

西沙海洋大气环境中典型材料腐蚀形貌识别

彭文山, 侯健, 郭为民, 丁康康, 张彭辉, 程文华, 孙明先

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: **目的** 获得西沙海洋大气环境中典型材料的表面腐蚀形貌参数, 分析其腐蚀规律。**方法** 采用室外大气暴露试验, 研究 5052 铝合金、304 不锈钢和 EH36 低合金钢在西沙海洋大气环境中的腐蚀形貌及腐蚀规律, 并采用图像数字处理方法识别试样表面腐蚀特征。**结果** EH36 钢的大气腐蚀形貌以均匀腐蚀和腐蚀坑为主, 而 5052 铝合金以及 304 不锈钢以点蚀为主, EH36 低合金钢的腐蚀速率明显高于 5052 铝合金和 304 不锈钢。三种典型材料腐蚀面积百分比与腐蚀坑面积百分比的变化趋势相同, 5052 铝合金和 EH36 低合金钢的腐蚀面积百分比和腐蚀坑面积百分比与二者腐蚀速率变化规律一致, 而 304 不锈钢的腐蚀面积百分比和腐蚀坑面积百分比与其腐蚀速率变化规律相反。5052 铝合金和 EH36 低合金钢 1 年周期试样的腐蚀坑数目均大于 2 年周期试样, 而对于 304 不锈钢, 1 年周期试样的腐蚀坑数目与 2 年周期试样差别不大。**结论** 西沙大气环境中, 三种典型材料的腐蚀速率、腐蚀面积百分比、腐蚀坑面积百分比均有明显不同, 对同一种材料, 其正面的腐蚀面积百分比、腐蚀坑面积百分比、腐蚀坑数与背面也有较大差别。

关键词: 西沙; 海洋大气; 腐蚀; 图像处理; 腐蚀面积百分比

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.07.001

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)07-0001-07

Corrosion Morphology Identification of Typical Materials in Xisha Marine Atmospheric Environment

PENG Wen-shan, HOU Jian, GUO Wei-min, DING Kang-kang, ZHANG Peng-hui,
CHENG Wen-hua, SUN Ming-xian

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute
(LSMRI), Qingdao 266237, China)

ABSTRACT: Objective To obtain the surface corrosion morphology parameters of typical materials in Xisha marine atmospheric environment, and analyze the corrosion regularities. **Methods** The corrosion morphology and corrosion law of 5052 aluminum alloy, 304 stainless steel and EH36 low alloy steel in Xisha marine atmospheric environment were studied through outdoor exposure tests. The digital image processing method was used to analyze the corrosion characteristics of the sample surface. **Results** The atmospheric corrosion morphology of EH36 steel was mainly uniform corrosion and corrosion pits; while that of 5052 aluminum alloy and 304 stainless steel was mainly pitting corrosion. The corrosion rate of EH36 low alloy steel was significantly higher than that of 5052 aluminum alloy and 304 stainless steel. The change regularity of the percentage of corrosion area of these three typical materials was the same as the change regularity of the percentage of pits area. The change regularity of the percentage of corrosion area and the percentage of pits area of 5052 aluminum alloy and EH36 low alloy steel were consistent with the change of their corrosion rate; while the percentage of corrosion area and the percentage of pits area of 304 stainless steel were opposite to the change of its corrosion rate. For 5052 aluminum alloy and EH36 low alloy steel, the number

of corrosion pits of the one-year period specimen was greater than that of the two-year period specimen. For 304 stainless steel, the number of corrosion pits of the one-year period specimen was not much different from that of the two-year period specimen.

Conclusion The corrosion rate, corrosion area percentage, and percentage of pits area of these three typical materials in Xisha atmospheric environment are all significantly different. For the same material, the percentage of corrosion area, the percentage of pits area and the number of pits on the front side are quite different from those on the back side of the specimen.

