

不同港口海域铝合金腐蚀行为研究

彭文山¹, 侯健¹, 余化龙², 丁康康¹, 范林¹, 郭为民¹, 蔺存国¹

(1. 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; 2. 中国人民解放军 91922 部队, 海南 三亚 572018)

摘要: **目的** 获得 1060 铝合金和 5083 铝合金在不同港口海域的腐蚀规律。**方法** 采用实海试验方法获得材料表面的腐蚀形貌及腐蚀速率, 并利用腐蚀图像处理技术分析海生物覆盖状态。**结果** 不同海域铝合金试样表面附着海生物种类不同, 青岛海域试样表面主要附着牡蛎, 舟山海域试样主要附着藤壶和海藻, 三亚海域主要附着藤壶和牡蛎。1060 铝合金和 5083 铝合金在不同海域海水中以点蚀和缝隙腐蚀为主, 海生物附着对铝合金腐蚀有明显影响, 较严重的腐蚀点出现在牡蛎或藤壶下面及边缘。三海域中两种铝合金在舟山海域的腐蚀速率最大, 三亚海域次之, 青岛海域最小。不同海域铝合金试样表面海生物覆盖面积不同, 三亚海域试样表面海生物覆盖面积百分比最大, 青岛海域次之, 舟山海域最小。**结论** 由于海水环境不同, 青岛、舟山及三亚海域铝合金试样表面海生物种类以及海生物覆盖面积明显不同, 海生物的附着在一定程度上减缓了铝合金的腐蚀, 另外也使得铝合金更易产生缝隙腐蚀和点蚀。

关键词: 港口; 海生物; 铝合金; 腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.002

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0008-06

Corrosion Behaviors of Aluminum Alloys in Different Harbors

PENG Wen-shan¹, HOU Jian¹, YU Hua-long², DING Kang-kang¹, FAN Lin¹, GUO Wei-min¹, LIN Cun-guo¹

(1. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266237, China; 2. Unit 91922, PLA, Sanya 572018, China)

ABSTRACT: Objective To obtain corrosion regularity of 1060 aluminum alloy and 5083 aluminum alloy in different harbors. **Methods** The real-sea test was carried out to obtain the corrosion morphology and corrosion rate of the material surface, and corrosion image processing techniques were used to analyze the marine organisms cover status. **Results** There are different kinds of marine organisms attached to the surface of aluminum alloy specimens in different harbors. The surfaces of the specimens at Qingdao harbor were mainly attached by oysters. The surfaces of the specimens at Zhoushan harbor were mainly attached by barnacles and seaweeds. The surfaces of the specimens at Sanya harbor were mainly attached by barnacles and oysters. The corrosion form of 1060 aluminum alloy and 5083 aluminum alloy were mainly pitting corrosion and crevice corrosion in different harbors. The adhesion of marine organisms had significant impacts on corrosion of aluminum alloys. The serious corrosion areas appeared under the oysters or barnacles, or near the edges of the sea creatures and material matrix. The sequence of the corrosion rates of the two aluminum alloys in the three harbors from the largest to the lowest was: Zhoushan Harbor, Sanya Harbor, and Qingdao Harbor. The sea creature coverage area of aluminum alloy specimens in different harbors was different. The sequence of the sea creature cover area of the two aluminum alloys in the three harbors from the largest to the lowest was: Sanya Harbor, Qingdao Harbor, and Zhoushan Harbor. **Conclusion** The species of marine organisms and the sea creature

coverage area on the surface of aluminum alloy specimens of these three harbors are significantly different due to different sea-water environments. To a certain extent, the adhesion of sea creatures slows down the corrosion of aluminum alloys. However, it also makes the aluminum alloys easier to produce crevice corrosion and pitting corrosion.

