

中图分类号: TE980

单位代码: 10425

学 号: S14060704



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

交流电对埋地管道腐蚀形态影响研究

Effects of Alternating Current Interference on Corrosion
Morphology of the Buried Pipeline

学科专业: 油气储运工程

研究方向: 多相管流及油气田集输技术

作者姓名: 付禹

指导教师: 寇杰 教授

二〇一七年五月

Effects of Alternating Current Interference on Corrosion Morphology of the Buried Pipeline

A Thesis Submitted for the Degree of Master

Candidate: Fu Yu

Supervisor: Prof. Kou Jie

College of Pipeline and Civil Engineering
China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名： 付禹

日期： 2017 年 5 月 22 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 付禹

日期： 2017 年 5 月 22 日

指导教师签名： 付禹

日期： 2017 年 5 月 22 日

摘 要

由于交流杂散电流腐蚀效率低，是等量直流干扰下腐蚀量的 1%，所以国内外对交流杂散电流研究起步较晚。但是交流干扰腐蚀具有随机性强、方向变化快、腐蚀集中等特点，加快了电化学反应的或然率，比直流腐蚀更明显。并且伴随着交流电气化铁路、高压及超高压输电线路的迅猛发展，使得石油天然气管道的腐蚀问题日趋严重，研究 X80 钢在我国典型海滨土壤环境中的腐蚀行为具有重要意义。

本文以西气东输二线大量使用的 X80 管线钢为实验研究对象，通过室内土壤模拟实验，采用电化学测试法、失重法、腐蚀图像表征和特征值分析法等，研究交流电对埋地管道腐蚀形态的影响规律，探究图像特征值与交流干扰下腐蚀形貌的相关性。主要包括以下三个方面：

首先，在电化学测试中施加不同强度交流干扰，研究 X80 管线钢在室内土壤模拟溶液中的腐蚀电位和极化曲线变化规律，初步探讨交流干扰下管线钢腐蚀行为。即随交流电流密度增加，腐蚀电位正移，腐蚀电流密度逐渐增大；由极化曲线的扰动情况可知交流电对 X80 钢的阴极极化影响程度远大于阳极极化；此外在产物膜的形成和溶解速率相差不大时，极化曲线表现为两个零电流电位。

然后，通过室内浸泡实验，研究不同干扰强度、频率、Cl⁻浓度对 X80 钢腐蚀形态影响规律。结果表明，交流电流密度为 150 A/m² 时，试片出现明显可测局部腐蚀坑点，随着电流密度增加，试片表面凹凸不平且局部腐蚀明显，蚀坑直径和深度逐渐增大且蚀坑边缘平整性差，点蚀系数增大显著；干扰频率较小时（50、60、100 Hz），试片布满诱发点蚀蚀坑，处于孕育阶段，无明显可测坑深，频率增大，蚀点减小且孕育数量减少，试片更平滑；交流干扰和氯离子具有协同作用，当氯离子浓度大于 0.5 mol/L，蚀孔明显且呈圆形，圆孔周围试片表面较平整。

最后，通过 MATLAB 编程提取图像一系列特征参数并计算图像分形维数，探究图像特征值与交流干扰下腐蚀形貌的相关性。结果表明，能量和逆差距与交流电流密度相关性较好，可作为图像均匀腐蚀向局部腐蚀转变的度量。腐蚀图像二维、三维分形维数随交流电流增大分别呈线性、幂函数形式增长，可结合特征值大小及变化趋势，判断交流干扰下管线钢的腐蚀类型和腐蚀形貌的复杂性。

关键词：交流电流密度；X80 钢；腐蚀形貌；特征参数；分形维数

Effects of Alternating Current Interference on Corrosion Morphology of the Buried Pipeline

Fu Yu (Oil & Gas Transportation Engineering)

Directed by Kou Jie

Abstract

Due to the low efficiency of alternating current (AC) corrosion, the amount of corrosion is 1% of direct current corrosion, the research of AC corrosion starts relatively late at home and abroad. With characteristics of strong randomness, variable direction and concentrated corrosion, there are greater probability of electrochemical reaction and more remarkable image of concentrated corrosion than DC corrosion. With the rapid development of electrified railways and high-voltage transmission lines, the corrosion problem of oil and gas pipelines is increasingly serious, so the research of corrosion behavior of X80 steel in simulated coastal soil solution is of great significance.

In this paper, the research is based on X80 steel of the west-east gas transmission second line. Electrochemical testing method, weight loss method and corrosion morphology acquisition processing and eigenvalue analysis method were adopted to study the effect of AC interference on corrosion morphology, and a new method of evaluation of AC corrosion degree was put forward based on features. The main work and results are as follows:

Firstly, in order to study the rules of corrosion potential of X80 steel in simulated soil solution and analyze polarization curves with no interference and various, different alternating current densities are applied to the electrochemical testing, and then discuss the corrosion behavior under AC interference preliminarily. The results show that, with the increase of AC densities, corrosion potential of X80 steel deviates positively and corrosion current density increases as the same. The effect of alternating current interference is more on cathode polarization of X80 pipeline steel than on anode polarization, when the formation and dissolution rate of the corrosion scale are similar, there are two values of corrosion potential in the polarization curve.

Then, the paper studies the effect of AC densities, frequencies, chloride ion

concentrations on corrosion morphology of X80 steel through immersion test indoors. The results show that when alternating current density is 150 A/m^2 , there are obvious corrosion pits; with the continuous increase of alternating current density, the uneven surface, apparent local corrosion, diameter and depth of corrosion pit, rough pit edge and pitting factor increase significantly. When the interference frequency is lower (50、60、100 Hz), there are full of corrosion pits in the breeding stage with no significant measurable depth, in contrast, there are less corrosion pits in the smooth specimen when the frequency increases. It shows the synergy between AC interference and chloride ions, when the chloride ion concentration is more than 0.5 mol/L , the pits and the edges present circular and flat respectively.

Finally, this paper predicts a new method to evaluate AC corrosion degree and analyze corrosion morphology with eigenvalue by extracting a series of characteristic parameters and fractal dimensions based on MATLAB. The results show that there is a great correlation between energy, homogeneity and alternating current density, which be regarded as the measurement that become local corrosion from uniform corrosion. With the increase of AC density, 2d and 3d fractal dimensions of corrosion image present linear growth and power growth respectively, some quantitative evaluations about AC interference can be obtained with eigenvalue and tendency.

Key Words: alternating current density; X80 steel; corrosion morphology; characteristic parameter; fractal dimension

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究目的及意义	1
1.2 交流腐蚀干扰源研究现状	1
1.3 交流腐蚀机理研究现状	2
1.3.1 动力学角度	3
1.3.2 热力学角度	3
1.3.3 混合型腐蚀机理	4
1.4 交流腐蚀评价标准研究现状	4
1.4.1 交流感应电压	4
1.4.2 交流电流密度	5
1.4.3 交/直流电流密度	5
1.5 交流腐蚀室内实验研究	6
1.5.1 交流腐蚀干扰实例	6
1.5.2 交流腐蚀研究方法	8
1.5.3 交流腐蚀室内实验研究	8
1.6 交流腐蚀重点问题和发展趋势	9
1.7 研究内容及方法	10
第二章 交流电对 X80 钢腐蚀行为影响研究	12
2.1 实验材料及溶液	12
2.2 实验内容与方法	13
2.2.1 外加交流电常见方法	13
2.2.2 本实验外加交流电装置图	14
2.2.3 实验方法	16
2.3 实验结果与讨论	16
2.3.1 交流电流密度对 X80 钢自腐蚀电位的影响	16
2.3.2 不同交流电流密度下 X80 钢极化曲线	18
2.4 本章结论	22
第三章 交流电对 X80 钢腐蚀形态影响研究	24

3.1 实验材料及溶液	24
3.2 实验内容与方法	24
3.2.1 实验目的	24
3.2.2 实验内容与方法	25
3.2.3 显微镜使用	25
3.3 交流电流密度对 X80 钢腐蚀形态影响	27
3.3.1 交流电流密度对浸泡反应过程、表面腐蚀形貌的影响	27
3.3.2 交流电流密度对蚀坑深度、直径、分布的影响	30
3.3.3 交流电流密度对腐蚀速率的影响	34
3.4 频率对 X80 钢腐蚀形态影响	38
3.4.1 频率对浸泡反应过程、表面腐蚀形貌的影响	38
3.4.2 频率对腐蚀速率的影响	41
3.5 氯离子浓度对 X80 钢腐蚀形态影响	41
3.5.1 氯离子浓度对浸泡反应过程、表面形貌的影响	41
3.5.2 氯离子浓度对蚀坑深度、直径、分布的影响	44
3.5.3 氯离子浓度对腐蚀速率的影响	46
3.6 本章结论	48
第四章 基于图像特征值的腐蚀形貌分析	50
4.1 腐蚀形貌特征值选取与计算	50
4.1.1 灰度特征提取	50
4.1.2 纹理特征提取	51
4.1.3 分形特征提取	53
4.2 X80 钢腐蚀形貌图像采集和预处理	54
4.3 腐蚀形貌灰度特征	59
4.4 腐蚀形貌纹理特征	61
4.5 腐蚀形貌分形特征	64
4.6 本章结论	67
第五章 结论	68
参考文献	70
攻读硕士期间获得的学术成果	75

致 谢	76
-----------	----

第一章 绪论

1.1 研究目的及意义

交流电气化铁路、高压及超高压输电线路的迅猛发展,使得石油天然气管道交流腐蚀问题日趋严重。由于交流杂散电流腐蚀效率低,是等量直流干扰下腐蚀量的 1%^[1],所以国内外对交流杂散电流研究起步较晚。由于交流干扰腐蚀具有随机性强、方向变化快、腐蚀集中等特点,这加快了电化学反应的或然率,比直流电更明显。

国家电网规划在 2020 年之前,我们国家将会建成以“华北-华中-华东”为主线的五纵五横特高压交流管网。在石油与天然气管道方面,将建成横穿东西、纵贯南北的金属管网,主要管道包括西气东输一线、二线、三线和川气东送等。上述情况势必导致越来越多的长输管道与电力线路由于铺设原则相近而共用“公共走廊”,严重影响管道的安全运行,也给管道维护人员的人身安全造成威胁。目前,针对埋地管道腐蚀问题,多采用防腐层敷设与外加阴极保护相结合。而更高等级防腐层的使用,提高了防腐层电阻率,使得由于敷设技术、下管施工、后期土壤腐蚀等原因裸露的防腐层管壁,感应出更高交流电压,增加了交流干扰强度,并且国内外交流腐蚀评价标准多针对石油沥青防腐层,尚无更高等级防腐层交流腐蚀评价的明确标准。阴极保护的使用降低了石油天然气管道腐蚀速率,但是装置设计时未考虑交流干扰的影响,常规的-850 mA(CSE)阴极保护电位判据不再适用。并且一些联合站内集输管道在地上铺设,不设置外加阴极保护,这都增加了交流干扰强度。

