

典型岛礁大气环境室内加速腐蚀试验谱研究

赵鹏飞¹, 苏晓庆², 吴俊升³

(1. 航天科工防御技术研究试验中心, 北京 100854; 2. 北京航天新风机械设备有限公司, 北京 100854; 3. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: **目的** 研究装备典型岛礁大气环境的室内加速腐蚀试验方法。**方法** 采用灰色关联分析法得到引起武器装备腐蚀损伤的主要环境因素, 通过分析装备服役面临的岛礁腐蚀环境数据, 编制出岛礁大气环境谱。依据当量腐蚀加速原理及测定的腐蚀当量折算系数, 建立加速腐蚀试验条件与岛礁大气环境谱之间的等效转换关系。**结果** 归纳出室内加速腐蚀试验谱的编制方法, 得到面向装备服役岛礁大气环境的室内加速腐蚀试验谱。**结论** 确定的室内加速腐蚀试验谱及加速关系, 为地(舰)面武器装备选材及结构腐蚀寿命评定提供了重要依据。

关键词: 武器装备; 岛礁大气环境; 当量关系; 加速腐蚀试验谱

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.12.003

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)12-0014-08

Accelerated Corrosion Test Spectrum of Typical Reef Atmospheric Environment

ZHAO Peng-fei¹, SU Xiao-qing², WU Jun-sheng³

(1. Aerospace Science & Industry Corp Defense Technology R&T Center, Beijing 100854, China;

2. Beijing Aerospace Xinfeng Mechanical Equipment Co., Ltd, Beijing 100854, China;

3. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Objective To study on the interior accelerated corrosion testing methods for weaponry in typical reef atmospheric environment. **Methods** The main environmental factors which caused corrosion damage to weaponry were obtained by the gray correlation analysis method. The reef atmospheric environment spectrum was compiled based on the analysis of reef corrosion environment data which weaponry was faced in service. The equivalent conversion relationship between accelerated corrosion test spectrum and reef atmospheric environment spectrum was established according to the accelerated theory and measured convert coefficient of equivalent corrosion. **Results** The compilation method of interior accelerated corrosion test spectrum was concluded, and accelerated corrosion testing spectrums which faced to the reef atmospheric environment of materiel service were obtained. **Conclusion** The interior accelerated corrosion test spectrum and accelerated relationship are determined. It provides important evidence for material selection and structure corrosion life evaluation of the ground or deck weaponry.

KEY WORDS: weaponry; reef atmospheric environment; equivalent relationship; accelerated corrosion test spectrum.

随着军事斗争形势的发展,越来越多的武器装备部署到沿海或岛礁地区,对装备构件材料的耐腐蚀性和适海性要求越来越高。某装备在交付部队使用后,大部分时间处于贮存不工作或战备值班状态,地面

(或舰面)停放时间一般占到整个使用寿命的97%以上,因此,地面贮存大气环境成为导致装备结构腐蚀损伤及疲劳寿命降低的主要因素^[1-3]。由于沿海或岛礁等地区的服役环境是一种湿热和化学联合的腐蚀

收稿日期: 2019-06-20; 修订日期: 2019-09-21

作者简介: 赵鹏飞(1985-),男,河南安阳人,博士,高级工程师,主要研究方向为装备环境与可靠性工程技术、环境-力学耦合失效。

环境, 装备金属材料结构在长期贮存过程中不可避免地会出现腐蚀问题, 如均匀腐蚀、局部腐蚀、应力作用腐蚀等破坏类型。腐蚀环境通常指的是装备构件所遭受的温度、湿度、降雨、辐射、腐蚀介质等因素联合作用及每种环境因素的强度、持续时间、发生频率以及它们的组合结果。编制装备的地面贮存大气环境谱是做好腐蚀设计与控制、腐蚀环境下结构寿命评定及耐久性分析等工作的关键。装备使用环境谱以大量的服役地区环境数据为基础, 通过统计、折算及关联性分析等处理方法, 确定对结构部件产生腐蚀影响的环境因素的作用强度、时间、次数及组合比例, 定量描述装备在寿命周期历程中所经受的腐蚀环境作用过程。

地面贮存及停放环境谱描述了装备在整个日历寿命期间所经历的真实自然环境历程, 由于装备设计寿命最长可达 20 年以上, 直接开展装备结构服役环境的模拟试验或投放试验, 在时间、经费、技术条件上较难实现, 且代价巨大^[4]。因此, 有必要建立地面大气环境模拟谱与实验室加速腐蚀环境谱之间的当量关系。采用加速腐蚀的试验方法, 在较短时间内获得与装备部件地面贮存若干年相同的腐蚀效果, 掌握装备关键金属材料的腐蚀损伤及疲劳性能退化规律, 为工程上实现腐蚀环境协同作用下某装备关键构件的使用寿命评定提供基础数据和技术支持。