KEY WORDS: Xisha; marine atmosphere; corrosion; image processing; percentage of corrosion area

在众多大气腐蚀环境中,海洋大气腐蚀环境尤其严酷,海洋大气腐蚀大多发生在海上船舶、海洋平台、及沿岸港口设施上。我国许多海滨城市受海洋大气的影响,腐蚀现象非常严重。西沙地处热带中部,四面环海,是典型的高温、高湿、高盐雾地区,具有较为广泛的南海严酷环境代表性^[1]。研究不同材料在南海大气环境下的腐蚀形貌特征及腐蚀速率可为相关海洋装备设施腐蚀类型的诊断以及腐蚀预测提供参考。

鉴于海洋环境恶劣复杂,海洋环境下材料的腐蚀规律受到广泛关注^[2-16],针对海洋大气环境对 Q235 钢以及 EH36 钢腐蚀的影响,国内学者大部分采用室内模拟试验方式进行研究^[5-6,8-9]。虽然室内模拟试验已可以模拟大部分环境参数的变化,但加速试验并不能非常准确且重现自然环境下的大气腐蚀情况^[11],而高湿热海洋大气腐蚀因其辐射强烈,氯离子浓度较高,干湿循环速度较快更是成为海洋大气腐蚀中的难点。邢士波等^[12]研究了 7A04 铝合金在西沙海洋大气中的腐蚀行为,试样暴露 1 年后,在局部区域出现了从蚀孔到链状阳极通道之间的过渡,点蚀已经大面积出现,到 2 年后,点蚀已经全部连接成片。骆鸿等^[14]研究了 304 不锈钢在西沙海洋大气的腐蚀行为,发现不锈钢以局部腐蚀和点蚀为主,另外,点蚀更容易在表面划痕处产生。郝献超等^[15]在西沙永兴岛大气试验站,对 Q235 钢进行了 1 个月暴晒实验。结果表明, Q235 钢形成的锈层疏松多孔、多裂纹,对基体没有保护作用,由于 Cl⁻ 的侵蚀作用,锈层和基体之间发生氧化还原反应,加速了基体的腐蚀。

提取分析材料表面的腐蚀数据,对于诊断腐蚀发生,判断腐蚀类型以及评价腐蚀程度十分重要。在腐蚀试样表面图像处理方面,研究主要集中在图像处理方法,通过二值表征腐蚀图像,进而计算试样孔蚀率^[17],以及通过图像处理结果对腐蚀程度进行定性和定量分析^[18]。对于材料表面腐蚀面积、腐蚀坑面积、腐蚀坑数量等腐蚀形貌与腐蚀速率之间的关系,缺乏深入研究。另外,低合金钢 EH36 在海洋大气中的腐蚀类型是一般腐蚀(全面腐蚀),腐蚀形貌是浅的腐蚀坑,与 304 不锈钢及 5052 铝合金的腐蚀形貌(腐蚀孔、点)有很多不同。文中分析了西沙海洋大气环境中 5052 铝合金、304 不锈钢和 EH36 钢的腐蚀形貌,并采用腐蚀图像处理技术直观便捷地获得了材料表面的腐蚀特征,求得材料腐蚀面积百分比、腐蚀坑面

积百分比等参数。由此研究了材料腐蚀速率与材料表面腐蚀形貌参数之间的关系,为海洋大气环境中不同腐蚀类型材料的腐蚀形貌识别、腐蚀程度评价提供了技术参考。

1 实验方法

1.1 海洋大气试验

试验材料为 5052 铝合金、304 不锈钢及 EH36 低合金钢,化学成分见表 1—3。试验地点选取西沙永兴岛(北纬 16°52', 东经 112°20')。试样尺寸长 200 mm、宽 100 mm,平行样 3 件。试验前对试样去油污、测尺寸、称量,并固定在试验架上。暴晒试样正面向阳,与地面的倾角为 45°,统一按照 GB/T 14165—2008 进行大气暴晒试验。

表 1 5052 铝合金主要化学成分 %

材料	Al	Cu	Mg	Zn	Mn	Cr	Fe	Si
5052	余量	0.02	2.59	0.02	0.04	0.30	0.36	0.16

表 2 304 不锈钢主要化学成分 %

材料	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	S	Mo	P
304	余量	18.54	8.26	1.35	0.36	0.02	0.02	0.02

表 3 EH36 低合金钢主要化学成分 %

材料	Fe	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu
EH36	余量	0.16	0.29	1.58	0.02	0.02	0.16	0.28	0.04	0.08

大气暴晒场主要环境参数:永兴岛属热带季风气候,雨量充沛,年降水量为 1509.8 mm,风力大,蒸发快;太阳直射时间多、日照长,年平均气温为 26.5 °C,1 月最冷,平均气温为 23 °C,6 月最热,平均气温为 29 °C,日气温最高为 31 °C,最低为 21 °C,雨季为每年 5—6 月份。在暴露 1 年和 2 年后,回收并观察记录试样的腐蚀外观,配制除锈液去除腐蚀产物,称量,并做进一步形貌观察分析。