交流干扰腐蚀与氯离子腐蚀具有协同作用,都易引发管道发生点蚀。局部腐蚀量小、隐蔽性强,易引起管道腐蚀穿孔,造成巨大的经济损失,所以有必要对交流腐蚀行为进行深入研究。目前,交流腐蚀机理尚不明确,这不利于交流腐蚀的检测、评价、防护等工作进行,因此对交流腐蚀问题应注重基础研究。图像表征技术是研究交流电对高强度钢腐蚀行为影响的有效方法,可为腐蚀机理提供佐证,尝试从微观角度进一步完善交流腐蚀相关问题。同时,将宏观角度的交流干扰评价标准与微观角度的图像特征值相关联,为交流腐蚀形貌研究提供新的思路。

1.2 交流腐蚀干扰源研究现状

根据杂散电流干扰源的不同,埋地管道常见以下三种杂散电流:直流杂散电流、交

变杂散电流、地电流。其中,对油气管道腐蚀影响较大的是直流杂散电流和交变杂散电流。由于交流杂散电流腐蚀效率低,是等量直流干扰下腐蚀量的 1%^[1],所以国内外对交流杂散电流研究起步较晚。常见的交流干扰源主要有高压架空输电线路、交流电化铁路、地铁和两相一地输电线路等。国家电网规划在 2020 年之前,我们国家将会建成以“华北-华中-华东”为主线的五纵五横特高压交流管网。在石油与天然气管道方面,将建成横穿东西、纵贯南北的金属管网,主要管道包括西气东输一线、二线、三线和川气东送等。上述情况势必导致越来越多的长输管道与电力线路由于铺设原则相近而共用“公共走廊”,使得埋地金属管道的交流干扰腐蚀问题日趋严重^[2-4]。由于交流干扰腐蚀具有随机性强、方向变化快、腐蚀集中等特点,加快了电化学反应的或然率,比直流电更明显。

电力线路通过感性耦合、阻性耦合和容性耦合对邻近、并行或者交叉的金属管道产生电磁影响。

感性耦合是指,高压架空输电线路在周围产生交变磁场,由麦克斯韦理论知,可在邻近的埋地金属管道上感应纵向电动势,电动势大小与线路距离、夹角等有关。

阻性耦合是指,输电线路发生短路时,部分短路电流通过铁塔的接地装置流入大地,经过附近埋地金属管道时产生一定的电位升。

容性耦合是指,高压架空输电线路周围存在静电场,管道感应出对地电位。由于土壤对电场有良好的屏蔽作用,对埋地金属管道可忽略容性耦合。当管道敷设或维修时,应按照相关标准对管道分段接地以避免容性耦合。

综上,正常运行的高压输电线路对邻近埋地金属管道的电磁影响主要为感性耦合,当电力线路自身换相或管道拐点处,受干扰管段中感应电压达几百伏。只有当电力线路短路或管道施工误操作时需考虑阻性耦合和容性耦合。

1.3 交流腐蚀机理研究现状

常见交流电频率为 50 Hz 或 60 Hz,无线电技术所需的工作频率更大,由于交流电流的大小和方向随时间不断变化,使得交流腐蚀机理相对直流更复杂。交流腐蚀过程中金属/介质界面、双电层电容、介质电阻等因素变化复杂,阴阳极极化电流不完全可逆,这都使得学者对交流腐蚀机理研究仍存在争议。

对交流腐蚀机理阐释的出发点不同,所建立的机理模型很不一样。董亮^[5]将前人提出的腐蚀机理分为两类,一类从动力学角度阐述交流电对腐蚀速率等动力学参数的影响;

一类从热力学角度阐述交流腐蚀发生的趋势。

1.3.1 动力学角度

(一) 法拉第整流效应

法拉第整流效应是指金属在交流干扰下, 周期性的发生阳极极化和阴极极化, 由于极化曲线的非对称性, 可知正半周期生成的金属离子与负半周期沉积的金属离子不相等, 导致阳极极化产生的电流不等于阴极极化产生的电流, 从而产生净法拉第电流。

McCollum^[6]用净法拉第电流解释了交流干扰加速金属腐蚀的机理。

Lalvani^[7-10]等人在简化和假设的基础上建立了外加交流干扰的电极极化行为数学模型。研究表明, Tafel 斜率绝对值之比 $r=1$, 腐蚀电位偏移量为零; 当 $r>1$ 或 $r<1$, 腐蚀电位正偏移或负偏移, 偏移大小与外加干扰强度有关; 腐蚀电流密度随交流干扰强度增加而增大。需要指出的是, 法拉第整流效应模型是建立在忽略双电层电容、金属/介质界面的改变等条件下, 针对交流腐蚀受频率等因素的影响不能给出合理解释。

(二) 阳极去极化作用

Jones^[11]研究认为无氧环境交流干扰使得碳钢腐蚀速率增加的主要机理是阳极去极化作用, 这是由于交流干扰导致 NaCl 溶液中碳钢和低合金钢的阳极 Tafel 斜率降低。受溶液溶解氧限制, 有氧环境交流干扰使得碳钢腐蚀速率变化不明显。同时, 研究认为交流干扰对阳极反应的去极化作用是由交流负半周期阴离子的脱附和表面膜的还原来实现的。阳极去极化机理是建立在 Tafel 斜率变化的基础上, 而 Tafel 斜率有时不发生变化, 因此仍需深入研究。

1.3.2 热力学角度

(一) 阳极反应不可逆性

法拉第整流效应未考虑金属/介质界面的变化, 认为电化学过程具有可逆性。Goidanich^[12]等研究认为交流干扰下电化学腐蚀过程不完全可逆性, 电流正半周期发生的电化学反应与电流负半周期发生的电化学反应不完全可逆, 导致界面双电层与工作电极表面化学成分的改变。Ibrahim^[13]研究表明, 交流周期内, $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$ 的一系列反应使得碳钢发生腐蚀, 因此阳极电化学反应不具有可逆性。

(二) 交流电在金属/介质界面的振荡作用

Nielsen 和 Cohn^[14-15]通过建立等效电路来模拟交流腐蚀过程, 以讨论交流腐蚀机理。模拟电路中引入与频率无关的静态电路元素, 以表征扩散电阻、电荷转移电阻等; 同时

引入与频率相关的动态电路元素，以表征双电层电容等。他们认为保护层缺陷处的碱化和碳钢 E-pH 图中电位的振荡导致交流腐蚀的发生。技术规范 CET/TS 15280 2006 对交流腐蚀机理进行了简化描述^[16]，得出了诱导交流干扰下的金属电压振荡理论，电流的正半周期伴随着金属表面钝化膜的形成，电流的负半周期伴随着钝化膜的溶解，在接下来的正半周期，新的钝化膜在金属和负半周期的生成物之间形成，电流振荡作用诱导金属腐蚀的发生。“振荡模型”从热力学角度对交流腐蚀机理进行阐述，但在交流腐蚀速率等动力学参数方面不能给出很好的解释。

1.3.3 混合型腐蚀机理

通过研究多种环境（如：模拟土壤溶液、人工海水）和不同金属（如：碳钢、镀锌钢、锌和铜）条件下交流干扰对动力学参数和腐蚀速率的影响，Brenna 和 Lazzari^[17]提出了混合腐蚀机理，分为两个步骤：第一步，交流电破坏阴极保护条件下碳钢表面形成的钝化膜；第二步：钝化膜破坏后，若金属电极接触面处环境 pH 值接近 14，则发生腐蚀。它既通过布拜图从热力学角度对腐蚀机理进行阐述，也同时考虑了动力学参数。

Nielsen 和 Carpentiers^[14,15,18]等提出的交流腐蚀模型指出交流电对金属钝化条件下的影响，但都未提出交流电腐蚀钝化金属机理，Brenna 提出混合腐蚀模型，并用电致伸缩应力对膜破坏机理进行解释，建立了“电机械式膜破坏模型”，可较好的解释半导体膜的破坏机理。Chen^[19]等人通过对防腐层破损处的局部电位、溶液 pH 和溶解氧浓度测试，研究阴极保护对碳钢的影响，结果表明，阴极保护缓解腐蚀主要通过提高局部溶液的碱性。

1.4 交流腐蚀评价标准研究现状

1.4.1 交流感应电压

针对交流腐蚀对石油埋地管道的影响，我国发布了相关交流腐蚀控制标准。GB/T 21447-2008 针对交流电对石油沥青防腐层埋地管道的干扰给出判断指标，如表 2-1 所示。对于高性能防腐层，如 3PE，环氧粉末等，埋地管道的干扰可按照 15 V 交流开路电压判断，有安全防护时可适当放宽标准。

表 2-1 埋地钢质管道交流电干扰判断指标

Tab.2-1 AC interference judgment index of buried steel pipeline

土壤类型	严重程度级别		
	弱	中	强
	判断指标/V		
碱性土壤	<10	10-20	>20
中性土壤	<8	8-15	>15
酸性土壤	<6	6-10	>10

由于上述判断标准针对特定防腐层，且腐蚀发生的根本原因是管道与大地间的交流电流密度，所以电压作为交流腐蚀评价标准不尽合理，可与其它评价标准相结合。

1.4.2 交流电流密度

交流电流密度不仅可以反映交流感应电压的大小，同时与管道和土壤介质之间的阻力有关，即与交流腐蚀速率密切相关，所以交流电流密度作为腐蚀评价标准较全面。2006年 CEN/TS 15280-2006^[16]提出了通过腐蚀试片对管道交流干扰进行测试，规定 $J_{ac}>100A/m^2$ 时，发生交流腐蚀的可能性大； $J_{ac}<30A/m^2$ 时，基本不会发生交流腐蚀；当 J_{ac} 介于两者之间，交流腐蚀的发生与附近土壤的理化性质有关。关于不会发生交流腐蚀的密度限值，不同标准^[20-21]推荐值不同。Nielsen^[22]等用试片法对现场交流干扰情况进行测试，通过控制试片的实际工作面积模拟剥离防腐层缺陷，将试片埋入管道附近土壤并与管道电气连接，测试桩内数据记录器可实时监测记录交流电流密度等信息，便于对管道的交流干扰动力学过程做出直接评价。

1.4.3 交/直流电流密度

一些学者认为，交流腐蚀程度不只与交流电流密度有关，还受阴极保护下管道的直流电流密度影响。针对 J_{ac}/J_{dc} ，标准^[23]规定： $J_{ac}/J_{dc}>10$ 时，管道发生交流腐蚀可能性高，需采取排流等缓解措施； $J_{ac}/J_{dc}<3$ 时，管道发生交流腐蚀可能性小；介于两者之间时，具有发生腐蚀的可能性。此方法综合考虑了阴极保护下的交流干扰问题，实际应用时为方便测量，涂层缺陷处的交直流比值通常估算如下：

$$\frac{J_{ac}}{J_{dc}} = \frac{U_{ac}}{U_{IR-free} - U_{on}} \quad (2-1)$$

式中, U_{ac} 为管地电位, V; $U_{IR-free}$ 为试片瞬时断电电位, V; U_{on} 为通电电位, V。

Hosokawa 等^[24]提出了另一种通过交流、直流关系评价交流腐蚀风险的方法。研究认为, $0.1 \text{ A/m}^2 \leq J_{dc} \leq 1.0 \text{ A/m}^2$, $J_{ac} < 25 J_{dc}$ 或者 $1.0 \text{ A/m}^2 \leq J_{dc} \leq 40 \text{ A/m}^2$, $J_{ac} < 70 \text{ A/m}^2$ 时, 阴极保护条件下碳钢无腐蚀风险, 如图 2-1 所示。