KEY WORDS: harbor; marine organisms; aluminum alloy; corrosion

铝合金具有密度低、耐蚀性好、比强度高、易加工等优点,可制作各种形式及截面的板材、管材,在海洋工程及船舶工业中得到广泛应用。各国的造船行业越来越多的使用铝合金作为船体结构材料。例如船舶的上层建筑,快艇和游艇的艇身底部,鱼雷水缸、鱼雷壳体等^[1]。海洋是一个复杂的环境,港口海域海水腐蚀除了电化学腐蚀和海水浪潮冲击外,污损生物及其代谢产物都对铝合金材料腐蚀有重要影响^[2]。不同海域由于海水成分、温度、湿度等条件的差异,以及海洋附着生物种类不同,对不同材料海洋工程建筑的腐蚀程度都会存在差别。铝合金在港口海域的腐蚀问题是制约海洋工程装备发展的重大问题。

海生物污损是影响铝合金海水腐蚀的重要因素,近年来海生物污损和材料表面腐蚀的关系受到学者们的广泛关注^[3-6]。Eashwar 等^[7]研究了不锈钢上藤壶生命活动及腐蚀现象,得出藤壶壳上有机质的分解引起介质酸化,导致缝隙腐蚀。马士德等^[8]通过青岛海域实海试验观察及实验室培育研究了藤壶附着对海水中材料腐蚀的影响,提出“开花腐蚀”机制,揭示藤壶附着对局部腐蚀的影响。侯健等^[9]介绍了船用铝合金在海洋环境中的研究现状,得出相同海洋环境下船用铝合金的腐蚀形式主要为点蚀和应力腐蚀,其腐蚀程度和敏感性随海水深度的增加而增加。杨海洋等^[10]研究了在青岛和厦门海水中暴露 0.25~4 a 的碳钢表面的海生物和锈层情况,得出大型海生物污损、锈层外观和碳钢腐蚀形貌之间的关系,硬壳生物下腐蚀轻微,表面平整。陈珊等^[11]研究了 5083 铝合金在不同 pH 值 3%NaCl 溶液中的腐蚀性能,发现 5083 铝合金在强酸强碱溶液中发生均匀腐蚀,而在中性或者弱酸弱碱溶液中发生局部腐蚀。

海生物污损影响铝合金海水腐蚀的研究较多,但不同海域海生物对铝合金腐蚀影响的对比研究较少。另外采用腐蚀图像处理方法准确计算海生物覆盖面积,并揭示其与试样腐蚀形貌之间的关系鲜有研究。近年来,随着电化学技术、表面分析、生物技术及图像处理技术的应用,生物附着与金属腐蚀关系方面基础研究不断深入。文中通过三个不同港口实海腐蚀试验以及图像处理技术相结合的方法研究生物污损对铝合金海水腐蚀的影响及作用机制,对深入了解海生物污损引起的腐蚀,揭示生物影响铝合金海水腐蚀的机制有重要意义。

1 试验方法

试验材料为 1060 铝合金和 5083 铝合金。样品尺

寸为 200 mm×100 mm,厚度约为 4 mm,试样的长边垂直于板材轧制方向。投放前进行去油处理,并对试样尺寸和质量进行精确测量和记录。试验港口为青岛港口、舟山港口和三亚港口,根据试验港口实际条件选择布放方式,进行海水全浸区暴露试验,试验周期为 0.5 a,回收样品获取 3 个港口的材料腐蚀数据。

暴露试验结束后,将试样取回,配制除锈液去除腐蚀产物,称量。采用 GB/T 18590—2001 中的显微法测量点蚀深度,借助于数码相机记录试样除锈前后形貌,采用三维视频显微镜选取代表性区域进行微观形貌观察等分析手段,研究其腐蚀行为规律。

2 腐蚀形貌

2.1 1060 铝合金

1060 铝合金清洗前后试样表面的宏观形貌如图 1 所示。1060 铝合金在港口环境下具备较好的耐蚀性,实海暴露 0.5 a 后,青岛海域试样表面附着有少量牡蛎,舟山海域试样表面附着有少量藤壶和草苔虫,三亚海域试样表面附着藤壶、牡蛎、盘管虫等海生物。海生物与试样表面结合处有绿色锈斑,而且附着最大厚度处可达 1~2 cm。去除腐蚀产物后,三片海域试样均在海生物附着部位出现了不同程度的腐蚀,在海生物覆盖区域有明显的腐蚀痕迹。特别是对于三亚海域试样,海生物死亡后,在其附着中心位置上出现腐蚀产物堆积和坑蚀,是明显的“中心开花”腐蚀形貌。