1.2 腐蚀图像处理

腐蚀图像和腐蚀数据是评价腐蚀类型、腐蚀程度以及研究腐蚀机理的基础^[19-21]。从腐蚀形态来提取特征参数对于揭示腐蚀机理至关重要。图像处理流程主

要包括以下几步：腐蚀图像收集、图像截取、图像中值滤波、图像灰度转换、图像增强、二元特征提取、腐蚀坑面积计算、评价腐蚀程度^[22]。考虑到图像在数字化的过程中不可避免地会受到噪声的污染，为了真实地反映腐蚀形貌图像的特征，采用中值滤波滤除图像中的噪声。灰度转换主要是为了显示更细部的信息，改善视觉效果，并增加图像对比度。针对给定图像的模糊状况，图像增强技术强调图像的整体或局部特性，使得试样的腐蚀形貌更加显著地显现出来，改善图像的质量。由于试样腐蚀形貌的形状异常，传统方法难以计算腐蚀坑的面积，因此采用二值化方法处理图像，在像素算法的基础上，采用由 0 和 1 组成的平面矩阵。二值图像只有纯白色和纯黑色两种颜色，二值化处理后，根据像素点的值，可以提取出腐蚀坑区域和腐蚀均匀区域的特征。

腐蚀图像二值化处理后，通过统计程序可得到不同腐蚀周期下各个试样表面的腐蚀坑面积，从而可以计算试样的腐蚀坑面积百分比：

$$p = \frac{S_c}{S_p} \times 100\% \quad (1)$$

式中： S_c 为腐蚀坑面积； S_p 为图像总面积。指定合适的尺寸和圆度范围，并且通过选择腐蚀坑的外边缘来追踪粒子，提取阈值图像的特征，从而计算获取腐蚀坑数目。

2 腐蚀形貌分析

2.1 1 年周期试样

三种典型材料暴露 1 年试样表面除锈后的形貌如图 1 所示。经过 1 年周期暴露后，5052 铝合金试样正面腐蚀不明显，而背面则出现较明显腐蚀痕迹，主要表现为典型的点蚀特征。随着时间的延长，点蚀连接成片，临近的点蚀坑相互连接，不断扩展，但是深度较浅。主要是在海洋大气环境中，随时间增长，试样表面生成白色絮状腐蚀产物，除锈后，腐蚀生成的疏松的多孔产物膜^[23]被清洗掉，显露出基体颜色。304 不锈钢试样表面腐蚀较轻，出现大量锈斑，仅局部位置出现小点蚀，EH36 试样表面腐蚀较严重，正面和反面均出现全面腐蚀形貌，个别地方出现腐蚀坑。表面腐蚀形态均以均匀腐蚀和腐蚀坑为主，局部腐蚀坑清晰可见，并且试样背面腐蚀坑更加明显。