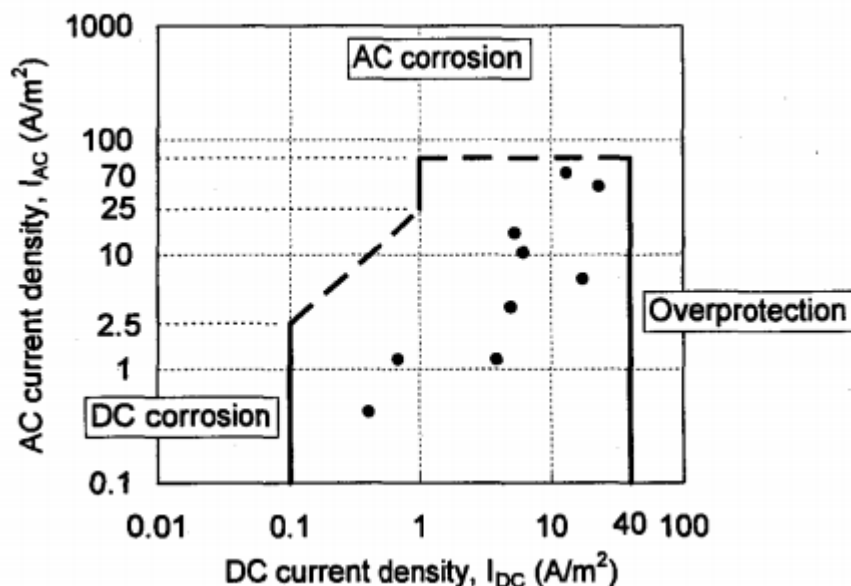


图 2-1 阴极保护标准下基于管道交流、直流电流密度的交流腐蚀风险评估

Fig.2-1 Evaluation of AC corrosion risk based on DC and AC current density on the pipeline under cathodic protection

1.5 交流腐蚀室内实验研究

1.5.1 交流腐蚀干扰实例

随着经济发展对能源需求量的增加,我国油气运输管道建设迅猛发展,油气管道安全问题引起越来越多的重视。管道安全运行与人身安全息息相关,同时也关系着环境保护和资源的有效利用等。为有效降低管道的土壤腐蚀,通常对埋地金属管道涂敷防腐绝缘层并施加阴极保护。许多研究表明^[25-28],随着高等级防腐绝缘层的使用,因施工操作或土壤腐蚀引发防腐层破损后的管道交流干扰腐蚀风险增加,造成金属管道局部腐蚀,阴极保护电位波动,无法有效检测并实时调控阴极保护系统,严重时甚至导致牺牲阳极极性逆转等危害。综上,交流腐蚀已经成为油气管道安全运行不容忽视的问题。

在过去的几十年中,大量埋地金属管道因遭受交流干扰而发生腐蚀破坏。Ragault^[29]总结阐述了法国一条敷设聚乙烯防腐涂层输气管道与一条 400 kV 高压输电线路并行 6

km, 埋地管道敷设未满一年有 31 处发生交流腐蚀, 深度范围 0.1-0.8 mm 不等。

Hanson 等^[30]列举了美国俄勒冈一条输气管道埋地 6 个月后发生穿孔, 腐蚀速率高达 400 mpy。研究表明, 加速管线腐蚀的原因是由于其附近有 6 条高压输电线路, 使得管道受到明显的交流干扰腐蚀。

德国一条煤气管道, 在阴极保护达直流防护标准情况下, 仍因交流干扰发生管线腐蚀穿孔, 腐蚀速率高达 210 mm/a^[31]。

1992 年, 由壳牌公司负责建造的一条输气管道, 保护电位在 -0.9~-1.5 V (CSE) 范围内, 投产 3 年后, 因交流干扰使得 30%壁厚腐蚀 (约 2mm)^[32]。

Kajiyama 等^[33]通过现场埋设试片研究 66 kV 交流高压电线对并行管道的影响, 结果表明, 受阴极保护的管道在断电电位小于 -1.0 V (CSE) 时, 仍遭受较严重的交流腐蚀, 同样的案例也在瑞士以及南美发生。

加拿大 Kitchener 市一条输气管道与高压输电线间隔 14 m, 经测试干扰电压达 8 V, 运行 4 年出现腐蚀失效^[34]。

我国对管道交流干扰腐蚀认识起源于 20 世纪 70 年代, 四川石油管理局对所辖段输气管道进行测试, 发现交流干扰电压达 12 V, 随后开始了管道交流腐蚀研究。

1984 年, 我国铁道部与石油部管道局对宝鸡铁路 4 条成品油管道进行现场测试实验, 现场测量最大干扰电压 57 V, 管道交流腐蚀严重。随后采用箱位式排流, 排流量达 480 A, 效果较好^[35]。

哈大电气化铁路与东北输油管道部分管段平行或交叉敷设, 敷设间距小于 200 m 的平行管段有 28.92 km, 交叉 13 处, 经现场测试, 盖州段输油管道最高交流干扰电压为 72 V^[2]。

铁秦线管道在锦州附近与秦沈客运专线铁路邻近, 近距离平行管线达 10 km 长, 测试桩测得最大交流电位达 167 V, 远远超过标准规定, 管道受交流腐蚀危险程度高^[3]。

2006 年 7 月, 对西南成品油管段沿线进行测试, 由于贵昆线路 40%管段与电气化铁路平行, 管道上最大电位 107 V, 测试发现持续干扰时间长^[4]。

目前, 我国运行电压超过 220 kV 的长距离输电网超过 15 万公里, 为满足东部和南部用电需求量, 电网系统将着眼于提高运行压力等级。同时, 我国电气化铁路里程也将持续增加, “十三五”计划既有线增建二线 1.3 万公里, 这意味着埋地金属管道受交流干扰腐蚀问题将越来越严重^[36-38]。

1.5.2 交流腐蚀研究方法

国外对阴极保护条件下管道交流腐蚀的研究可以追溯至到 20 世纪 60 年代, 由 20 世纪 80 年代末和 90 年代初期德国境内发生多起交流干扰引发的管道腐蚀问题^[39], 所以德国是最早重视交流干扰腐蚀问题的国家之一。我国对交流干扰研究起源于 20 世纪 70 年代, 由于两相一地输电线路、更高压力等级输电线路及电气化铁路的使用, 管道交流腐蚀问题普遍发生。对交流干扰腐蚀问题的研究主要通过现场测试、室内实验和理论研究等。

通过测试桩或定点埋设腐蚀试片获得金属管道交流干扰腐蚀情况的真实资料, 我国早期广泛采用管地电压^[40]作为交流干扰测试指标, 大量研究表明^[16], 交流电流密度是影响腐蚀程度的基本变量。2006 年, 国外颁布阴极保护条件下管道交流腐蚀评价标准, 提出用腐蚀试片法对管道交流干扰进行测试与评价, 交流电流密度作为交流腐蚀评价指标更科学可靠。

室内实验具有参数测量准确方便、实验条件易于控制等优点, 实验试片可埋设于现场取样土壤, 或配置土壤模拟溶液。目前, 通常采用电化学测试法、浸泡法、土壤埋设法等对交流腐蚀进行室内实验研究。

杂散电流引起的腐蚀, 除了进行详尽的现场测试和室内实验分析外, 还可以通过有限元理论或者边界元理论对实验结果进行模拟和分析。如: 采用轨道运输模拟软件(Train Operations Model TOM)对列车在不同时刻、不同行驶状态产生的杂散电流进行仿真计算^[41]; 对轨道上不可忽视的电流衰减问题进行建模分析^[42]; 针对高压输电线对管线电磁综合影响建立电压电流分布的普遍计算公式^[43]等。

1.5.3 交流腐蚀室内实验研究

由于室内实验条件易于控制、受外界环境影响小、数据采集灵活且可及时分析处理, 所以大部分交流腐蚀研究集中于室内实验。

Chin^[44]采用电化学分析法研究碳钢在不同中性模拟溶液中的腐蚀极化行为, 研究发现, 交流电使得硫酸钠、硝酸钠、高氯酸钠溶液中碳钢腐蚀电位负移, 使得氯化钠溶液中碳钢腐蚀电位正移; 模拟溶液为氯化钠溶液时, 交流电阻止碳钢表面氧化膜形成, 甚至使得钝化区消失; 当模拟溶液为硫酸钠溶液时, 交流干扰破坏钝化区形成, 维钝电流密度提高 1-2 数量级。

Goidanich^[45]等通过失重法评价不同电流干扰强度对碳钢腐蚀速率的影响, 研究表明

交流干扰大于 30 A/m^2 时, 腐蚀速率不可忽视, 当交流电流密度高达 500 A/m^2 时, 腐蚀速率大于 1 mm/a 。

Chin 和 Fu^[46]对碳钢在硫酸钠溶液 ($\text{pH}=3\sim 9$) 中阳极极化行为进行研究, 其中交流电流密度 $0\sim 200\text{ A/cm}^2$, 交变频率 $20\sim 6000\text{ Hz}$, 发现随着交流电流密度增加, 阳极腐蚀电位向更活泼方向偏移; 随着交变频率增加, 阳极腐蚀电位降低。同时实验表明, 交流干扰与氯离子具有协同作用, 可增加电极钝化电流密度。

L.Y.Xu^[47]等通过失重法、极化曲线测试法、AC/DC 信号实时采集装置和表面特征分析等方法对交流干扰下碳钢的腐蚀行为进行研究, 发现碳钢腐蚀速率随着交变电流密度增加而增大 ($0\sim 400\text{ A/m}^2$), 当交流干扰达 600 A/m^2 时, 碳钢腐蚀速率降低, 这与碳钢表面致密的腐蚀产物有关; 此外, 研究发现只有少部分的交流电流参与腐蚀溶解。

翁永基^[48]等开展了交流电腐蚀失重实验并测量了不同干扰密度下腐蚀极化曲线, 研究表明, 极化电阻、Tafel 斜率、腐蚀电位等极化曲线参数随干扰强度增加而减小, 此外, Q235 钢腐蚀速率与干扰强度呈幂函数关系, 并对交流腐蚀的幂函数模型进行进一步分析。

杜晨阳^[49]等人通过实验室模拟装置研究受交流干扰影响下的试片变化和阴极保护系统, 交流干扰作用下, 被保护的金属试样处于“加速腐蚀-自然腐蚀-阻碍腐蚀”的周期性状态, 阴极保护电流随干扰强度增加而周期性波动, 传统的 -850 mV(CSE) 阴极保护判据不再适用。

杨燕^[50]在室内进行了 X70 钢的交流电腐蚀实验, 研究不同离子环境对 X70 管线钢交流腐蚀的影响。发现交流电在不同离子环境中对 X70 腐蚀形态影响有所不同, SO_4^{2-} 浓度为单一变量时, 受交流干扰的试片呈均匀腐蚀; Cl^- 存在且无其它侵蚀离子时, 交流干扰诱发点蚀。研究还发现, 交流腐蚀速率随时间逐渐减小。

