响SO₂腐蚀作用,其影响系数小于1,在10℃时为极大值。影响系数小于1说明温度对SO₂腐蚀作用的影响是抑制的;在SO₂污染的大气环境中,影响系数在一定温度时为极大值的现象在A. R.Mendoza 和叶堤的研究^[13-14]中也有报导,但极大值时的温度为25℃,远高于标准中剂量响应函数给出的10℃,二者的机理有着本质的区别。因此,剂量响应函数提示的温度对SO₂腐蚀作用的影响规律也有待研究。

3.3 剂量响应函数误差分析

根据表2中3种钢的实测值和表7中的响应函数计算值rcorr,计算相对于实测值的相对误差,见表9。

表9 不同试验站点碳钢腐蚀率计算值与实测值的相对误差

Table 9 Relative error of corrosion rates calculated by dose-resonse functions

站点	1号	3号	6号
北京	—	12.0	-11.0
青岛	—	-2.4	-22.0
武汉	0.7	-23.3	-20.5
江津	-44.7	-33.2	-35.7
万宁	—	-11.2	-4.3
西双版纳	-24.7	-29.5	—

响应函数的计算误差除江津外,其余均在方法本身的误差范围内,说明响应函数具有一定的实用价值。

3.4 腐蚀评估结果的比较

与标准金属法相比,响应函数法不适用于“干净”环境;在SO₂污染环境中,直接采用计算的腐蚀率值进行评估,评估结果偏低,而采用置信区间值进行评估,评估结果与标准金属法一致。

与环境因素法相比,响应函数法并没有显示出更好的准确性,而关键因素法适用范围比响应函数法更广。

4 结论

1) ISO/FDIS 9223:2011E 中的响应函数不适用

于SO₂和Cl⁻沉降量都很低的大气环境,碳钢在SO₂污染环境中的腐蚀率计算值明显偏低,对环境腐蚀性的评估结果也偏低。

2) 在响应函数计算值的基础上计算置信区间,根据置信区间所评估的大气环境腐蚀性比直接使用计算值评估的结果更准确。

3) ISO 9223—1992 中的关键因素法与 ISO/FDIS 9223:2011E 中的剂量响应函数法对大气环境腐蚀性的评估精度相当。

4) 剂量响应函数中温度、湿度对污染物腐蚀作用的影响还有待进一步研究和验证。

参考文献:

- [1] ISO/FDIS 9223:2011E, Corrosion of Metals and Alloys—Corrosivity of Atmospheres—Classification, Determination and Estimation[S].
- [2] ISO 9223—1992, Corrosion of Metals and Alloys—Corrosivity of Atmospheres—Classification[S].
- [3] 叶堤,赵大为,张冬保. 金属材料大气腐蚀破坏的剂量响应函数研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006,26(6):351.
- [4] KAZUO SATO. Automotive Engine Exhaust Gas Environmental Pollution and Environmental Control Measures[J]. Shibaura Inst of Technol,2002,38(11):176—180.
- [5] MIKHAILOV A A. Dose-response Functions as Estimates of the Effect of Acid Precipitates on Materials[J]. Protection of Metals,2001,37(4):357—366.
- [6] 戴明安,刘珍芳. 碳钢大气腐蚀与环境因素的关联度分析[J]. 腐蚀与防护,2000,21(4):147—148.
- [7] 马小彦,屈祖玉,李长荣. BP神经网络在碳钢及低合金钢大气腐蚀预测中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术,2002,14(1):52—54.
- [8] 梁彩凤,侯文泰. 钢的大气腐蚀预测[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006,26(3):129—135.
- [9] 王成章,汪学华,秦晓洲. 碳钢及低合金钢在重庆和万宁地区大气腐蚀规律研究[J]. 装备环境工程,2006,3(2):23—28.
- [10] 初世宪,王洪仁. 工程防腐蚀指南:设计·材料·方法·监理检测[M]. 化学工业出版社,2006.
- [11] 丁国清,张波. 几种典型钢在西部大气环境中的腐蚀行为及预测研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2011,23(1):69—74.
- [12] 唐其环. 润湿时间统计方法研究[J]. 环境技术,2003,21(2):18—20.
- [13] MENDOZA A R, CORVO F. Outdoor and Indoor Atmospheric Corrosion of Carbon Steel[J]. Corrosion Science, 1999,41(1):75—86.
- [14] 叶堤,赵大为,李娟,等. 大气污染对碳钢的腐蚀影响研究[J]. 重庆建筑大学学报,2005,27(1):80—83.

(上接第75页)

之间,仪器设备在该区域高速运行时,会产生等离子体鞘,对无线电信号产生屏蔽;电离层闪烁干扰导航通信。在80~150 km高度区域,电离层发电机效应产生的电流,可使电子设备的电路受损。

参考文献:

- [1] XU J, SMITH A K, YUAN W, et al. Global Structure and Long-term Variations of Zonal Mean Temperature Observed by TIMED/SABER[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres,2007,112:24.
- [2] JIANG G Y, XU J Y, SHI J K, et al. The First Observation of the Atmospheric Tides in the Mesosphere and Lower Thermosphere over Hainan, China[J]. Chinese Science Bulletin,2010,55(11):1059—1066.
- [3] THAYER Jeff, LEI J, CHANG L, et al. Recurrent Geomagnetic Activity Driving a Multi-day Response in the Thermosphere and Ionosphere[EB/OL]. <http://www.acd.ucar.edu/Events/Meetings/HEPPA/program.html>. (余不详)
- [4] MCPETERS R D, JACKMAN C H, STASSINOPOULOS E G. Observations of Ozone Depletion Associated with Solar Proton Events[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 1981,86(12):12071—12081.
- [5] MIKHALEV A V, STOEVA P, MEDVEDEVA I V, et al. Behavior of the Atomic Oxygen 557.7 nm Atmospheric Emission in the Current Solar Cycle 23[J]. Advances in Space Research,2008,41(4):655—659.
- [6] CHEN Guang-ming. Advancement in GNSS Occultation for Sounding Atmosphere[J]. Meteorological Equipments, 2004(1):23—24.
- [7] 陈光明. GNSS掩星大气探测的进展[J]. 气象仪器装备技术,2004(1):23—24.