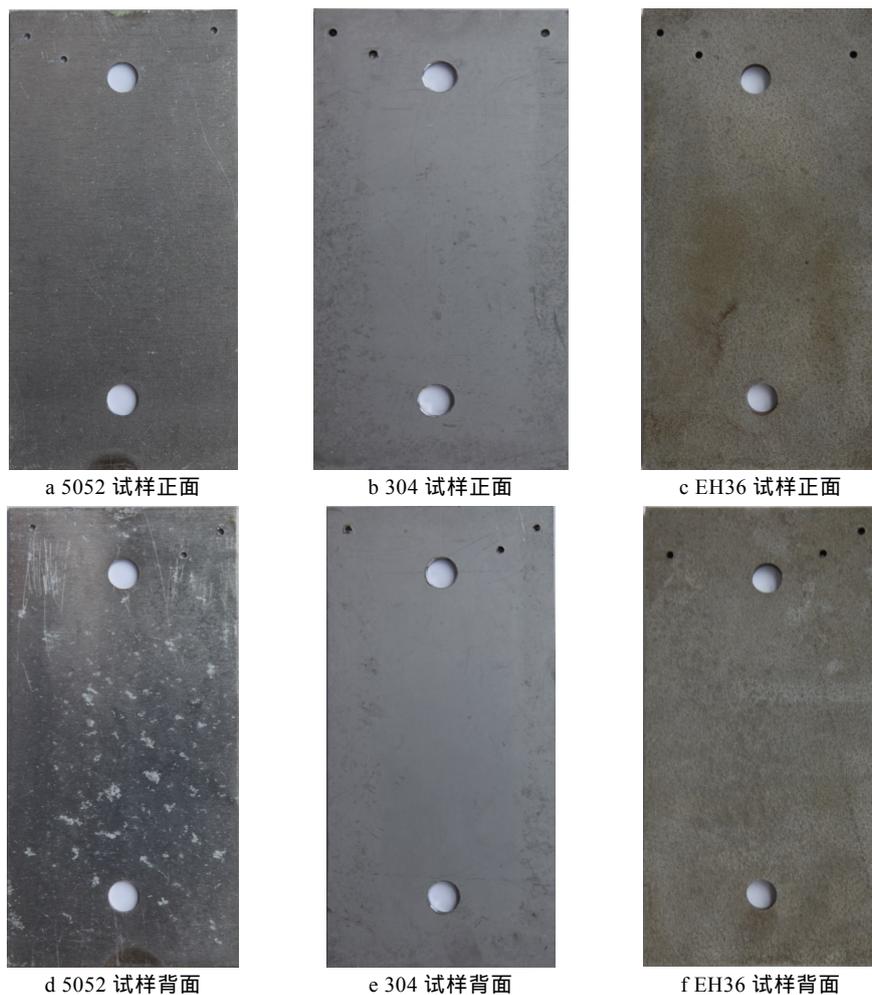


图 1 1 年周期试样除锈后宏观形貌

2.2 2年周期试样

三种典型材料暴露 2 年试样表面除锈后形貌如图 2 所示。经过 2 年大气暴露后，试样表面腐

蚀比 1 年周期试样更加明显。特别是对于 304 不锈钢，其表面局部区域锈斑面积变大，点蚀坑深度也增加。

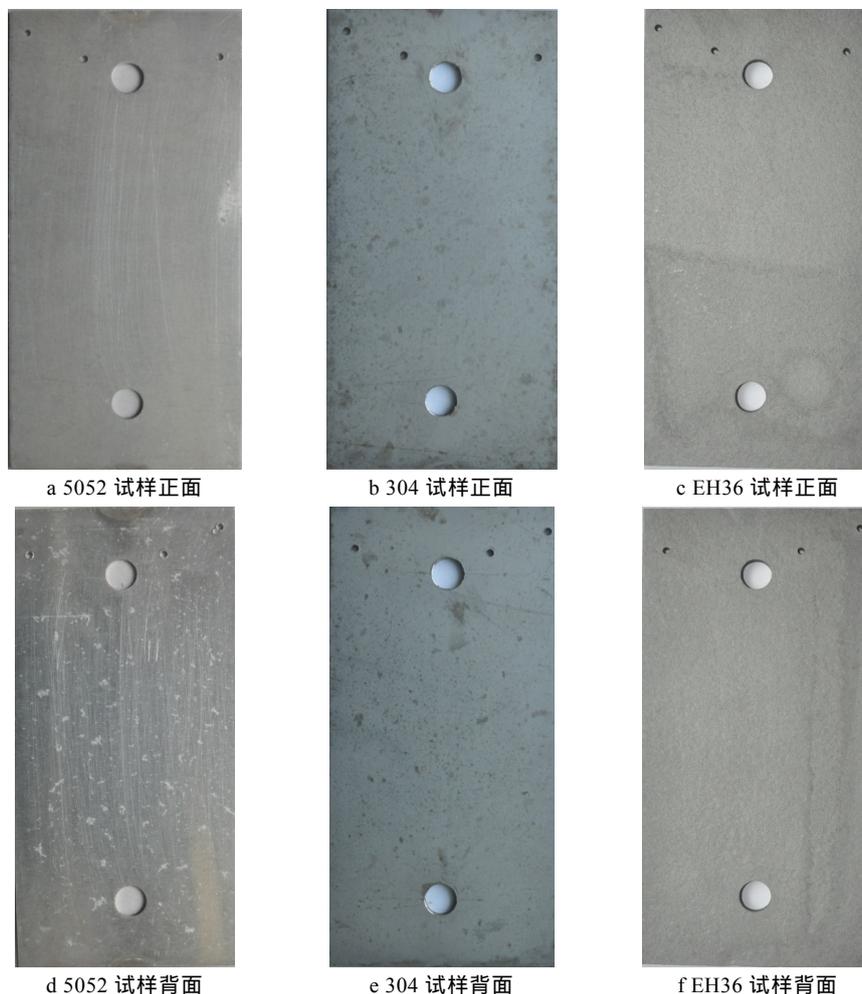


图 2 2年周期试样除锈后宏观形貌

3 腐蚀图像处理结果

3.1 腐蚀试样图像处理

为了消除试样边角、固定孔和标记孔、试样拍照光线不均匀的影响，对图像的处理区域进行选取。选取试样表面代表性正方形区域作为图像处理区，选取的图像面积约为整个试样正面面积的 1/8。以三种材料试样正面为例，分析图像处理结果，如图 3 和图 4 所示。