1 大气腐蚀过程的影响因素选取

1.1 大气环境因素及简化处理

自然大气环境因素一般包括气候环境因素和化学腐蚀因素两大类。气候环境因素一般包括气温、湿度、降水、风、雾、气候现象、日照辐射、固体沉降物等, 影响大气腐蚀程度的主要包括温度、相对湿度、降水、雾和凝露、太阳辐射、固体沉降物等^[5-6], 其中温度和湿度是最主要的因素。影响结构腐蚀的化学环境因素主要包括 SO_2 、 SO_4^{2-} 、 NO_x 、酸雨、盐雾、 Cl^- 等, 其中硫氧化物、酸雨是造成工业区大气腐蚀性的关键因素, 盐雾是沿海或岛礁地区必须考虑的重要环境因素。

在某装备服役寿命期内, 各种环境因素对结构部件的作用过程漫长, 具有谱的变化与持续时间长短不同等特点。如果编制与装备日历寿命同步的环境谱来描述环境因素的全部变化历程, 实验室人工模拟再现手段存在较大的困难, 即使与日历寿命等长, 研究意义也不大。因此, 必须对选取的环境因素进行筛选和简化处理, 以达到工程实际能够再现环境因素对装备结构的腐蚀或老化作用效果。简化处理原则是将环境因素中对结构腐蚀影响或贡献可以忽略的环境参数及持续时间剔除, 保留有贡献的部分, 以达到数据简

化且不改变环境作用机理的目的^[9-11]。

1) 气温的改变会影响腐蚀的反应速率和金属表面水膜的停留时间。在高温高湿条件下, 随着温度的升高, 金属材料腐蚀速率会显著加快。当环境温度低于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 对结构部件的腐蚀影响很小, 所以编制环境谱时, 一般只考虑温度在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的情况。相关试验结果表明, 当相对湿度大于临界指标时, 相同温度条件下不同相对湿度及相同湿度条件下不同温度对材料腐蚀的影响是不同的。因此, 通常将 $5\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ 范围按 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 等分为 7 个温度等级, 以温度为参考指标, 统计出湿度、降水、凝露、盐雾等环境因素的作用时间与次数, 以及相对湿度大于 70%, 且温度大于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 的各温度区段对应的作用时间。

2) 金属腐蚀存在一个临界的相对湿度。小于该湿度时, 金属结构几乎不发生腐蚀; 当达到和超过临界湿度时, 金属的腐蚀速度才会迅速增加。不同金属或同一金属材料在不同环境中的相对湿度值不尽相同。对于铝合金、合金钢等常见金属材料, 目前普遍认为相对湿度临界值为 70%, 即相对湿度低于 70% 的可认为是干燥空气^[12]。

3) 当结构部件温度低于大气温度, 且空气相对湿度大于 60% 时, 在满足结构露点温度差的条件下, 结构表面会产生凝露。由于水膜的覆盖, 使得金属表面容易产生电化学腐蚀。通常为在水膜下进行的吸氧腐蚀, 水膜厚度与金属腐蚀速率有一定关系。

4) 雨量大小表达了雨水的作用强度。雨水对外露的装备结构部件腐蚀过程有重要影响, 雨水渗入到装备结构密封措施不完善的缝隙或狭小空间中, 会进一步增大结构局部环境的湿度和作用时间, 加快结构腐蚀速率。

5) 装备贮存气候环境与日照、风向和风速关系密切。由于日照作用, 水膜停留时间变短; 风速大小既能吹干装备表面水膜, 又能将潮湿空气、盐雾、污染物等吹向结构表面; 风向决定了空气中污染物及腐蚀介质的走向和覆盖范围, 被风向覆盖的金属表面腐蚀更为严重。

6) 大气中腐蚀成分是引起结构腐蚀的重要影响因素之一。造成工业性污染和岛礁环境大气腐蚀性的因素主要是 SO_2 和 Cl^- 等大气成分含量。在装备服役早期, 对结构部件的腐蚀影响较大。制定的环境谱中一般应至少包含上述两种腐蚀介质的年平均含量。

7) 装备结构部件除了处于造成自然大气环境中, 还会在使用过程中受到平台固有环境及平台诱发环境的影响, 使某些结构部件处于局部工作环境中。无论是平台环境与自然环境, 还是密封结构与敞开结构、表面结构与内部结构, 在温度、湿度、太阳辐射、风速、腐蚀成分及浓度等因素方面都存在明显的差别与不同。例如, 舱内空气中的盐雾或氯离子浓度要比

舱外大气该成分浓度要低很多；舱外有遮挡结构比无遮挡暴露结构减少了太阳辐射、降水等因素对装备材料腐蚀进程的影响。

1.2 腐蚀过程与环境影响因素的关系

搞清室外腐蚀动力学过程是研究室内外腐蚀相关性的最终目的，通过对室外腐蚀动力学过程进行模拟和加速，研究室内腐蚀动力学及与室外腐蚀过程动力学两个独立腐蚀过程之间的关联性。因此，室内腐蚀过程动力学研究必须建立在充分把握室外腐蚀过程与主要环节因素关系的基础上。在装备产品材料和工艺确定之后，决定其腐蚀寿命的就是多重服役环境因素的协同作用。在 ISO 9223—1992 及 ISO 9224—1992 等 ISO 标准^[5-6]中，对大气腐蚀等级的分级分类只考虑温度、湿度、硫含量和盐离子沉降量等 4 个主要影响因素。