朱敏^[51]通过电化学测试和浸泡实验研究不同交流频率下 X65 钢在高 pH 值溶液中的腐蚀行为, 研究表明低交流频率下, 极化曲线钝化区宽度随交流频率降低而变窄, 维钝电流密度增加, 临界钝化电流密度增加, 点蚀击破电位负移。

1.6 交流腐蚀重点问题和发展趋势

随着电力和石油天然气行业的迅猛发展, 越来越多的电力线路、交流电气化铁路和埋地管道因路权原则相近而相交、平行, 交流干扰加速管道腐蚀破坏。目前, 由于交流

腐蚀机理尚不明确,不利于交流腐蚀的检测、评价、防护等深入研究。从大量文献调研可知,交流腐蚀仍无统一机理模型,交流腐蚀动力学和热力学模型分别从不同角度对腐蚀现象进行解释,都无法全面阐述交流腐蚀速率和腐蚀发生的原因;交流腐蚀风险评价指标从易于检测的感应电压,到新标准下通过埋设腐蚀试片监测交流电流密度实时变化,再到 AC、DC 电流密度比值评价标准,腐蚀风险评价更全面,但国内尚无交流电流密度作为腐蚀评价指标的相关标准,标准设定多针对特定防腐层;阴极保护条件下交流腐蚀保护标准,需现场测量与室内实验相结合,确定是否存在 CP 下交流腐蚀的相关限值,从而建立交流腐蚀保护相关标准;交流腐蚀缓解措施方面,牺牲阳极电流效率受交流干扰影响而波动较大,常见措施仍需进一步研究。

交流腐蚀问题是一个多因素控制的复杂问题,目前对交流腐蚀的室内外实验研究多集中在定性描述,无法定量对腐蚀进行分析。随着图像表征技术的发展,利用各种先进的科学手段,如:SEM(扫描电子显微镜)、Zeiss 共聚焦显微镜、XRD(X 射线衍射技术)、SERS 表面增强拉曼光谱等对腐蚀图像特征进行提取和分析,从微观角度入手有助于深入探究交流腐蚀机理,也可尝试对交流腐蚀进行定量分析,进一步完善和修正交流腐蚀的相关问题。

1.7 研究内容及方法

本文重点研究交流电对埋地管道腐蚀形态影响,建立室内实验装置,控制实验条件与现场相近进行干扰实验,得到不同交流干扰条件下 X80 钢的腐蚀规律,并对腐蚀形貌进行采集和处理,提取图像特征值进行腐蚀形貌分析,探究腐蚀图像特征值与腐蚀形貌的相关性。本课题研究的主要内容和方法:

(1) 建立交流腐蚀室内研究系统,模拟交流干扰对埋地金属管道的腐蚀,确保因素改变和相关数据采集的顺利进行;

(2) 研究交流电对 X80 钢腐蚀电位和腐蚀速率的影响:在电化学反应中施加交流电研究不同交流干扰条件下, X80 管线钢在室内土壤模拟溶液中腐蚀电位的变化规律;同时对无干扰和不同干扰强度下 X80 钢极化曲线进行分析,得出腐蚀速率的变化规律,与失重实验相互验证;

(3) 研究不同干扰强度、频率、Cl⁻浓度对 X80 管线钢腐蚀形态影响:利用 Zeiss 共聚焦显微镜、体式显微镜对不同交流电流密度、频率、Cl⁻浓度条件下 X80 钢腐蚀形貌图像和深度信息进行采集,根据腐蚀形貌图像,提取各因素对 X80 钢表面形态影响规

律，包括分布、直径、深度信息；

(4) 研究腐蚀图像特征与不同交流干扰下腐蚀形貌之间的关系。利用 MATLAB 软件对腐蚀图像进行灰度处理、目标增强、锐化与降噪等，提取交流腐蚀图像特征和分形维数，分析腐蚀图像特征与腐蚀形貌的相关性。

第二章 交流电对 X80 钢腐蚀行为影响研究

在电化学测试中施加交流电,是研究交流干扰对腐蚀行为影响的有效方法,电化学方法可全面的反映交流腐蚀电化学过程。前人研究了单一溶液中交流电对金属腐蚀的影响,但研究多集中于非实际土壤溶液的交流腐蚀。关于我国典型海滨土壤溶液中交流电对管线钢的腐蚀行为影响研究工作非常有限。随着西气东输二线和三线管网的构建,X80 管线钢广泛应用,因此,采用实验方法分析 X80 管线钢在海滨土壤环境中的腐蚀行为具有指导意义。

本章通过电化学测试技术(自腐蚀电位、Tafel 极化测试)对不同交流电流密度下的 X80 钢的腐蚀规律进行研究,并比较了两种电化学测试常见交流干扰施加方法,提出适合本实验的装置图。通过 PowerSuite 等后处理软件对极化曲线进行分析完善,提取腐蚀动力学参数。

2.1 实验材料及溶液

实验材料选取我国武钢卷钢厂生产的 X80 管线钢,钢管生产遵循标准 API.SPEC.5L.PSL2 和 Q/SY•GJX0102-2007。本实验用 X80 钢的主要化学成分(质量分数,%)为 0.09C、1.85Mn、0.42Si、0.005S、0.022P、0.11Nb、0.06V、0.025Ti、0.008N、0.23Pcm 和 Fe 余量。试片尺寸为 10mm×10mm×3mm,背面焊接导线,试样焊接导线面和四个侧面用环氧树脂封装,实际暴露工作面积为 100mm²,封装时保证试片工作表面无气泡和沟槽且封装时焊接点不会脱落。实验前对试片编号,采用 320#~1500#防水砂纸和金相砂纸逐级打磨至镜面,用无水乙醇和去离子水清洗后干燥备用,打磨完好的试片如图 2-1 所示。

室内土壤模拟溶液试验具有参数测量准确方便、实验条件易于控制等优点。本实验土壤模拟溶液为我国典型海滨土壤,用分析纯 NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃ 及去离子水配置模拟溶液组分(质量分数)为: 0.426% Cl⁻, 0.1594% SO₄²⁻, 0.0439% HCO₃⁻的溶液。

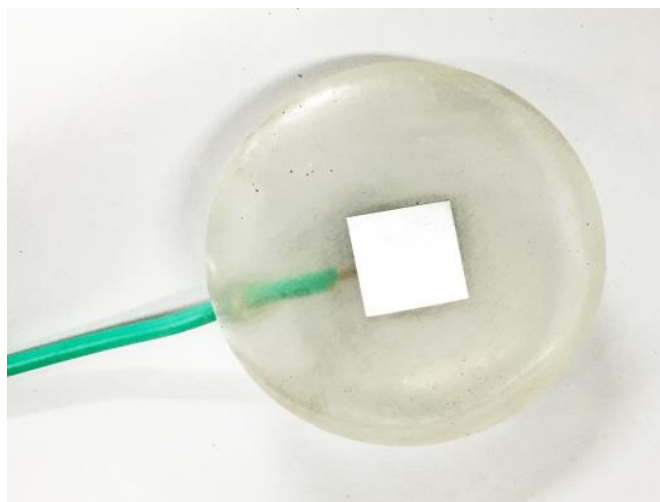


图 2-1 X80 管线钢试片

Fig.2-1 Specimens of X80 pipeline steel

2.2 实验内容与方法

2.2.1 外加交流电常见方法

在电化学测试中施加交流电，是研究交流电腐蚀的有效方法。常见的交流电流外加方法有以下两种。一种是交流回路与直流回路完全独立，如图 2-2 所示。

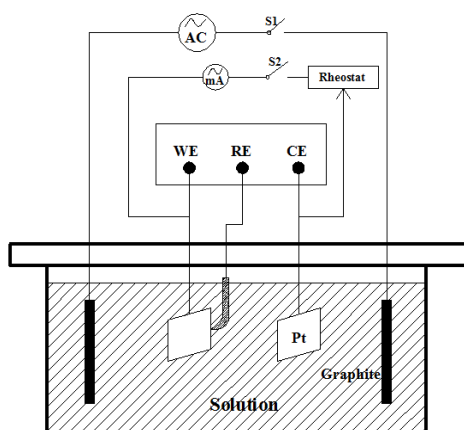


图 2-2 杨燕实验装置图

Fig.2-2 Schematic diagram of Yang Yan

杨燕^[52]通过两个碳棒电极在溶液中形成一定的交流干扰电场，通过耦合的方式在试片上形成感应电流，通过调节串联电阻的阻值来改变流过试片的电流大小，可通过交流毫安表读得。

这种方法与实际工程中的交流干扰一致，但是流过试片的电流易受外界环境的影响，

并且无法定量调整电源的输出。由于土壤溶液存在一定的电阻率，通过碳棒产生的交流电场需达一定值后，才能在试片所在交流电路感应特定电流。为保证实验安全性，外加电场不宜过大，这将减小室内实验研究范围。同时，外加交流电压与调节电阻为非线性关系，增加了调节的难度。

根据以上问题，朱敏^[53]等人设计了另一种交流电流施加方法，如图 2-3 所示。外加交流电通过交流程控电源或者调压器直接施加在工作电极，这减少了杂散电流损失，提高室内实验的研究范围，同时便于滑动变阻器调节指定电流。由于试片同时连接交流电路和直流电路，为防止两电路相互干扰，在交流电路中串联电容起到隔直、滤波的作用，电容规格根据击穿电压、充放电等选取。在直流电路中设置电感防止交流电路的干扰，使得直流电路和交流电路间相互独立。

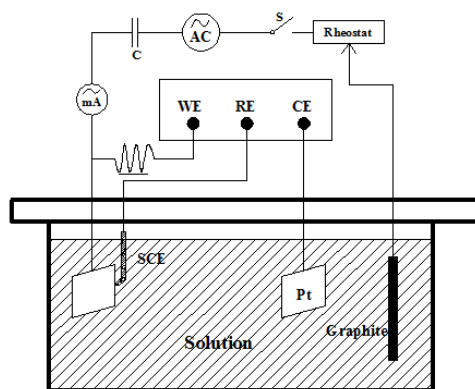


图 2-3 朱敏实验装置图

Fig.2-3 Schematic diagram of Zhu Min

2.2.2 本实验外加交流电装置图

图 2-4 为本实验的电化学测试连接图，其中工作电极为 X80 钢试片，辅助电极为铂片，参比电极为饱和甘汞电极，实验时将参比电极放入鲁金毛细管中降低欧姆电位降对电势测量影响。整个实验装置包括交流干扰和电化学测试两部分。交流干扰部分主要包括 JJ98DD053A 型程控变频电源和石墨电极，它的主要作用是在试片上形成稳定的交流杂散电流；电化学测试部分主要包括电化学工作站 PARATAT2273，它的主要作用是通过三电极系统来测试不同交流电条件下工作电极的极化曲线，分析软件为 PowerSuite。

外加交流电路采用直接施加法，通过滑动变阻器阻值调节交流电路电流大小，可由交流毫安表读得。这增大外加干扰电流的研究范围，操作安全可靠，调节电流值直观方便。交流电路串联瓷片电容，防止直流干扰，选用 104 瓷片电容；直流电路无需设置电