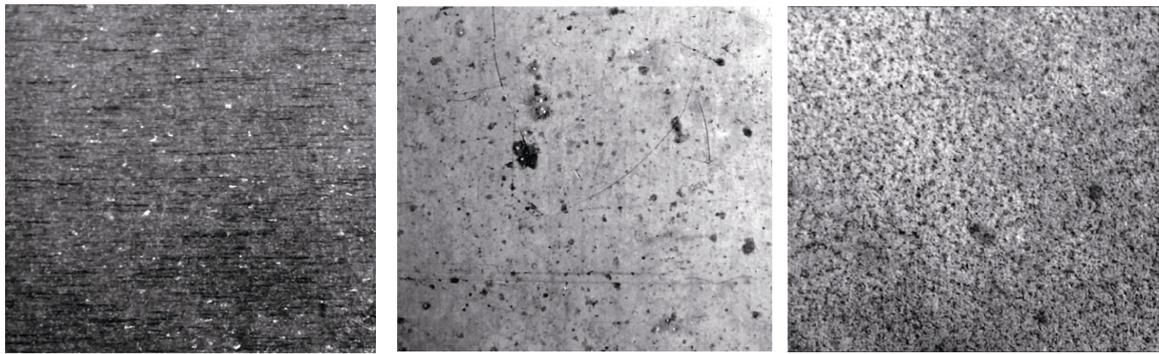
3.2 腐蚀面积和腐蚀坑面积与腐蚀速率的关系

三种材料在不同周期下的质量损失以及腐蚀速率如图 5 所示。从图 5 中可以看出，5052 铝合金的质量损失量和腐蚀速率最小，304 不锈钢次之，EH36 低合金钢最大。这主要跟不同材料的腐蚀机理有关，

铝合金在大气中形成致密氧化膜，阻止腐蚀发生，虽然局部位置会出现点蚀，但是其锈层增厚也阻止了氯离子等进入，减缓了腐蚀。相对于一般碳钢，304 不锈钢含有 Ni、Cr，Cr 元素使锈层具有离子选择性^[24]。当锈层阳离子选择性较好时，可以阻碍 Cl⁻等腐蚀性离子的侵入，对结构腐蚀起到一定的防护作用。

对试样背面进行相同的图像处理，将试样图像处理结果进行比较，如图 6 和图 7 所示。由图 6 可知，对于这三种不同材料，在不同的试验周期下，试样背面的腐蚀面积均大于正面。说明在南海大气环境下，背面更易发生腐蚀，腐蚀更加严重。这主要与表面腐蚀环境有关，背面无法接收到日光照射，表面润湿时间长，并且雨水冲刷不明显。这使得海盐更容易在背面附着，氯离子含量相对较高，电化学腐蚀过程加快，氯离子还破坏锈层对基体的保护作用，导致腐蚀增强。1 年周期下，304 不锈钢试样的腐蚀面积最小，EH36 低合金钢的腐蚀面积最大，而在 2 年周期下，