利用灰色关联理论可以建立材料服役腐蚀过程与主要环境因素变化过程之间的关联性^[7-8]。该理论认为，任何随机过程都是在一定幅值范围和时域内变化的灰色量，利用灰色关联度顺序可以定量描述各因素间关系的强弱、大小和次序。灰色关联分析计算关联度的主要步骤为：确定比较数列和参考数列；求关联系数；求关联度；关联度按大小排序。灰色关联表达式及计算过程大致如下所述。

假设 $X_0(k)$ 为材料性能腐蚀量的参考数列， $X_i(k)$ 为特征环境因素的比较数列，定义 $X_0(k)$ 和 $X_i(k)$ 在 k 时刻的关联系数 $\xi_{0i}(k)$ 为：

$$\xi_{0i}(k) = \frac{\text{Min}_i \text{Min}_k |X'_0(k) - X'_i(k)| + \rho \text{Max}_i \text{Max}_k |X'_0(k) - X'_i(k)|}{|X'_0(k) - X'_i(k)| + \rho \text{Max}_i \text{Max}_k |X'_0(k) - X'_i(k)|} \quad (1)$$

如果 $\Delta_{0i} = |X'_0(k) - X'_i(k)|$ ，那么：

$$\xi_{0i}(k) = \frac{\text{Min}_i \text{Min}_k \Delta_i(k) + \rho \text{Max}_i \text{Max}_k \Delta_i(k)}{\Delta_i(k) + \rho \text{Max}_i \text{Max}_k \Delta_i(k)} \quad (2)$$

式中： ρ 为分辨系数， $0 < \rho < 1$ ， ρ 的具体取值可视具体情况而定，一般取 0.5。 $\Delta_i(k)$ 为第 k 时刻， X_0 和 X_i 的绝对差； $\text{Min}_i \text{Min}_k \Delta_i(k)$ 为两级最小差，其中 $\text{Min}_k \Delta_i(k)$ 是第一级最小差，其意义表示为在 X_i 的曲线上，各相应点与 X_0 中各相应点距离的最小值， $\text{Min}_i \text{Min}_k \Delta_i(k)$ 表示在各曲线找出最小差 $\text{Min}_k \Delta_i(k)$ 的基础上，再按 $i = 1, 2, \dots, m$ 找出所有曲线中最小差的最小差； $\text{Max}_i \text{Max}_k \Delta_i(k)$ 为两级最大差，其意义与 $\text{Min}_i \text{Min}_k \Delta_i(k)$ 两级最小差类似。因此，根据此式 (2) 可以求出 $X_i(k)$ 和对应的 $X_0(k)$ 之间的关联系数：

$$\xi_i = \{\xi_i(k) | k = 1, 2, \dots, n\} \quad (3)$$

定义比较数列对参考数列的灰色关联度为 $\gamma(X_0, X_i)$ ，则关联度可以表示为：

$$\gamma_{0i} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \xi_{0i}(k) \quad (4)$$

对参考数列和比较数列，其关联度为 $\gamma_i (i = 1, 2, \dots, m)$ ，构成了关联序关系，并从大到小进行排列，即可得到灰关联序。从中可确定关联性最大，隶属程度最高的某个序列。即 γ 最大的序列关联度最大， γ 最小的序列关联度最小。通常来说，当 $\gamma > 0.6$ ，即该序列具有较好的关联。

依据建立的灰色关联度计算和分析方法，将装备典型金属材料的现场暴露连续监测腐蚀数据（如腐蚀速率、点蚀深度等）作为参考数列，选取腐蚀寿命最相关的环境因素的历程监测数据作为比较数列，并采用初值化、平均值化等方法对环境因素数据进行初始化处理。然后利用式 (1) — (4) 对腐蚀数据与环境因素之间关联度进行计算，即可得到典型材料大气腐蚀过程与主要环境因素的影响程度大小排序。

1.3 碳钢腐蚀与环境因素的灰色关联分析

根据碳钢试件（Q235）在某岛礁海洋大气环境中的现场暴露试验数据，用 $\mu\text{m/a}$ 描述 Q235 的腐蚀速率，不同试验周期试件的平均腐蚀速率见表 1。

表 1 Q235 在岛礁海洋大气环境中暴露不同周期的腐蚀速率^[8]

暴露时间/月	1	3	6	9	12	24	48
腐蚀速率/ ($\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$)	291.84	149.24	107.36	85.41	87.59	65.0	44.10