港口环境暴露 0.5 a 后,1060 铝合金试样除锈后的微观形貌如图 2 所示。可以发现,不同海域下试样腐蚀形貌差别较大。海生物附着对铝合金腐蚀有明显影响,较严重的腐蚀点都在牡蛎或藤壶下方及边缘。青岛海域试样,白点状腐蚀产物下分布有个别较深的点蚀坑,但其周边区域表面仍保持金属光泽。舟山海域试样表面有明显的点蚀痕迹。三亚海域试样,在海生物附着处边缘出现缝隙腐蚀。缝隙腐蚀一般出现在金属表面的附着物、沉积物下面。当铝合金与周围溶液相屏蔽的区域缺氧时,就在被屏蔽和未被屏蔽的区域产生氧的浓度差,氧浓差产生缝隙腐蚀^[12]。由于藤壶、草苔虫等海生物附着,在其下方及边缘产生较深的缝隙腐蚀。

2.2 5083 铝合

港口环境不同地点暴露 0.5 a 后,5083 铝合金试

样除锈前后的宏观形貌如图3所示。由图3可见,青岛试样表面附着有少量牡蛎,舟山试样表面附着有少量藤壶、草苔虫,三亚试样表面附着有大量海生物,包括藤壶、牡蛎、盘管虫等。除锈后,试样表面在海生物附着部位下方出现明显的腐蚀形貌。去除腐蚀产

物后,试样表面局部仍保留金属光泽,青岛试样保存最为完整。随试验海域纬度的降低,腐蚀区域有所增大。特别的是,在三亚海域试样表面,海生物下方出现了较深的点蚀坑,海生物周围出现了缝隙腐蚀,形成典型的腐蚀形貌,如图4所示。