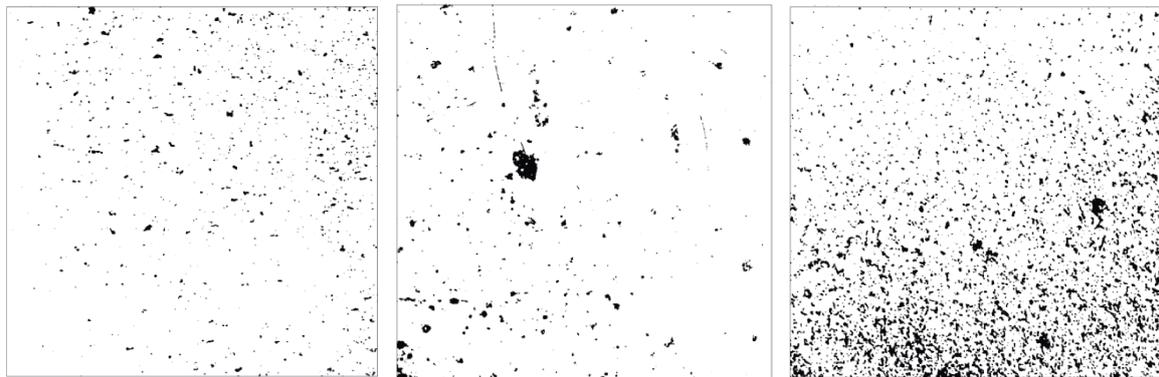
304 不锈钢试样的腐蚀面积最大, 5052 铝合金试样的 腐蚀面积最小。



a 5052 试样表面图像增强处理后形貌

b 304 试样表面图像增强处理后形貌

c EH36 试样表面图像增强处理后形貌

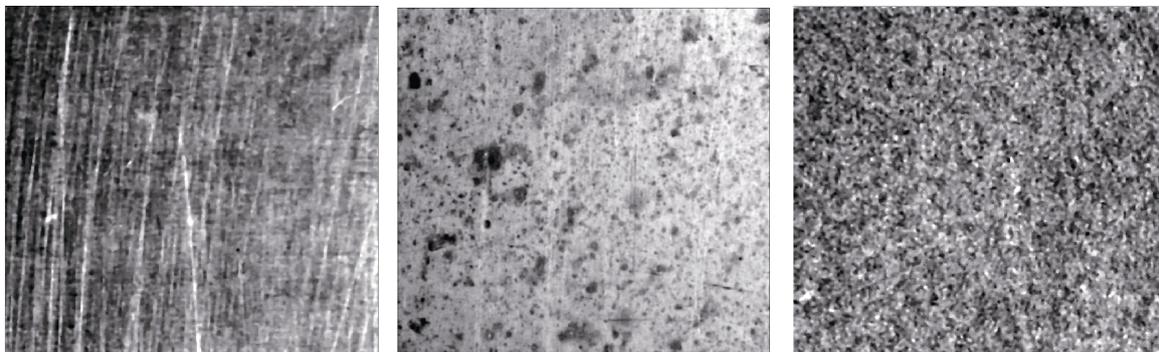


d 5052 试样表面二值化处理后形貌

e 304 试样表面二值化处理后形貌

f EH36 试样表面二值化处理后形貌

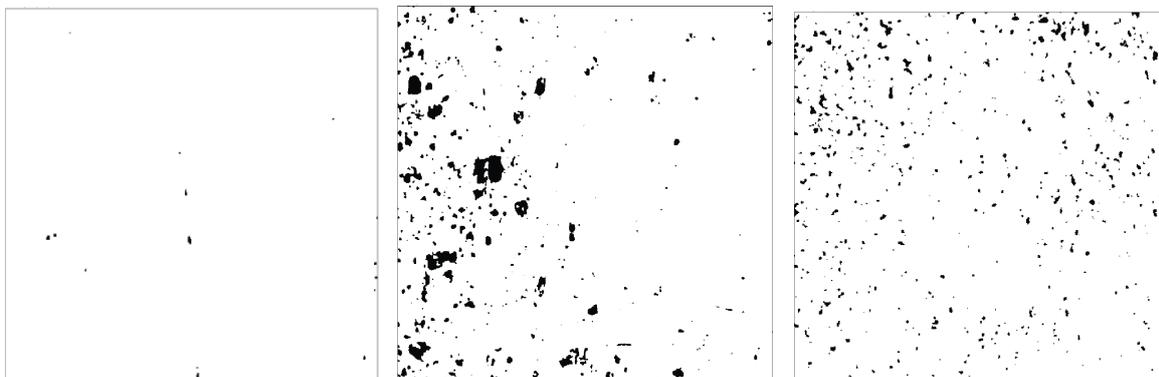
图 3 1 年周期试样表面图像处理结果



a 5052 试样表面图像增强处理后形貌

b 304 试样表面图像增强处理后形貌

c EH36 试样表面图像增强处理后形貌



d 5052 试样表面二值化处理后形貌

e 304 试样表面二值化处理后形貌

f EH36 试样表面二值化处理后形貌

图 4 2 年周期试样表面图像处理结果

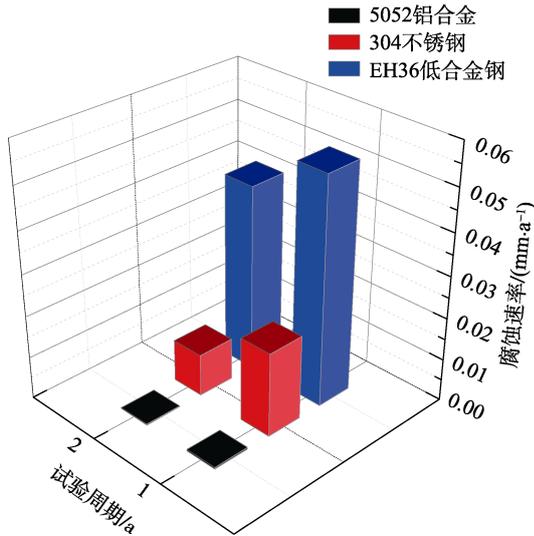


图5 不同材料腐蚀速率柱状图

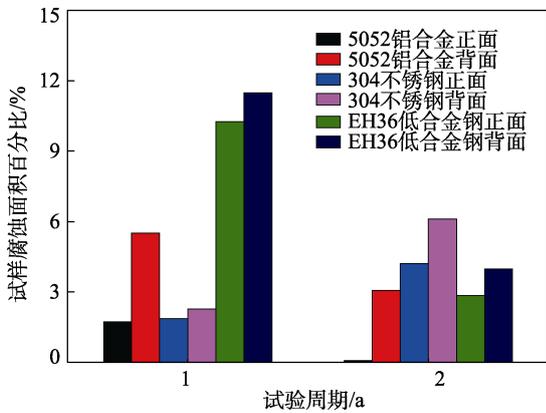


图6 三种材料腐蚀面积百分比

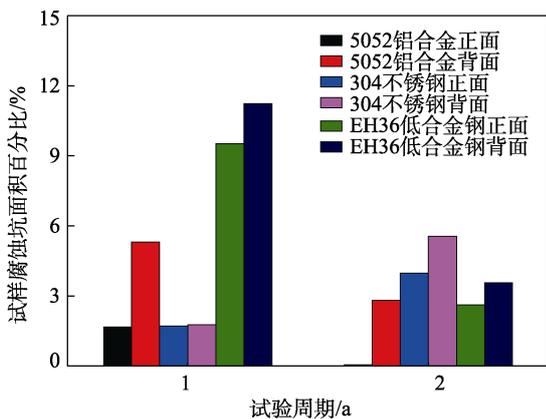