将试件连续 4 a 的腐蚀速率测量值作为参考数列，腐蚀试验过程的环境因素监测数据作为比较数列。根据碳钢在海洋大气环境中的失效机理和腐蚀特点，初步选择 7 个影响腐蚀过程和腐蚀寿命最相关的因素进行灰色关联度分析，按每 4 个月的数据进行统计分析的初始值见表 2。由于每种环境因素的大小和单位都不同，需要在灰色关联分析之前对各环境因素数据进行初始化处理。常用的初始化方法包括初值化、最小值/最大值化、平均值化和区间值化等。采用平均值化处理表 2 中各环境因素数据列的结果见表 3。

利用 1.2 节描述的灰色关联度计算和分析方法，对 Q235 平均腐蚀速率与大气环境主要腐蚀因素之间的灰色关联度进行计算和排序，结果见表 4。从表 4 中可以看出，影响 Q235 腐蚀过程的主要因素是降雨量、相对湿度、温度、盐雾沉降等，并且它们之间的关联度值相差较小，对腐蚀过程造成的作用效果比较接近。通过类似的方法，可以对铝合金、不锈钢等材料的腐蚀影响因素进行筛选。研究结果表明^[7-8]，影响常用金属材料的主要腐蚀因素基本类似。

表 2 岛礁大气环境主要腐蚀因素年份数据^[8]

时间/月	平均气温/°C	平均相对湿度/%	降雨量/mm	日照时数/h	总辐射量/(MJ·m ⁻²)	盐雾沉降率/(mg·m ⁻² ·h ⁻¹)	氯离子浓度/(mg·m ⁻³)
4	26.87	76.95	138.7	2518.7	5435.83	3.39	0.05
8	26.80	77.24	139.5	2514.9	5789.42	3.41	0.06
12	26.79	76.89	138.5	2532.4	5687.39	3.38	0.06
16	26.81	77.69	139.8	2530.6	5532.71	3.42	0.04
20	26.83	77.22	140.6	2618.2	5789.35	3.36	0.06
24	26.88	77.80	141.6	2646.4	6078.30	3.45	0.07
28	26.92	77.63	141.2	2740.9	5987.54	3.61	0.05
32	27.42	76.98	140.9	2764.8	6123.42	3.58	0.05
36	27.73	77.98	133.3	2686.7	6581.27	3.72	0.06
40	27.52	77.75	128.8	2725.9	6238.58	3.67	0.07
44	27.52	77.25	125.6	2710.9	6498.29	3.62	0.06
48	27.64	76.42	119.4	2635.4	6540.43	3.65	0.08

表 3 岛礁大气环境主要腐蚀因素平均值化结果

时间/月	平均气温	平均相对湿度	降雨量	日照时数	总辐射量	盐雾沉降率	氯离子浓度
4	0.9899	0.9953	1.0224	0.9557	0.9024	0.9626	0.8450
8	0.9873	0.9990	1.0283	0.9542	0.9611	0.9683	1.0141
12	0.9869	0.9945	1.0209	0.9609	0.9442	0.9598	1.0141
16	0.9877	1.0049	1.0305	0.9602	0.9185	0.9711	0.6761
20	0.9884	0.9987	1.0364	0.9934	0.9611	0.9541	1.0141
24	0.9902	1.0063	1.0438	1.0041	1.0091	0.9796	1.1831
28	0.9917	1.0040	1.0408	1.0399	0.9940	1.0250	0.8450
32	1.0101	0.9956	1.0386	1.0491	1.0165	1.0166	0.8451
36	1.0216	1.0086	0.9826	1.0194	1.0926	1.0563	1.0141
40	1.0138	1.0056	0.9494	1.0343	1.0357	1.0421	1.1831
44	1.0138	0.9991	0.9529	1.0286	1.0788	1.0279	1.0140
48	1.0182	0.9884	0.8801	0.9999	1.0858	1.0364	1.3521

表 4 Q235 岛礁海洋大气中腐蚀速率与环境因素的灰色关联度及排序

腐蚀因素	Q235 平均腐蚀速率	
	关联度 γ	排序
温度	0.6925	3
相对湿度	0.6972	2
降雨量	0.7129	1
盐雾沉降率	0.6806	4
总辐射量	0.6651	5
氯离子	0.6149	6

通过国家材料腐蚀研究平台收集和分析了某岛礁地区 4 年的大气环境因素数据, 根据影响某装备结构部件贮存腐蚀的环境因素选取及简化原则, 主要大气环境因素随年份的累计平均数据见表 2。由于该岛礁地区几乎常年处于高温高湿的气候环境, 数据统计结果显示, 气温低于 20 °C 及高于 35 °C 的时间在一年中所占的时间比例很小, 对装备的影响可以忽略不计。因此, 文中主要按照 25 °C 和 30 °C 两个温度区间进行温湿度及雨雾等环境因素的持续时间累计计算, 温湿度谱及雨雾谱编制结果见表 5 和表 6。其中全年湿度小于 70% 的比例约为 27%。