感。针对直流电路部分经反复研究及文献阅读^[54]，本实验所用 PARSTAT 2273 型电化学测试仪器与三电极系统形成较严格的扰动—响应线性（linearity）系统，电位信号的正弦波幅值在千分之几伏，正弦波信号不超过 10mA，本实验研究范围内可保证电化学测试部分的稳定性和准确性。

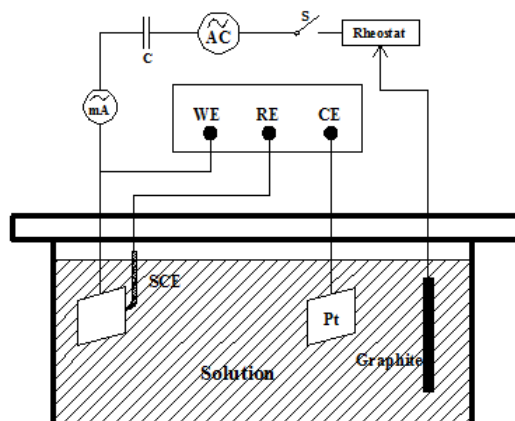


图 2-4 交流腐蚀电化学实验装置图

Fig.2-4 Electrochemical schematic diagram of alternating current corrosion



图 2-5 电化学工作站 PARATAT2273

Fig.2-5 Electrochemical workstation of PARATAT2273



图 2-6 JJ98DD053A 型交流电源

Fig.2-6 AC power source of JJ98DD053A

2.2.3 实验方法

按照图 3-4 连接好相关仪器后，首先对试片的开路电位进行测试，当开路电位达到稳定（300 s 内电位最大变化不超过 3 mV）后再进行 Tafel 极化测试，设置扫描电位范围为 ± 250 mV（vs. 开路电位），扫描速度为 0.0167 mV/s，测试在不同交流电流密度下 X80 钢的极化曲线，以探究不同交流干扰下 X80 钢试片的腐蚀规律。

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 交流电流密度对 X80 钢自腐蚀电位的影响

自腐蚀电位从热力学角度阐述腐蚀可能性，是金属发生腐蚀倾向的热力学衡量指标，自然腐蚀电位越大，腐蚀发生的热力学可能性越大，但是这种腐蚀发生的趋势并不等于腐蚀速率的大小，还需考虑反应发生的途径与阻碍。探究交流电流密度对 X80 钢电化学反应行为影响时，工作电极施加交流电流密度为 0、50、100、150、200、250、300 A/m²，频率为工频 50 Hz，配置的土壤模拟溶液不变。图 2-7 为不同交流电流密度干扰下 X80 钢在土壤模拟溶液中自然腐蚀电位。

表 2-1 X80 在不同交流电流密度干扰下的平均自然腐蚀电位

Tab.2-1 The average natural corrosion potential of X80 steel under different AC densities

交流电流密度 (A/m ²)	0	50	100	150	200	250	300
平均自腐蚀电位 (mA)	-766	-674	-682	-576	-178	-616	-633

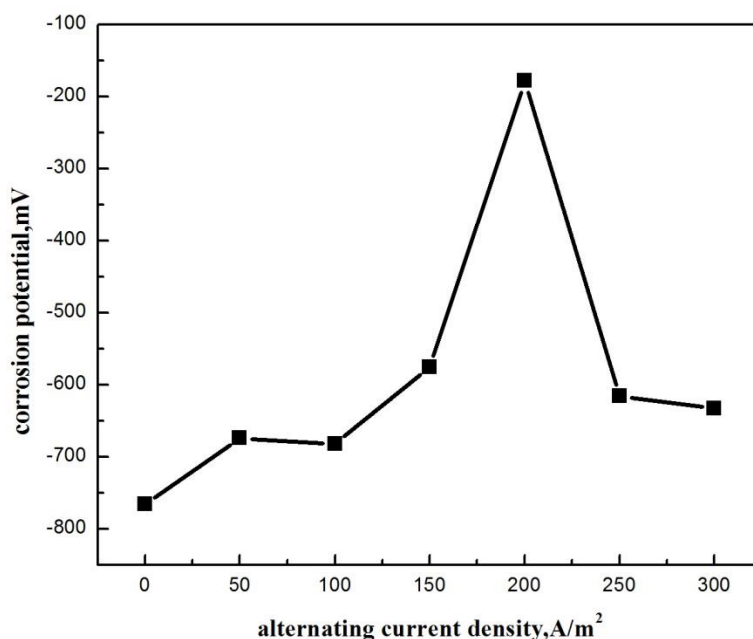


图 2-7 不同交流电流密度干扰下 X80 钢在土壤模拟溶液中自然腐蚀电位

Fig.2-7 Changes of corrosion potential of X80 pipeline steel under various AC densities in simulated soil solution

由图可知,实验研究的交流电干扰范围内,土壤模拟溶液中 X80 钢自腐蚀电位变化分为三个阶段。无交流电干扰时,自腐蚀电位约为-0.77 V_{SCE} 左右;施加交流干扰后,当交流电流密度不大于 100 A/m²,随交流电流密度增加,腐蚀电位正移且变化不大;当交流电流密度为 150 A/m²,极化曲线开始出现两个零电流电位,随着交流电流密度的增大,腐蚀电位正移且变化较大;当交流电流密度为 250 A/m²时,两个零电流电位逐渐消失,变为一个腐蚀电位,并且腐蚀电位负移。

实验研究的交流干扰范围内,X80 钢腐蚀电位随交流干扰在此土壤模拟溶液中的变化规律与在常规单一电解质溶液中的变化规律不同^[52],呈先增大后减小趋势,这是由于腐蚀电位不只受交流干扰强度影响,也与电解质种类有关。Chin^[44]、姜子涛^[55]等研究发

现交流干扰会使硫酸钠、硝酸钠和高氯酸钠溶液中低碳钢腐蚀电位负移,使氯化钠、碳酸钠溶液中低碳钢腐蚀电位正移。本实验的土壤模拟溶液为非单一电解质的海滨盐碱土壤溶液,由于干扰电流密度较低,腐蚀电位变化由电解质种类决定,随干扰强度增加而增大;高电流密度下,交流干扰诱发点蚀的发生,导致腐蚀电位下降^[55]。自然腐蚀电位越大,腐蚀发生的热力学可能性越大,但是这种腐蚀发生的趋势并不等于腐蚀速率的大小,X80 钢在海滨土壤模拟溶液中的实际交流干扰腐蚀速率参见 3.3 节。

2.3.2 不同交流电流密度下 X80 钢极化曲线

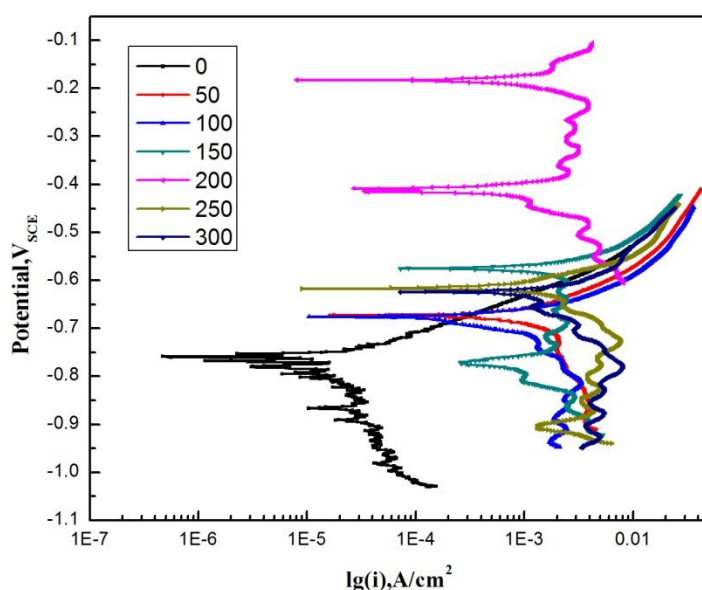


图 2-8 不同交流电流密度干扰下土壤模拟溶液中 X80 钢极化曲线

Fig.2-8 Polarization curves of X80 steel under various AC densities in simulated soil solution

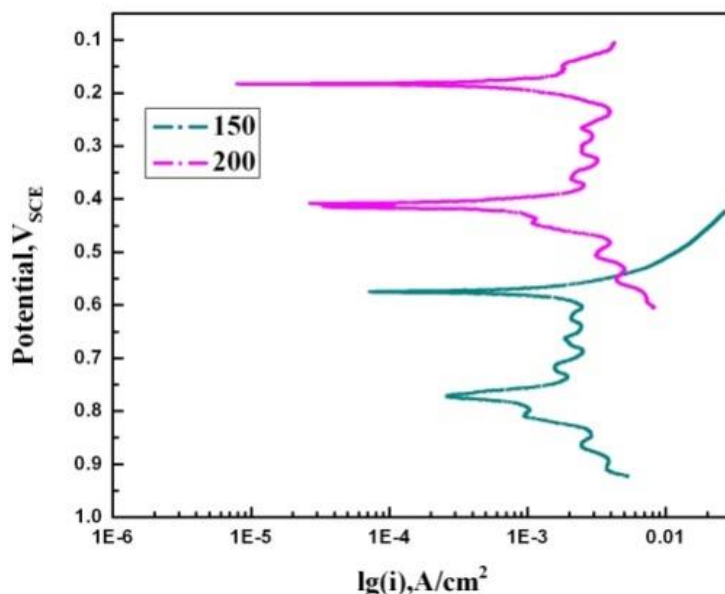

 图 2-9 150、200 A/m² 干扰下土壤模拟溶液中 X80 钢极化曲线

 Fig.2-9 Polarization curves of X80 steel under 150、200 A/m² in simulated soil solution

唐红雁^[56]等人对电极试片的瞬时腐蚀速率以时间为权重进行累加平均，以此研究电化学测试技术所得的平均腐蚀速度，累加的平均计算公式：

$$\bar{I}_{corr} = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} [I_{i+1} \cdot (T_{i+1} - T_i)]}{\sum_{i=0}^{n-1} (T_{i+1} - T_i)} \quad (2-1)$$

式中， $\bar{I}_{corr}$ 为累加平均腐蚀速率， $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ； I_{i+1} 为第(n+1)次电化学测试所得的腐蚀电流密度， $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ； T_i 为第 i 次测量对应的时间，s。

通过研究平均腐蚀速率的电化学测试结果与电极试片实际失重率的关系，最终得出如下换算公式：

$$W_t = 0.57 \times I_{corr} \quad (2-2)$$

W_t 为平均失重量， $\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{a})$ ； I_{corr} 为电化学测试所得腐蚀电流密度， $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，以此对 X80 钢腐蚀速率进行计算。值得注意的是，此公式是根据极化曲线测试结果推导而来，与实际失重率存在一定的偏差，一方面可能是后插参比电极测量法进行电化学测试时，人为扰动对实验结果的影响，另一方面可能与公式拟合过程中采用二参数弱极化曲线拟合有关，除此之外，计算实际失重率时，空白试片的称量误差也会影响实验的准确性。