图7 三种材料腐蚀坑面积百分比

由图7可知,两种周期下,三种材料的腐蚀坑面积变化规律与腐蚀面积变化规律一致。图5表明,1年试样的腐蚀速率略低于2年试样。从图5腐蚀速率与图6、图7的对比关系来看,对于5052铝合金以及EH36低合金钢,其腐蚀面积百分比和腐蚀坑面积百分比与腐蚀速率变化趋势一致。对于304不锈钢,其2年周期下的腐蚀面积百分比以及腐蚀坑面积百分比均高于1年周期,而其2年周期下的腐蚀速率却高于1年周期。

3.3 不同试验周期钢材腐蚀坑数

由图8可知,对于5052铝合金和EH36低合金钢,1年周期试样的腐蚀坑数目均大于2年周期试样,可能是由于EH36钢更易腐蚀。随腐蚀时间增长,导致前期产生的腐蚀坑与周围腐蚀坑连接成一块,造成腐蚀坑数目减少。对于304不锈钢,1年周期试样的腐蚀坑数目与2年周期试样差别不大,主要是由于304不锈钢表面主要以点蚀为主。与1年周期试样相比,2年周期试样点蚀深度增加,点蚀坑数目未明显增多。

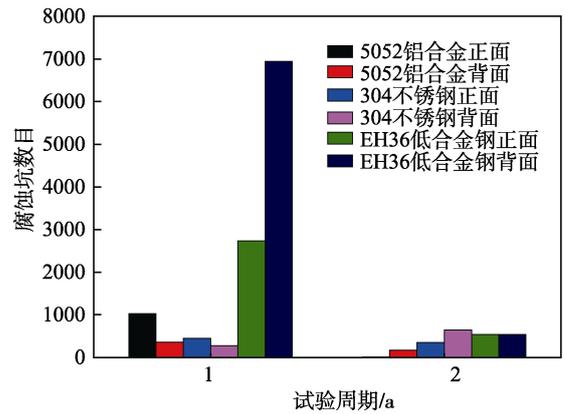


图8 不同试验周期钢材腐蚀坑数

4 结论

1) 西沙大气环境中, EH36 钢的大气腐蚀形貌以均匀腐蚀和腐蚀坑为主, 而 5052 铝合金以及 304 不锈钢以点蚀为主, EH36 低合金钢的腐蚀速率明显高于 5052 铝合金和 304 不锈钢。