2 典型岛礁大气环境谱制定

利用上述环境因素对材料腐蚀损伤影响程度的大小排序, 从中选取符合装备使用特点及最为关心的环境因素, 用以编制武器装备地(舰)面大气环境谱。

表 5 岛礁大气温湿度及雨雾年度累积谱 h

温度/°C	湿度谱			雨雾谱
	70%	80%	90%	
25	968	1192	—	312
30	1364	1548	558	437

表6 岛礁大气环境年度谱构成

统计类别	盐雾	雨雾	潮湿空气
时间比例%	27.18	8.55	64.27
作用时间/h	2381	749	5630
降雨量/mm		13741	
氯离子沉降率/ ($\text{mg} \cdot 100\text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)		0.951	

3 当量腐蚀加速关系及折算

金属材料在贮存和值班环境条件下,会发生电化学腐蚀效应,出现严重的锈蚀和腐蚀,造成力学性能降低。金属材料的腐蚀动力学遵循幂函数规律^[12-13]:

$$D = At^n \quad (5)$$

式中: D 为腐蚀深度或腐蚀质量损失; t 为腐蚀时间; A 为腐蚀速率常数,一般为材料第1年腐蚀速率,主要与环境因素腐蚀性等级有关; n 为幂指数,数值越小,说明金属材料的耐腐蚀性能越好。

开展装备材料腐蚀寿命预测通常需要设置较大的室内加速腐蚀试验加速因子,但是加速因子越大,室内试验结果与外场存放结果的相关性越差。为保证室内外腐蚀试验方法具有较好的相关性,加速腐蚀试验一般应遵循以下设计原则^[7-8]: 保证室内外试验材料腐蚀失效的电化学机理一致; 环境循环作用的过程及特点一致; 腐蚀动力学规律一致; 腐蚀产物成分相同,且生长顺序一致; 具有较高的加速倍率,初期加速倍率值尽可能大一些; 多次重复性对比试验的结果再现性好。

3.1 当量腐蚀加速原理

室内外腐蚀试验相关性是指腐蚀机理相同,但作用进程不同的两组腐蚀结果的等量对比。当量腐蚀加速关系就是在腐蚀等量前提下,加速腐蚀谱作用时间与外场自然环境腐蚀作用时间的比较关系。由于金属材料在大气环境下主要发生电化学腐蚀反应,电化学腐蚀反应过程中,电荷的转移与反应物质之间有着密切的等量关系,且服从法拉第定律^[7-8,13]。因此,可以以腐蚀电流 I_c 为度量参量编制岛礁大气环境加速腐蚀试验谱。对于给定金属材料,虽然外界环境因素随时间的变化呈谱状的变化规律,材料在特定环境下的腐蚀也时强时弱,腐蚀电流密度 I_c 也随着时间而变化^[8,14]。在暴露时间 t 内,金属的腐蚀电量 Q 可用积分形式表示为:

$$Q = \frac{1}{F} \int_0^t I_c d\tau \quad (6)$$

式中: F 为法拉第常数; I_c 为不同环境中的电流; t 为环境作用时间。

对于给定的金属材料及其组合,若在现场环境条件下的电流为 I_c , 暴露时间为 t , 腐蚀量为 Q ; 而其

加速腐蚀试验谱作用下的腐蚀电流为 I'_c , 试验时间为 t' , 腐蚀量为 Q' 。根据式(5)则有:

$$Q' = \frac{1}{F} \int_0^{t'} I'_c d\tau \quad (7)$$

根据腐蚀量相等准则 $Q = Q'$, 得出:

$$I_c t = I'_c t' \quad (8)$$

由此得到:

$$t' = \frac{I_c}{I'_c} t \quad (9)$$

引入折算系数,即加速因子:

$$\alpha = \frac{I_c}{I'_c} \quad (10)$$

则有:

$$t' = \alpha t \quad (11)$$

式(10)给出了两种环境中腐蚀量相等对应的作用时间关系,是用当量折算法建立加速试验谱与大气环境谱作用时间之间当量关系的基础。

利用当量折算法,以法拉第定律为基础,认为金属材料的腐蚀失效主要是由电化学腐蚀引起的。在电化学反映过程中,电荷量的转移与反应物的变化量之间存在等量关系,使加速环境谱下的腐蚀电量等于使用环境中的腐蚀电量,进而确定加速腐蚀试验谱与现场环境谱之间的当量关系。

3.2 腐蚀当量折算方法

腐蚀极化曲线可以作为表征当量腐蚀原理的重要手段,既能反映腐蚀过程的阴阳极过程变化,表征腐蚀机理,也能测定腐蚀电流大小。腐蚀极化曲线的测定与比较在确定室内腐蚀相关性加速因子的过程中可以发挥重要作用。一方面,室内外两组腐蚀试验过程测得的极化曲线形状必须基本一致,代表室内外腐蚀过程的机理基本一致;另一方面,依据当量加速关系原理用测定的腐蚀电流密度可以计算腐蚀加速比。