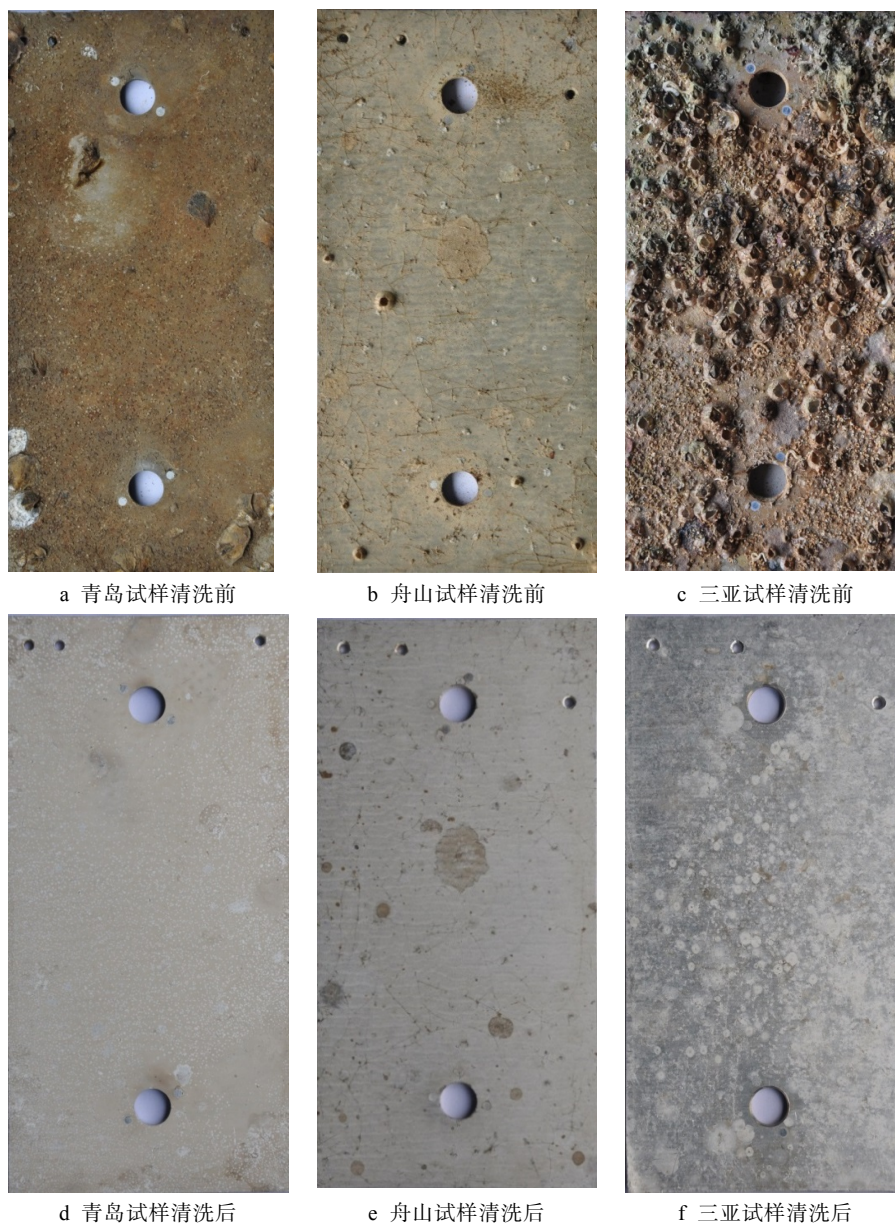


图1 1060铝合金清洗前后试样表面宏观形貌

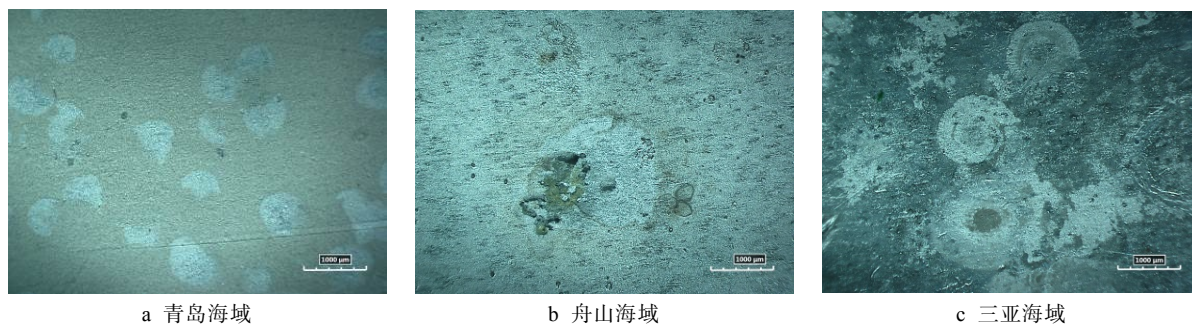


图2 1060铝合金港口环境暴露0.5a除锈后微观形貌

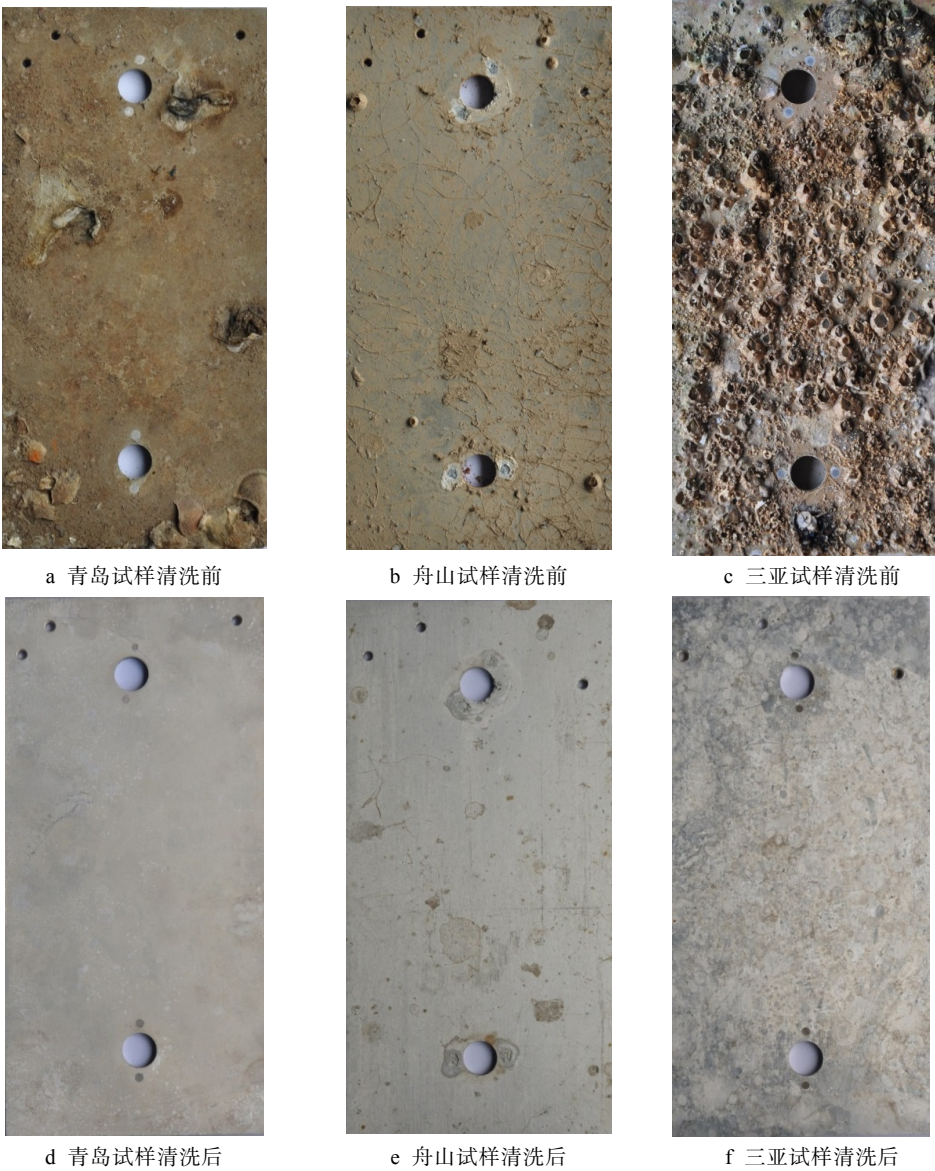


图 3 5083 铝合金清洗前后试样表面宏观形貌

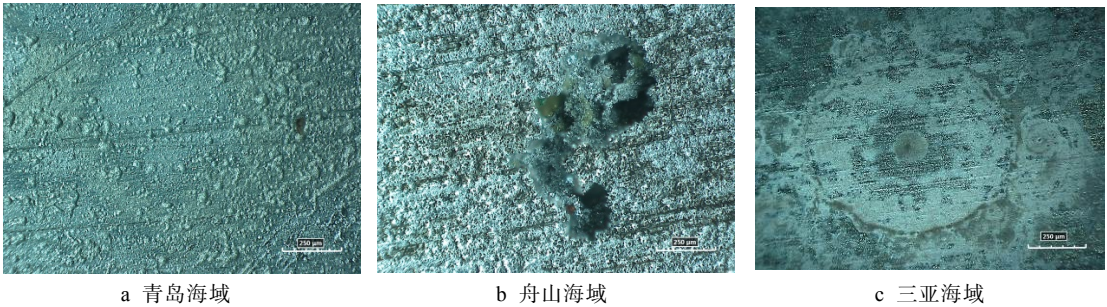


图 4 5083 铝合金港口环境暴露 0.5 a 除锈后微观形貌

3 腐蚀速率分析

3.1 腐蚀速率及点蚀深度分析

1060 铝合金和 5083 铝合金在不同港口环境中暴露 0.5 a 的腐蚀速率如图 5a 所示。1060 铝合金青岛海域试样腐蚀速率为 8.77 $\mu\text{m/a}$, 舟山海域为 30.24 $\mu\text{m/a}$,

三亚海域为 15.86 $\mu\text{m/a}$ 。5083 铝合金青岛海域试样腐蚀速率为 8.92 $\mu\text{m/a}$, 舟山海域为 29.29 $\mu\text{m/a}$, 三亚海域为 17.6 $\mu\text{m/a}$ 。两种材料的腐蚀速率较小。港口环境下, 1060 铝合金腐蚀速率略低于 5083 铝合金。三种海域中, 腐蚀速率由大到小顺序为: 舟山、三亚、青岛。两种铝合金不同港口环境下最大点蚀深度如图 5b 所示, 可以看出, 青岛海域试样的最大点蚀深度最小。