2) 三种材料的腐蚀面积百分比与腐蚀坑面积百分比变化趋势相同, 5052 铝合金和 EH36 低合金钢的腐蚀面积百分比和腐蚀坑面积百分比与腐蚀速率变化规律一致, 304 不锈钢则相反。

3) 对于 5052 铝合金和 EH36 低合金钢, 1 年周期试样的腐蚀坑数目均大于 2 年周期试样, 而对于 304 不锈钢, 1 年周期试样的腐蚀坑数目与 2 年周期试样差别不大。

参考文献:

[1] 李颖虹, 黄小平, 岳维忠. 西沙永兴岛环境质量状况及管理对策[J]. 海洋环境科学, 2004, 23(1): 50-53.
 [2] XIA D H, MA C, SONG S, et al. Atmospheric Corrosion Assessed from Corrosion Images Using Fuzzy Kolmogorov-Sinai Entropy[J]. Corrosion Science, 2017, 120: 251-256.
 [3] MA Y, LI Y, WANG F. Corrosion of Low Carbon Steel in Atmospheric Environments of Different Chloride Content[J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 997-1006.
 [4] MA Y, LI Y, WANG F. The Atmospheric Corrosion Ki-

- netics of Low Carbon Steel in a Tropical Marine Environment[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(5): 1796-1800.
- [5] 刘艳洁, 王振尧, 柯伟. 2024-T3 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2013(5): 1208-1216.
- [6] 党丽华. 模拟典型海洋大气环境中 Q235 钢初期腐蚀特征研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [7] 田丰, 白秀琴, 贺小燕, 等. 海洋环境下金属材料微生物腐蚀研究进展[J]. *表面技术*, 2018, 47(8): 182-196.
- [8] 田玉琬, 程学群, 李晓刚. 海洋大气腐蚀的室内模拟加速试验方法研究[J]. *腐蚀与防护*, 2014, 35(8): 781-784.
- [9] 唐荻, 张明洁, 武会宾, 等. EH36 级平台钢耐海洋大气腐蚀性能[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(7): 558-562.
- [10] 陈毅, 许杰, 贾立新, 等. 海上热采井套管热应力强度衰减与高温腐蚀叠加条件下的管材优选研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(2): 195-201.
- [11] BOELEN B, SCHMITZ B, DEFOURNY J, et al. A Literature Survey on the Development of an Accelerated Laboratory Test Method for Atmospheric Corrosion of Precoated Steel Products[J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(11): 1923-1931.
- [12] 邢士波, 李晓刚, 李丽, 等. 7A04 铝合金在西沙海洋大气中的腐蚀行为[J]. *腐蚀与防护*, 2013, 34(9): 796-799.
- [13] 陆原, 赵景茂, 张茂, 等. 渤海某油田混合注水系统 CO₂/H₂S 腐蚀缓蚀剂的开发[J]. *表面技术*, 2018, 47(10): 59-65.
- [14] 骆鸿, 李晓刚, 肖葵, 等. 304 不锈钢在西沙海洋大气环境中的腐蚀行为[J]. *北京科技大学学报*, 2013, 35(3): 332-338.
- [15] 郝献超, 李晓刚, 肖葵, 等. Q235 钢在西沙大气环境中的初期腐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2009, 29(6): 465-470.
- [16] 殷启帅, 杨进, 施山山, 等. 南海东部某油田隔水导管腐蚀失效分析[J]. *表面技术*, 2018, 47(11): 134-141.
- [17] 刘治国, 赵维义, 李旭东. 基于数字处理技术的航空铝合金材料孔蚀率计算研究[J]. *装备环境工程*, 2012, 9(5): 12-14.
- [18] 张琪, 汪笑鹤, 孟超. 铝合金的实验室盐雾试验腐蚀行为图像特征提取[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(2): 79-83.
- [19] 陶蕾. 典型金属材料涂层体系自然环境腐蚀检测技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [20] 尹文博. 图像处理技术在表征腐蚀钢结构表面特征中的应用[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
- [21] 陶蕾. 铝合金大气腐蚀形貌的图像识别[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [22] 朱做涛, 穆志韬, 苏维国, 等. 基于图像处理技术的铝合金腐蚀等级评定方法[J]. *南京航空航天大学学报*, 2010, 42(3): 383-386.
- [23] 李涛, 李晓刚, 董超芳, 等. LC4 铝合金在热带海洋大气环境中的早期腐蚀行为[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2010, 47(6): 1388-1396.
- [24] 石振家, 王雷, 陈楠, 等. 耐候钢表面锈层及其稳定化处理现状与发展趋势[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2015, 27(5): 503-508.