工程上通常采用测定不同温度、湿度组合下典型金属材料腐蚀电流密度的方法,来粗略评估不同温湿度组合对应的腐蚀当量折算系数,对应折算系数 α 见表7。同时测量不同浓度 NaCl 溶液、酸溶液、水介质下的腐蚀电流密度,通过比较建立不同条件下的腐蚀当量折算系数,对应折算系数 β 见表8。具体测定方法为:利用大气腐蚀检测仪(ACM)、自制电极及湿热环境箱,测量待测金属材料在试验温度为 40°C 、相对湿度为 90% (标准潮湿空气) 时的腐蚀电流密度 (40°C , $RH90\%$), 以及测量待测材料在目标试验条件下的腐蚀电流密度,以温度为 40°C 、相对湿度为 90% 试验条件作为加速腐蚀试验的比较基准条件,获得待测材料在目标试验条件下与基准条件比较得到的当量折算系数。同理可测得不同浓度盐溶液、酸溶液试验条件与水介质基准条件比较得到当量折算系

数^[7-8,12-14]。需要说明的是,同一类别金属材料对于潮湿空气组合的折算系数差别较大,但对于不同浓度 NaCl 溶液和酸溶液的折算系数差别很小,如表 7 和表 8 中的 5A02 铝合金和高强铝合金。对于表 8 中不

锈钢材料在不同浓度酸溶液中与水介质的折算系数暂未测定,由于同类别金属材料盐溶液与酸溶液的折算系数差别不大,具体使用时可参考碳钢的折算系数进行室内腐蚀试验加速倍数的粗略估计。

表 7 潮湿空气与标准潮湿空气的折算系数

材料	RH/%	温度/℃				
		20	25	30	35	40
Q235 碳钢	70	0.09836	0.14540	0.17077	0.24143	0.55212
	80	0.08934	0.10057	0.31608	0.42364	0.73048
	90	0.05837	0.22919	0.40647	0.70959	1.0
5A02 铝合金	70	0.1245	0.1659	0.3403	0.4459	0.9405
	80	0.1326	0.2162	0.4559	0.4527	0.9863
	90	0.1527	0.2391	0.4879	0.6721	1.0
高强铝合金	70	0.1638	0.2444	0.325	0.62526	0.92552
	80	0.16707	0.29053	0.426	0.73177	1.03753
	90	0.11045	0.207	0.29995	0.64997	1.0
304 不锈钢	70	0.0869	0.1456	0.2166	0.4378	0.6129
	80	0.0901	0.1613	0.2747	0.4691	0.6599
	90	0.1199	0.2276	0.3014	0.6286	1.0
316 不锈钢	70	0.0969	0.1523	0.2565	0.3947	0.5987
	80	0.1049	0.1695	0.2636	0.4821	0.7907
	90	0.1079	0.2411	0.3192	0.5629	1.0

表 8 不同质量分数 NaCl 溶液及不同质量浓度酸与水介质的折算系数

材料	NaCl		酸			
	质量分数/%	折算系数	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	HNO ₃ 折算系数	HCl折算系数	H ₂ SO ₄ 折算系数
Q235 碳钢	1.72	0.417	0.1	0.571	—	—
	3.5	0.32	1.0	0.467	0.368	0.467
	7	0.31	2.0	0.233	0.292	—
5A02 铝合金	0.5	0.623	0.1	0.267	0.454	0.635
	1	0.471	1.0	0.318	0.235	0.348
	5	0.103	2.0	0.353	0.11	0.302
高强铝合金	0.5	0.612	0.1	—	0.454	0.635
	3.5	0.121	1.0	—	0.235	0.348
	7	0.097	2.0	—	0.11	0.302
304 不锈钢	0.2	0.437	0.1	—	—	—
	1	0.306	1.0	—	—	—
	5	0.104	2.0	—	—	—
316 不锈钢	0.2	0.441	0.1	—	—	—
	1	0.308	1.0	—	—	—
	5	0.109	2.0	—	—	—

4 岛礁大气环境室内加速腐蚀试验谱

在编制岛礁主要大气腐蚀因素的环境谱后,利用典型金属材料的当量腐蚀加速关系及折算系数,即可制定该类材料的室内加速腐蚀试验谱。研究表明^[12-15],

影响装备典型金属材料大气腐蚀过程的主要环境因素是盐雾、温度、相对湿度、干湿循环等。目前,室内加速腐蚀环境谱设计研究主要包括两大特点:

1) 非唯一性,针对某一外场大气腐蚀环境,可以依据类似的加速关系,制定多个或不同类型的室内加速腐蚀试验谱,如周期浸润试验、循环盐雾试验等。

2) 加速系数必须通过腐蚀试验测定。同一材料、同一加速腐蚀谱对不同外场环境测得的加速系数是不同的, 不同材料-环境组合针对相同外场环境测得的加速系数也是不同的。目前尚未建立精确的理论模型用于加速腐蚀试验谱的研究和制定。

室内加速腐蚀试验谱设计过程及制定步骤^[7-8]通常为: 收集至少1年以上的外场主要腐蚀环境因素数据; 室内腐蚀加速试验谱设定; 外场环境模拟谱当量折算为某一标准状态的持续时间; 将室内加速腐蚀谱当量折算为同一标准状态下的持续时间; 内外场当量折算时间比较, 确定室内腐蚀试验加速倍数。