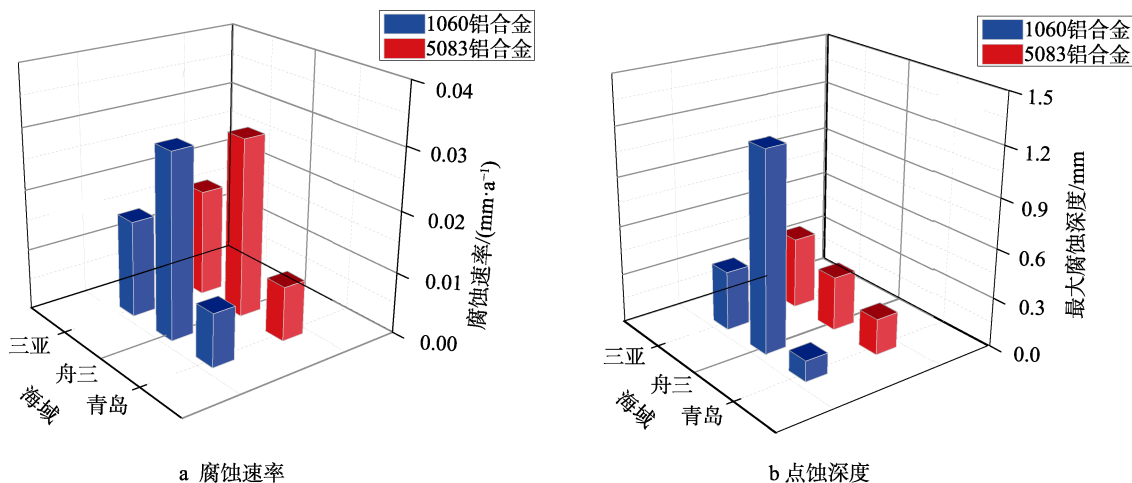


图5 两种铝合金不同港口环境暴露0.5a的腐蚀速率和点蚀深度

3.2 海生物覆盖面积分析

试样表面海生物的附着对材料腐蚀有直接的影响,为进一步研究海生物覆盖面积与材料腐蚀速率之间的关系,采用腐蚀图像处理方法^[13-15],根据试样腐蚀形态提取腐蚀特征,获得海生物覆盖面积与腐蚀之间的关系。采用腐蚀图像方法获取试样表面海生物附着面积主要包括以下几步: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、海生物覆盖面积计算。二元特征提取中,二值图像只有纯白色和纯黑色两种颜色,通过二值化处理,铝合金表面腐蚀图像的颜色分为覆盖海生物和试样。采用图像处理技术处理后,两种铝合金表面的海生物覆盖情况如图6和图7所示。