(1) 腐蚀速率与交流干扰

表 2-2 不同交流电流密度干扰下 X80 钢腐蚀电流密度

Tab.2-2 Corrosion current density of X80 steel under different AC densities

$I(A/m^2)$	0	50	100	150	200	250	300
$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	5.37	34.89	46.44	29.02	29.28	69.86	73.13
$W_t(g/dm^2 \cdot a)$	3.06	19.89	26.47	16.54	16.69	39.82	41.68

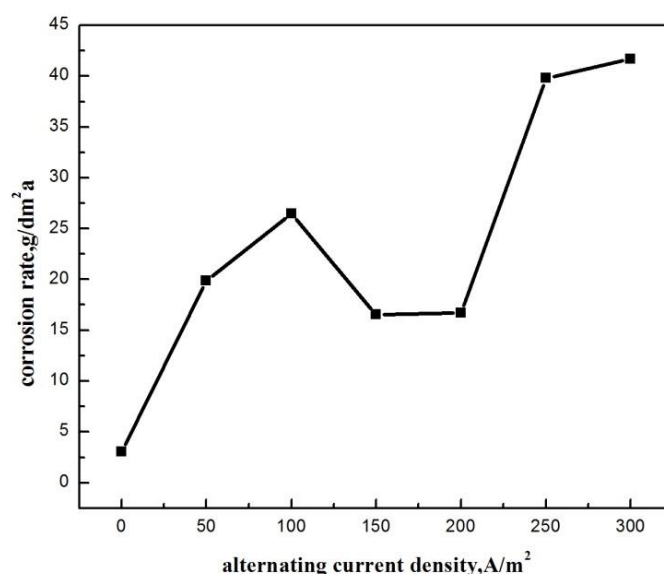


图 2-10 土壤模拟溶液中交流电流密度对 X80 钢腐蚀速率影响

Fig.2-10 Corrosion rates of X80 steel under various AC densities
in simulated soil solution

表 2-2 可以看出外加交流干扰对 X80 钢腐蚀速率影响较大,施加交流干扰为 $50 A/m^2$ 的腐蚀速率是无干扰条件下腐蚀速率的 6.5 倍。随着交流电流密度增加,腐蚀速率加快,这是因为外加交流干扰使得电极/溶液界面的电场强度增强,这加快了带电粒子的运动速度,使得腐蚀反应速率加快。当交流干扰为 150、 $200 A/m^2$ 时,腐蚀速率基本保持不变,结合极化曲线出现两个零电流电位可知,此时腐蚀产物生成速率和溶解速率达平衡,试片失重基本保持不变。当交流干扰继续增大,腐蚀产物在试片表面的生成速率和积聚速率大于扩散速率,腐蚀速率增加明显。

(2) 极化曲线的变化

图 2-8 为不同交流电流密度干扰下土壤模拟溶液中 X80 钢极化曲线。由图可知,极化曲线波动程度与外加干扰强度有关,其波动程度随交流干扰强度增加而增大,交流电对阴极极化的影响程度远远大于阳极极化,且外加交流电大小对极化曲线形状影响较大。在实验模拟海滨土壤溶液下,低交流电流密度 ($\leq 100 \text{ A/m}^2$),随交流电流密度增加,腐蚀电位正移,腐蚀电流密度增大。实验表明,外加交流电增加了管线钢的电化学活性,腐蚀电位只表明反应倾向性,与 *tafel* 系数比值有关。当交流电流密度为 150 A/m^2 ,极化曲线开始出现两个零电流电位,随着交流干扰强度逐渐增大,腐蚀电位正移,腐蚀电流变化不大;当交流电流密度为 250 A/m^2 时,两个零电流电位逐渐消失,变为一个腐蚀电位,并且腐蚀电位负移,腐蚀电流密度增大明显。

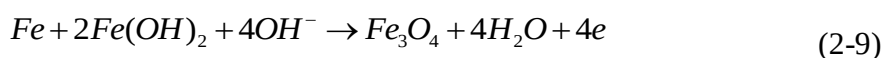
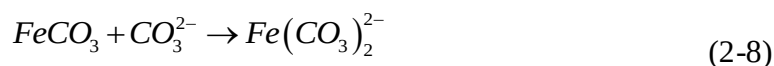
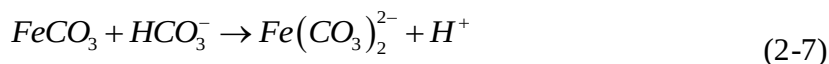
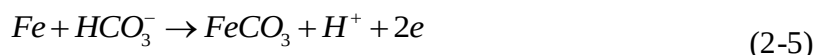
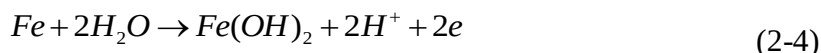
(3) 两个零电流电位

当交流电流密度 150 A/m^2 ,极化曲线出现两个零电流电位,随着交流干扰强度逐渐增大,腐蚀电位正移,腐蚀电流密度基本不变;当交流电流密度为 250 A/m^2 时,两个零电流电位逐渐消失,变为一个腐蚀电位,并且腐蚀电位负移,腐蚀电流密度增大。图 2-9 为交流电流密度为 150 、 200 A/m^2 时极化曲线形状,此时有两个零电流电位,这是因为当交流电流密度较小时对试片产生的腐蚀量较小,腐蚀产物在试片表面的生成速率和积聚速率远小于扩散速率;随着交流电流密度的增大,腐蚀速率增大,试片表面的产物膜处于不断地生成与溶解过程中,因此在测试过程中出现了两个零电流电位;当交流电流密度为 250 A/m^2 时,腐蚀产物在试片表面的生成速率和积聚速率大于扩散速率,在试片表面生成了较为稳定的腐蚀产物膜,诱发点蚀的发生,导致腐蚀电位下降。Fu^[57,58,59]等认为不同电化学反应的生成与溶解导致两个零电流电位出现,但需结合 XPS 进一步分析腐蚀产物。

有学者^[59,60]对出现两个零电流电位时极化反应过程的腐蚀产物进行研究,将此时的极化曲线图用电流峰和电流谷形象的进行描述,认为动极化曲线上的电流谷对应腐蚀产物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 FeCO_3 生成,第二个阳极电流峰为 FeCO_3 的溶解,此时 Fe 溶解也会发生,生成 Fe_3O_4 附着试片表面,对试片起到一定程度的保护。结合第三章浸泡实验结果可知,当交流电流密度为 150 A/m^2 时,此时腐蚀产物开始较难清洗,有黑色产物膜附着于试片表面,需用毛刷轻轻刷洗,并适当延长缓蚀剂清洗时间。

(1) 阳极反应过程

阳极反应过程包括 Fe 溶解、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 FeCO_3 生成和溶解、 Fe_3O_4 生成,如下:



(2) 阴极反应过程

阴极反应过程主要为氧还原反应，如下：



2.4 本章结论

(1) 总结前人外加交流干扰的常见方法，提出适合本实验的外加电流直接施加法，直接将试片作为交流电源的一极来准确控制流过试片的电流。这增大外加干扰电流的研究范围，操作安全可靠，调节电流值直观方便。交流电路串联瓷片电容，防止直流干扰，增强电化学测试部分的稳定性和准确性。

(2) 无交流电干扰时，自腐蚀电位约为-0.77 V_{SCE} 左右。实验研究的交流电干扰范围下，土壤模拟溶液中 X80 钢自腐蚀电位变化分为三个阶段，且与在常规单一电解质溶液中的变化规律不同，呈先增大后减小趋势，这是由于腐蚀电位不只受交流干扰强度影响，也与电解质种类有关。

(3) 外加交流干扰对 X80 钢腐蚀速率影响较大，随着交流干扰强度逐渐增加，腐蚀速率加快，这是因为外加交流干扰使得电极/溶液界面的电场强度增强，这加快了带电粒子的运动速度，使得腐蚀反应速率加快。

(4) 本实验条件下，当交流电流密度为 150、200 A/m²，极化曲线出现两个零电流电位，随着交流干扰强度逐渐增大，腐蚀电位正移，腐蚀电流密度基本不变；当交流电流密度为 250 A/m² 时，两个零电流电位逐渐消失，变为一个腐蚀电位，并且腐蚀电位负移，腐蚀电流密度增大。这与腐蚀产物在试片表面的生成速率和积聚速率相对于扩散速

率的大小有关，当产物膜的生成与溶解达平衡时，出现两个零电流电位。

第三章 交流电对 X80 钢腐蚀形态影响研究

前人研究金属管道腐蚀时,多将失重、腐蚀速率、管地电位、腐蚀电流密度、浓度等作为腐蚀程度的度量。除了以上宏观度量方式外,还可以从腐蚀图像等微观角度研究腐蚀规律、判断腐蚀类型。本章通过电子显微镜采集不同干扰条件下腐蚀图像,从微观角度研究 X80 钢交流干扰腐蚀问题。交流电干扰时交流干扰强度、频率对金属腐蚀形态影响较大,当电流密度较小时,腐蚀以全面腐蚀为主,随着交流电流密度逐渐增加,诱发点蚀的发生;交流干扰频率增加会提高腐蚀均匀性。此外,Cl⁻浓度在西气东输二线土壤腐蚀中为主要影响因素。综上,本章主要研究不同交流电流密度、频率、Cl⁻浓度条件下的 X80 钢腐蚀形态特征。

3.1 实验材料及溶液

实验材料和实验基本溶液与电化学实验相同,具体可参见第二章内容。

3.2 实验内容与方法

3.2.1 实验目的

确定交流干扰对 X80 钢腐蚀形貌和腐蚀速率的影响。通过改变交流电流大小,对比分析无交流干扰和交流干扰不断增强条件下腐蚀图像的腐蚀类型、蚀坑几何形状、坑直径、坑深度等相关信息,从而得出 X80 钢腐蚀形貌受交流电流密度影响的规律;并结合浸泡的失重数据、最大蚀坑深度和电化学相关参数三方面进行分析,得出不同交流电流密度下 X80 钢腐蚀速率变化规律。

确定交流干扰频率对 X80 钢腐蚀形貌和腐蚀速率的影响。通过改变交流干扰频率,对比分析工频及频率不断增加条件下腐蚀图像的腐蚀类型、蚀坑几何特征、坑直径、坑深度等相关信息,从而得出 X80 钢腐蚀形貌受交流干扰频率影响的规律;并结合浸泡的失重数据,得出不同交流干扰频率下 X80 钢腐蚀速率变化规律。

确定氯离子浓度在交流干扰下对 X80 钢腐蚀形貌和腐蚀速率的影响。通过改变土壤溶液中氯离子浓度,对比分析海滨土壤中氯离子变化条件下腐蚀图像的腐蚀类型、蚀坑几何形状、坑直径、坑深等信息,从而得出交流干扰下 X80 钢腐蚀形貌受氯离子浓度影响规律;并结合浸泡失重数据,得出不同氯离子浓度下交流干扰环境中 X80 钢腐蚀速率变化规律。