以本文研究的某岛礁地区岛礁大气环境为例, 针对 Q235 碳钢的室内加速试验谱制定过程如下所述。

1) 监测和收集高温、高湿、高盐雾岛礁大气环境的常年累积数据, 降雨和温湿度累积年谱。

2) 针对高温、高湿、高盐雾岛礁大气环境特点, 可以采取周期浸润或循环盐雾等腐蚀试验方式来制定室内加速腐蚀试验谱^[16-19]。加速腐蚀采用 5%NaCl+0.05%Na₂SO₄+0.05%CaCl₂ 的混合溶液, 使用少量稀盐酸调节 pH 为 4, 此溶液具有很好的岛礁大气环境腐蚀加速性。潮湿空气、凝露及干燥空气等环境的作用过程, 采用温湿环境中试样表面溶液的烘烤过程来模拟, 即在温度 $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 90% 的标准潮湿空气中使试样表面溶液烘干至消失。控制试样表面干燥作用时间比例约为 0.3, 与外场暴露试样全年相对湿度小于 70% 的比例基本保持一致。依据上述原则和条件可对室内加速腐蚀试验谱进行初步设定, 具体的试验谱组成将在下文中给予详细说明。

3) 将岛礁大气环境累积谱折算为标准潮湿空气的腐蚀当量。将岛礁大气环境年度累积谱(表 5) 中各温度下潮湿空气作用小时数按表 4 数据折算为温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 90% 标准潮湿空气的作用小时数为 $t_a=1209.6\text{ h}$ 。将外场降雨作用效果近似等同于相对湿度 90% 的条件进行处理, 则岛礁大气环境年度累积谱(表 5) 中降雨小时数按表 7 数据折算为温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 90% 标准潮湿空气的作用小时数为 $t_b=249.1\text{ h}$, 那么岛礁大气环境年度累积谱相当于标准潮湿空气作用时间为: $t_1=t_a+t_b=1458.7\text{ h}$ 。

4) 将加速腐蚀试验谱折算为标准潮湿空气的腐蚀当量。首先是 NaCl 盐溶液的加速系数。由表 8 数据可知, 采用插值法可得 5%NaCl 溶液加速系数约为 3.168, 对应折算系数为 $\beta_1=0.316$; 其次是稀盐酸的折算系数, 对于 pH=4 的稀盐酸 $[\text{H}^+]=10^{-4}\text{ mol/L}$, HCl 对应的浓度为 10^{-4} mol/L , 则盐酸质量浓度为 3.65 mg/L。由表 8 数据可知, 浓度为 1、2 mg/L 的盐酸相对标准潮湿空气的折算系数为 0.368、0.292。同样采用插值法可得 3.65 mg/L 盐酸溶液的加速系数为 5.998, 对应折算系数 $\beta_2=0.167$ 。加速腐蚀试验谱的综合加速系数为 9.156。因此, 加速腐蚀试验谱作用 1 h 相当于温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 90% 标准潮湿空气作用 9.156 h。

5) 将 Q235 碳钢在岛礁大气环境谱下与室内加速腐蚀试验谱下的作用效果进行当量折算。根据上述计算结果可知, 室内加速腐蚀试验谱的当量加速关系为 159.3 h/a, 即室内加速腐蚀试验谱作用 159.3 h (约 6.64 d) 相当于外场岛礁大气环境作用 1 a 的腐蚀当量。

综上所述, 可采用的室内加速腐蚀试验谱详细设计如下。

1) 周期浸润干湿交替试验。环境条件: 水浴温度为 $(40\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 空气温度为 $(40\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 RH 为 $90\%\pm 2\%$, 腐蚀溶液为 5%NaCl+0.05%Na₂SO₄+0.05%CaCl₂ 的混合溶液; 干湿交替方式为浸润时间 7.5 min, 烘烤时间 22.5 min; 浸润周期为 30 min。

2) 循环盐雾干湿交替试验。腐蚀溶液为 5%NaCl+0.05%Na₂SO₄+0.05%CaCl₂ 的混合溶液。盐雾喷淋: 温度为 $(40\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 持续 2 h, 盐溶液沉降率为 $1\sim 3\text{ mL}/(80\text{ cm}^2\cdot\text{h})$; 干燥过程: 温度为 $(60\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$, RH < 30%, 持续 2 h。循环周期为 4 h。

两种腐蚀试验方法的循环次数需要依据拟加速验证的外场环境作用时间、加速系数及单次循环时间进行综合确定。采用同样的方法, 可以制定铝合金、不锈钢等典型金属材料岛礁大气环境的室内加速腐蚀试验谱, 具体设计时可根据材料腐蚀特性进行溶液浓度、环境条件、pH 值、单次循环时间等方面的参数调整和优化^[14-19]。这里暂不考虑试验谱各因素间的协同腐蚀加速作用, 确切的内外场试验腐蚀当量加速关系, 还应根据样品外场暴露结果与室内加速腐蚀结果的全面而深入比对和相关性研究, 采用腐蚀程度对比结果进行进一步修正和确定。