图像处理方法获得的不同海域铝合金表面海生

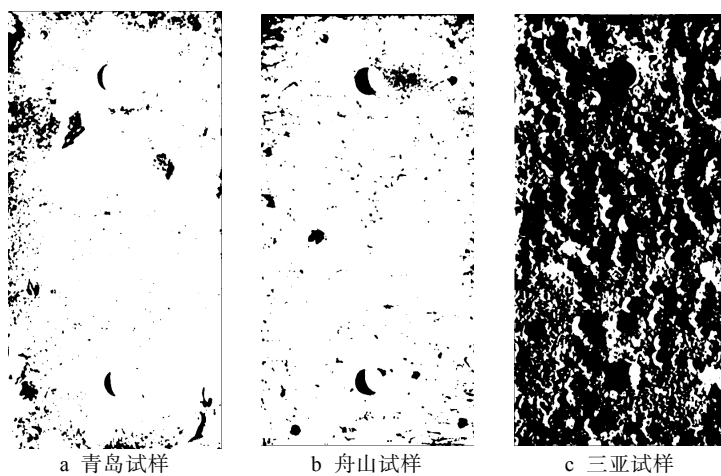


图6 1060 铝合金腐蚀形貌识别

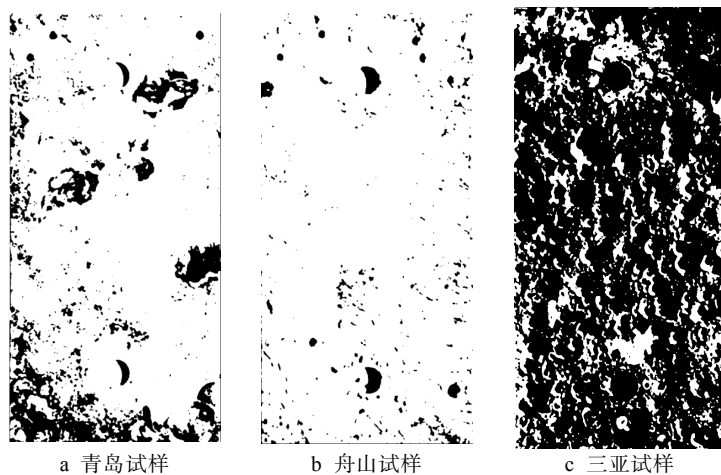


图7 5083 铝合金腐蚀形貌识别

物覆盖面积如图8所示。由图8可知,舟山海域的海生物覆盖面积最小,三亚海域最大,青岛海域介于二者之间。这主要是由于不同海域的气候条件以及海洋环境决定的,三亚海域处于热带,一年四季温度较高,适于海生物的生长。另外,海水中的氧含量以及盐度等因素也是造成海生物生长的关键因素。海生物覆盖面积变化规律与试样腐蚀速率有一定对应关系,舟山海域试样海生物覆盖面积最小,其腐蚀速率最大。海生物的覆盖在一定程度上隔离了铝合金基体与海水,减缓了材料腐蚀。

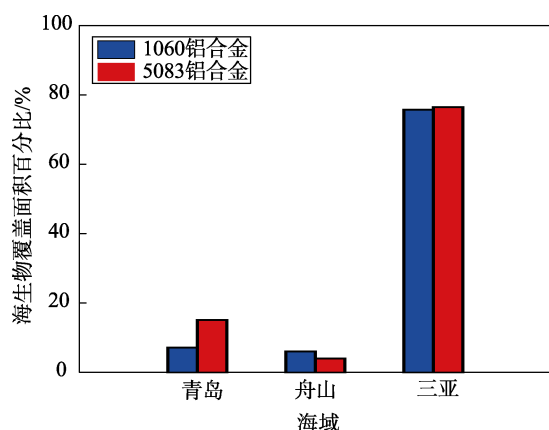


图8 不同港口海域铝合金海生物覆盖面积百分比

4 结论

1) 不同海域铝合金试样表面附着海生物种类不同,青岛海域试样表面主要附着牡蛎,舟山海域试样主要附着藤壶和海藻,三亚海域主要附着藤壶和牡蛎。

2) 1060 铝合金和 5083 铝合金在不同海域海水中以点蚀和缝隙腐蚀为主,三片海域中两种铝合金的腐蚀速率以舟山海域最大,三亚海域次之,青岛海域最小。

3) 不同海域铝合金试样表面海生物覆盖面积不同,三亚海域试样表面海生物覆盖面积百分比最大,青岛海域次之,舟山海域最小。

参考文献:

- [1] 丁红燕. 铝合金和钛合金在雨水/海水环境下的腐蚀与磨损交互作用研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2007.
- [2] 聂铭, 梁永纯, 黄丰, 等. 广东地区输变电常用金属材料腐蚀行为研究[J]. 环境技术, 2018, 36(3): 17-20.
- [3] 杨天笑, 严涛, 陈池, 等. 大型海洋污损生物对金属材料腐蚀影响及研究展望[J]. 工业安全与环保, 2013, 39(11): 69-71.
- [4] 郑纪勇. 海洋生物污损与材料腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(2): 171-176.
- [5] 王庆飞, 宋诗哲. 金属材料海洋环境生物污损腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(3): 184-188.
- [6] 蔡成翔, 尹艳镇, 焦淑菲, 等. 牡蛎附着腐蚀研究进展[J]. 广州化工, 2012, 40(5): 28-30.
- [7] EASHWAR M, SUBRAMANIAN G, BALAKRISHNAN K, et al. Mechanism for Barnacle-Induced Crevice Corrosion in Stainless Steel[J]. Corrosion, 1992, 48(7): 608-612.
- [8] 马士德, 谢肖勃, 黄修明, 等. 藤壶附着对海水中金属腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(1): 74-78.
- [9] 侯健, 张彭辉, 郭为民. 船用铝合金在海洋环境中的腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2015(2): 59-63.
- [10] 杨海洋, 黄桂桥, 王佳. 生物污损对碳钢海水腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(2): 78-80.
- [11] 陈珊, 李国明, 常万顺, 等. NaCl 溶液 pH 值对 5083 铝合金腐蚀的影响研究[J]. 装备环境工程, 2011, 08(5): 5-7.
- [12] 黄雨舟, 董丽华, 刘伯洋. 铝合金深海腐蚀的研究现状及发展趋势[J]. 材料保护, 2014, 47(1): 44-47.
- [13] 陶蕾. 铝合金大气腐蚀形貌的图像识别[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [14] 陶蕾. 典型金属材料和涂层体系自然环境腐蚀检测技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [15] 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.