对比以上实验结论，归纳总结海滨土壤模拟溶液中不同电流密度、频率、氯离子浓度对 X80 钢腐蚀行为的影响。

3.2.2 实验内容与方法

浸泡实验装置连接如图 3-1 所示，仍采用交流电直接施加法，准确控制交流电流密度，通过滑动变阻器调节电路中的电流，浸泡时间 72 h。连接实验装置图时，注意将试片工作表面和 Pt 片正对且浸入水面相同高度。实验结束后，在常温下（20~25° C）用按标准配置的盐酸缓蚀剂清洗试片 10 min。当外加干扰较大，致使试片表面腐蚀产物致密难以清洗时，可适当延长清洗时间，同时用去离子水+软毛刷辅助清洗，干燥后观察试片表面腐蚀特征。为排除缓蚀剂对失重影响，设置空白对照。通过 Zeiss 体式显微镜对交流干扰后的 X80 试片进行腐蚀形貌采集，同时通过 Zeiss 共聚焦测量显微镜获取坑深信息。

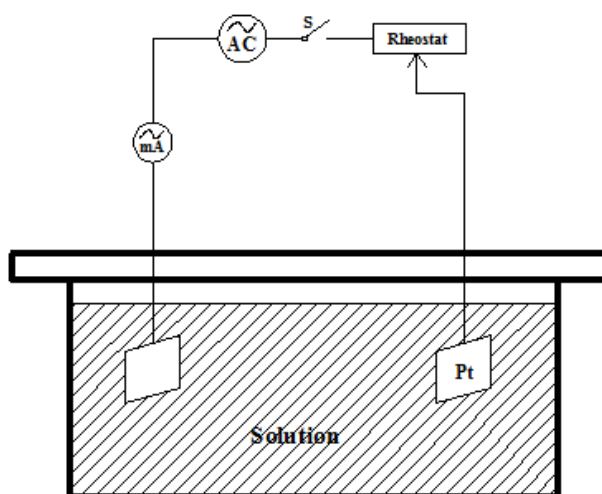


图 3-1 浸泡实验装置图

Fig.3-1 Schematic diagram of immersion test

3.2.3 显微镜使用

Zeiss 共聚焦测量显微镜如图 3-2 所示，使用显微镜观测试片应注意以下两方面调节工作：试片平整性调节和显微镜调节。为保证试片在载物台观测的平整性，需先将试片平整固定于载玻片上，再将载玻片和试片平移至显微镜观测区。在观测和摄影前，首先对显微镜进行调节，调节包括柯勒照明、荧光中心调节、相差环调节等，其中后两项已经安装调节好，一般无需再调节。柯勒调节是为了保证聚光镜上下位置的准确性，使得光路无偏移在视野中心，且视场光栏处于最佳。调节好柯勒照明后对试片进行观察和拍

摄，此时传输设备两端的倍数应确保一致，拍摄时注意白平衡设置和校正。

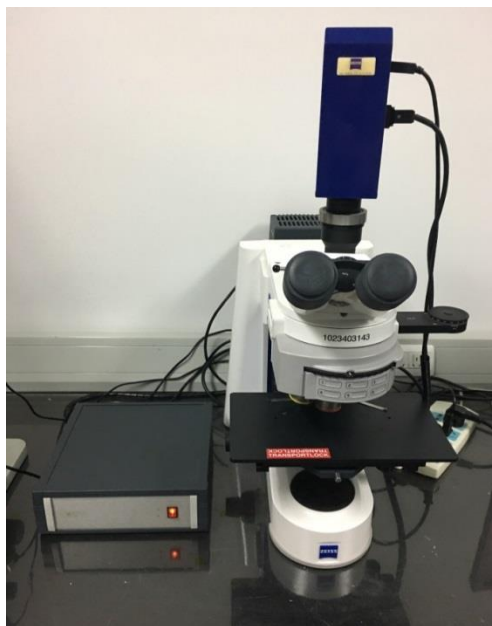


图 3-2 Zeiss 共聚焦显微镜

Fig.3-2 Zeiss 3D microscope

图 3-3 为体式显微镜，可获取腐蚀试片平面腐蚀形貌图。观察及拍摄时除需保证试片平整及对焦良好，还应注意使用时间。由于荧光光源汞灯使用寿命较短，为保证设备使用寿命及使用安全，最长使用时间应小于 30 分钟。



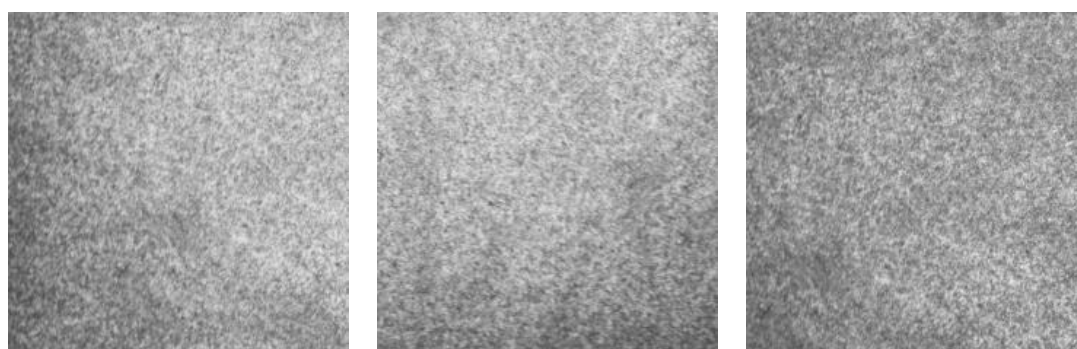
图 3-3 体式显微镜

Fig.3-3 Zeiss 3D microscope

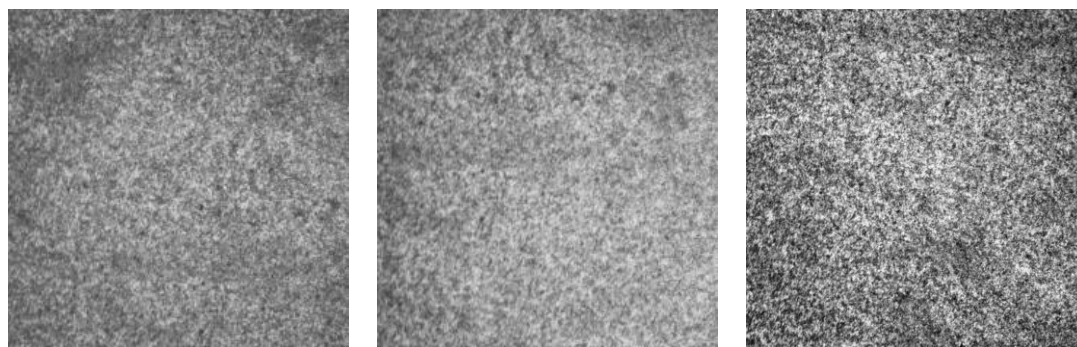
3.3 交流电流密度对 X80 钢腐蚀形态影响

3.3.1 交流电流密度对浸泡反应过程、表面腐蚀形貌的影响

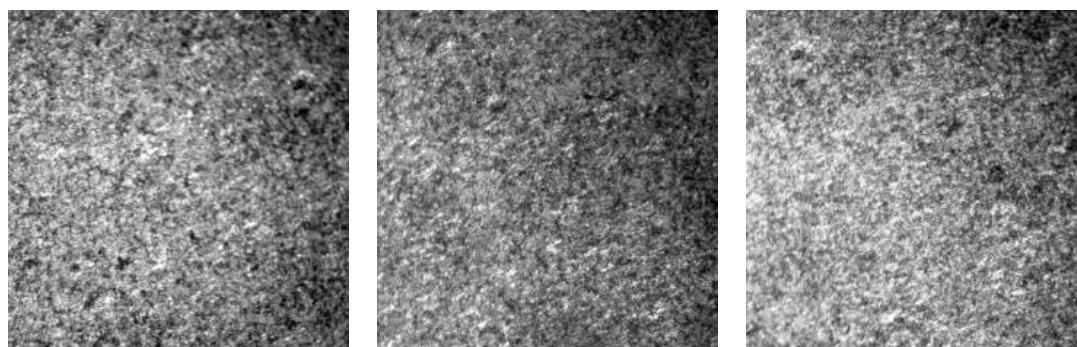
根据欧盟标准对交流干扰腐蚀程度划分, 交流干扰电流密度小于 30A/m^2 不发生交流腐蚀, 当交流干扰电流密度大于 100A/m^2 发生交流腐蚀可能性大, 各标准划分略有差异。本节主要研究无交流干扰和交流干扰为 30、50、100、150、200、400、600、800 A/m^2 时, X80 钢腐蚀形貌变化及试样失重。交流电流频率为工频 50 Hz, 配置的土壤模拟溶液与第三章溶液配置相同, 通过 Zeiss 共聚焦显微镜和体式显微镜观察, 采集得到海滨土壤模拟溶液中 X80 钢受干扰 72 h 后腐蚀形貌如图 3-4 所示。



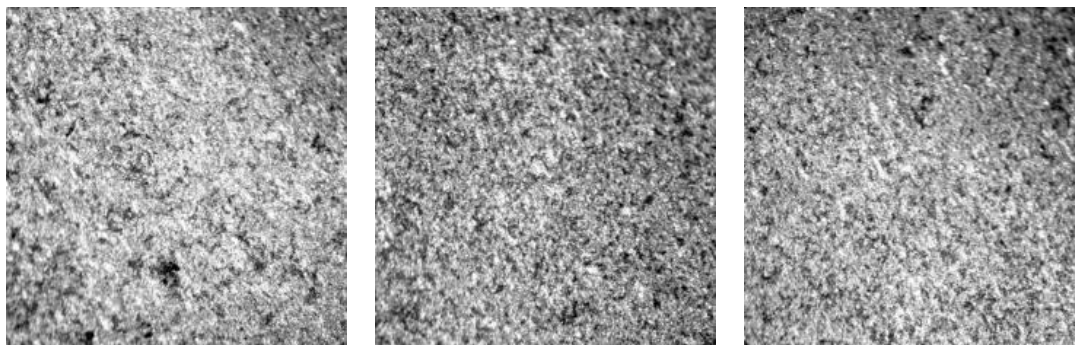
(a)



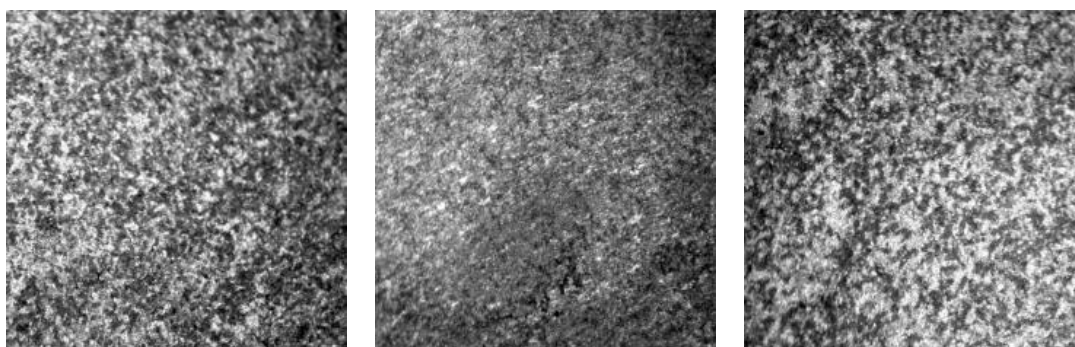
(b)