由于外场大气腐蚀因素及材料-环境作用过程的复杂与瞬变特性, 目前实验室条件下还不具备完善的自然腐蚀环境模拟及加速试验与评价方法。针对加速腐蚀试验中具体加载方式的选取(例如盐雾、干湿交替或全浸润等)、存在的差别及作用时间的影响, 尚缺乏具体的理论依据和可信的加速腐蚀寿命模型, 仍需要通过大气腐蚀环境严酷度分级、大量的内外场腐蚀试验数据积累与分析及结合先进的性能测试与相关性评价手段等研究工作来确定。此外, 装备金属结构腐蚀仿真已经成为加速腐蚀试验技术的重要发展方向, 欧美等发达国家相关技术已经达到初步工程化应用的阶段, 代表性腐蚀仿真软件系统包括美国 Corrosion Analyzer、比利时 Corrosion Master、英国 BEASY 等^[20]。腐蚀仿真技术可以超越时间、空间和某些试验技术的限制, 有效弥补传统环境试验技术对装备结构腐蚀损伤快速评估的不足, 未来很可能在一定条件下取代许多实际的腐蚀试验。

5 结语

针对面向岛礁环境服役的装备用典型金属材料,

开展了基于实测大气环境数据的室内加速腐蚀试验谱设计与制定研究。

1) 归纳了基于实测大气环境数据处理的环境谱编制方法, 通过灰色关联分析得到了影响装备典型金属材料腐蚀的主要环境因素。

2) 依据当量腐蚀加速原理及典型金属材料的腐蚀当量折算系数, 研究了加速腐蚀试验谱与岛礁大气环境谱之间的当量加速转化关系, 建立了室内加速腐蚀试验谱的编制方法和一般步骤。

3) 确定的周期浸润或循环盐雾的室内加速腐蚀试验谱及加速关系, 可用于地(舰)面武器装备的结构选材、防护涂层、关键构件腐蚀寿命的试验研究与验证评定等工作。

参考文献:

- [1] 胡建军, 陈跃良, 卞贵学, 等. 飞机结构加速腐蚀与自然腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(11): 900-904.
- [2] 陈群志, 李喜明, 周希沅. 飞机结构典型环境腐蚀当量关系研究[J]. 航空学报, 1998, 19(4): 414-418.
- [3] 刘文珽, 蒋冬滨. 飞机结构关键危险部位加速腐蚀试验环境谱研究[J]. 航空学报, 1998, 19(4): 434-438.
- [4] 宣卫芳. 装备与自然环境试验 [M]. 北京: 航空工业出版社, 2011.
- [5] GB/T 19292.1—2003(ISO 9223—1992), 金属和合金的腐蚀 大气腐蚀性 分类[S].
- [6] GB/T 19292.2—2003(ISO 9224—1992), 金属和合金的腐蚀 大气腐蚀性 腐蚀等级的指导值[S].
- [7] 李晓刚. 西沙岛礁大气环境下典型材料腐蚀/老化行为与机理[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [8] 李晓刚. 岛礁大气环境腐蚀寿命[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [9] 赵朋飞, 张生鹏, 翟疆, 等. 航天导弹装备自然环境试验方法探讨[J]. 装备环境工程, 2017, 14(11): 37-43.
- [10] 汪学华. 自然环境试验技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2003.
- [11] 栗晓飞, 张琦, 傅耘. 依托特定地域气象资料编制环境谱的尝试[J]. 装备环境工程, 2006, 3(3): 63-66.
- [12] 穆志韬. 直升机结构疲劳 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2009.
- [13] 穆志韬. 飞机结构材料环境腐蚀与疲劳分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014.
- [14] 刘元海, 任三元. 岛礁大气环境当量加速试验环境谱研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(1): 48-52.
- [15] 杨晓华, 金平. 飞机使用环境谱的编制[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 99-102.
- [16] GB/T 19746—2005(ISO 11130—1999), 金属和合金的腐蚀 盐溶液周浸试验[S].
- [17] GB/T 24195—2005(ISO 16151—2005), 金属和合金的腐蚀 酸性盐雾、干燥和湿润条件下的循环加速腐蚀试验[S].
- [18] GB/T 20854—2007(ISO 14993—2001), 金属和合金的腐蚀 循环暴露在盐雾、“干”和“湿”条件下的加速试验[S].
- [19] GB/T 20853—2007(ISO 16701—2003), 金属和合金的腐蚀 人造大气中的腐蚀 暴露于间歇喷洒盐溶液和潮湿循环受控条件下的加速腐蚀试验[S].
- [20] 王玲, 朱玉琴, 罗勇, 等. 腐蚀仿真技术在飞机结构腐蚀损伤评估中的应用[J]. 环境技术, 2018(增刊 1): 36-40.