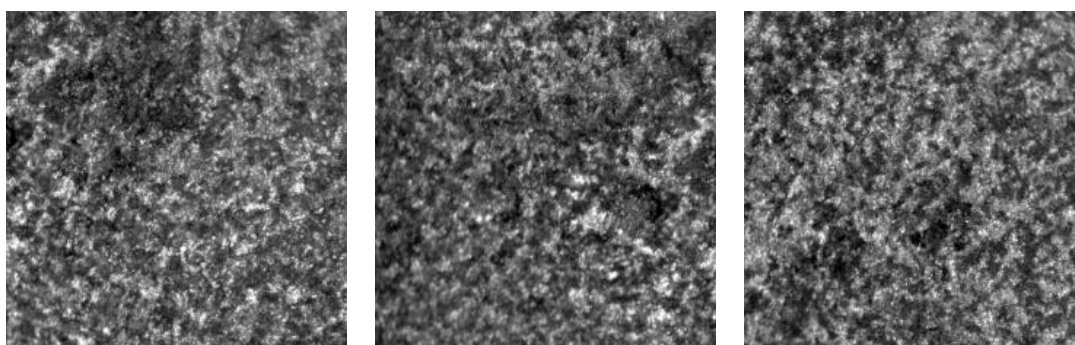
(c)



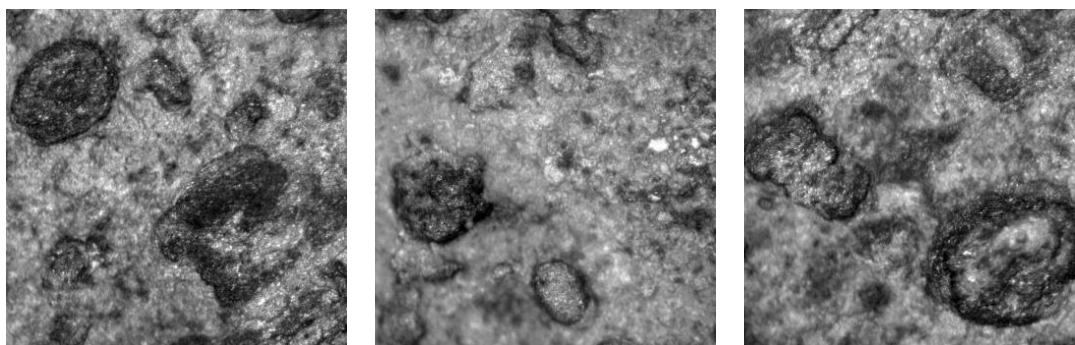
(d)



(e)



(f)



(g)

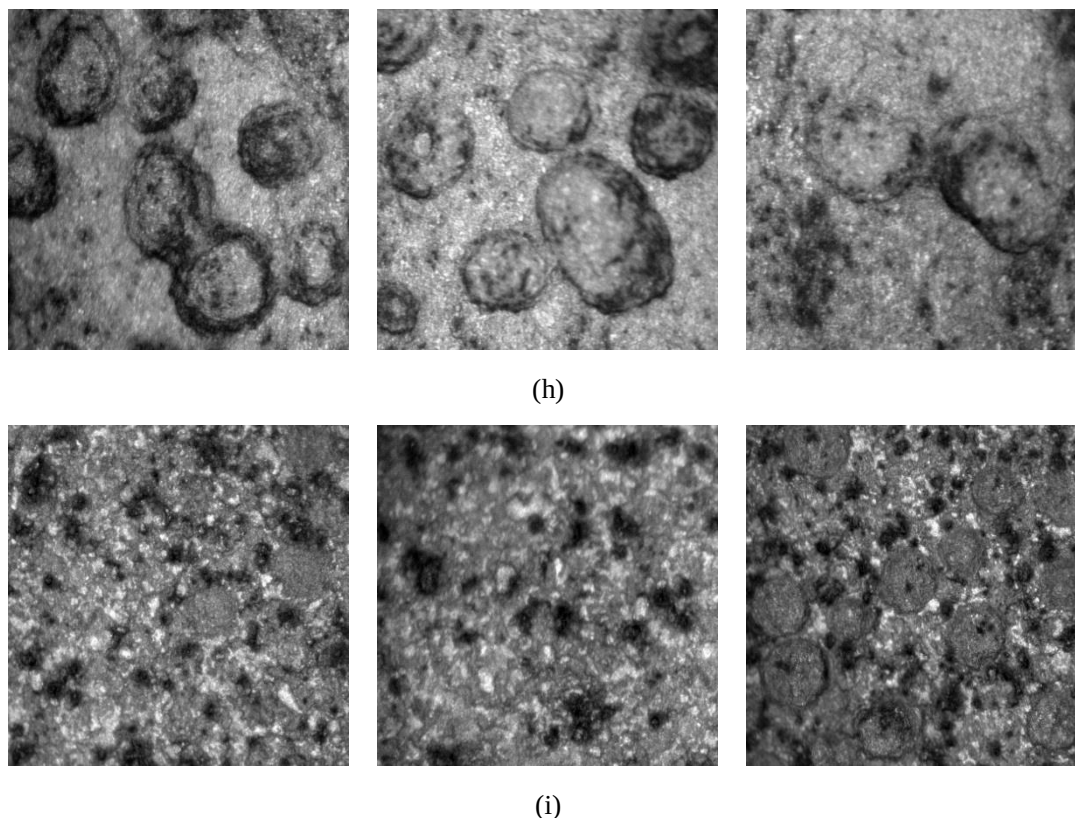


图 3-4 不同交流电流密度干扰下 X80 钢在土壤模拟溶液中的腐蚀图像

Fig.3-4 Corrosion images of X80 steel at various AC densities in soil simulated solution after 3 days-immersion test

(a) 0 A/m²; (b) 30 A/m²; (c) 50 A/m²; (d) 100 A/m²; (e) 150 A/m²;
(f) 200 A/m²; (g) 400 A/m²; (h) 600 A/m²; (i) 800 A/m²;

在不同交流干扰强度作用下 X80 管线钢试片在土壤模拟溶液中浸泡 72 h, 当交流干扰较小时, 工作试片四周开始有黑色腐蚀产物生成, 随着交流腐蚀的进行试片表面逐渐变黑至全部工作表面, 外层附有疏松的颗粒状红褐色生成物, 本实验研究浸泡时间内溶液颜色基本无变化; 交流干扰强度增大, 试片表面瞬间全部变黑, 铂片处附着黑色腐蚀产物, 这是由于交流腐蚀电流方向不断改变所致; 1 h 后, 试片周围溶液逐渐变为浅黄绿色, 试片表面生成一层黑色腐蚀产物薄膜, 黑色薄膜表面有红褐色产物; 随着时间推移, 产物层增厚, 试片表面完全被红褐色产物层覆盖, 容器底部有红褐色沉淀。Zhijian Tang^[61]等人研究了不同环境下管线钢腐蚀产物模型特点, 发现腐蚀产物有明显的分层特点, 通过以上观测结果可知, X80 钢试样表面腐蚀产物也有分层趋势, 紧附试样表面的腐蚀产物呈黑色, 外层腐蚀产物以颗粒状红褐色为主, 两层中间无明显分界, 可能为 Fe²⁺、Fe³⁺的各种混合腐蚀产物, 由于课题组实验条件限制, 试样表面具体腐蚀产物类

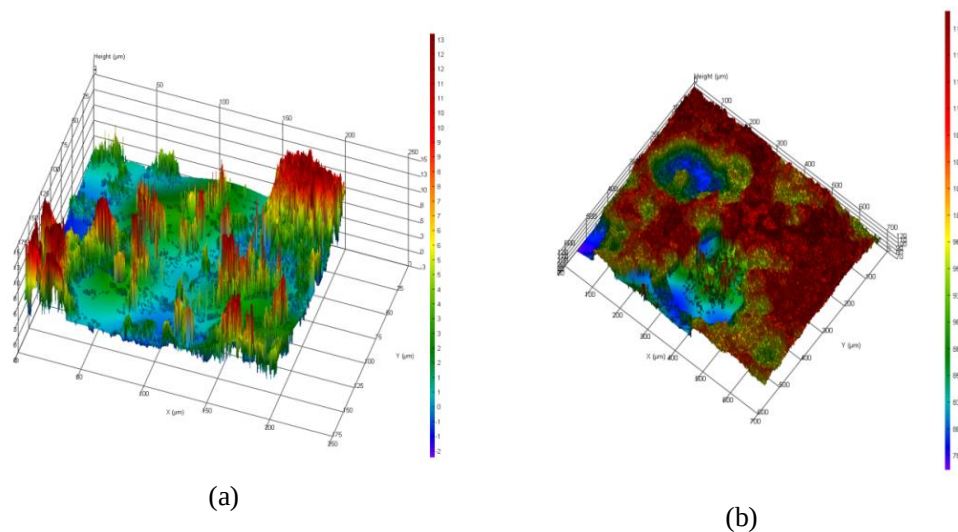
型需结合 XPS 进一步分析。

浸泡结束后在清洗试片表面的腐蚀产物时发现,当交流电流密度大于 100 A/m^2 时,在试片工作表面形成了一层难以清洗的黑色腐蚀产物,通过软毛刷轻轻刷去腐蚀产物。无交流干扰时,浸泡相同时间的 X80 钢试片腐蚀较轻,以全面腐蚀为主,无明显可测蚀坑。当交流电流密度小于 100 A/m^2 时,试片腐蚀以均匀腐蚀为主且表面较平滑,随着交流电流密度逐渐增大,试片表面开始变得凹凸不平,腐蚀形态由均匀腐蚀逐渐向点蚀转变,当交流电流密度为 150 A/m^2 时出现了明显可测的局部腐蚀坑点,这与电化学测试结果是一致的。交流干扰增强使得局部腐蚀更加明显,蚀坑直径和深度增加。

孔蚀隐蔽性强、危害性大,一旦出现应给予足够的重视。研究表明^[19,20],交流干扰频率高、周期短,高强度干扰的交变磁场增加了化学反应速率。由于反应介质和钢材具有不均匀性,管道表面凹凸不平,加之腐蚀产物在管道表面生成堆积,使得管道各点处场强相差较大,易引起某些部位发生点蚀。强电场诱导理论很好的解释了腐蚀形貌的转变,即从热力学角度对腐蚀发生的机理进行阐述。交流干扰强度较大时诱发点蚀可能性增加,管道运行安全性降低。

3.3.2 交流电流密度对蚀坑深度、直径、分布的影响

为进一步研究交流腐蚀对试片腐蚀形貌的影响,用 Zeiss 共聚焦显微镜观察不同干扰强度下蚀坑信息,图 3-5 给出了不同交流电流密度干扰下 X80 管线钢在土壤模拟溶液中的 3D 腐蚀图像,图像为不同干扰下试片浸泡 72 h 后的最大蚀坑深度形貌。3D 形貌图可通过颜色区分试片表面起伏高低状态,颜色越蓝距试片基体表面深度越大,通过坑深颜色梯度变化识别蚀坑深度变化、几何形状及总体的形貌起伏。



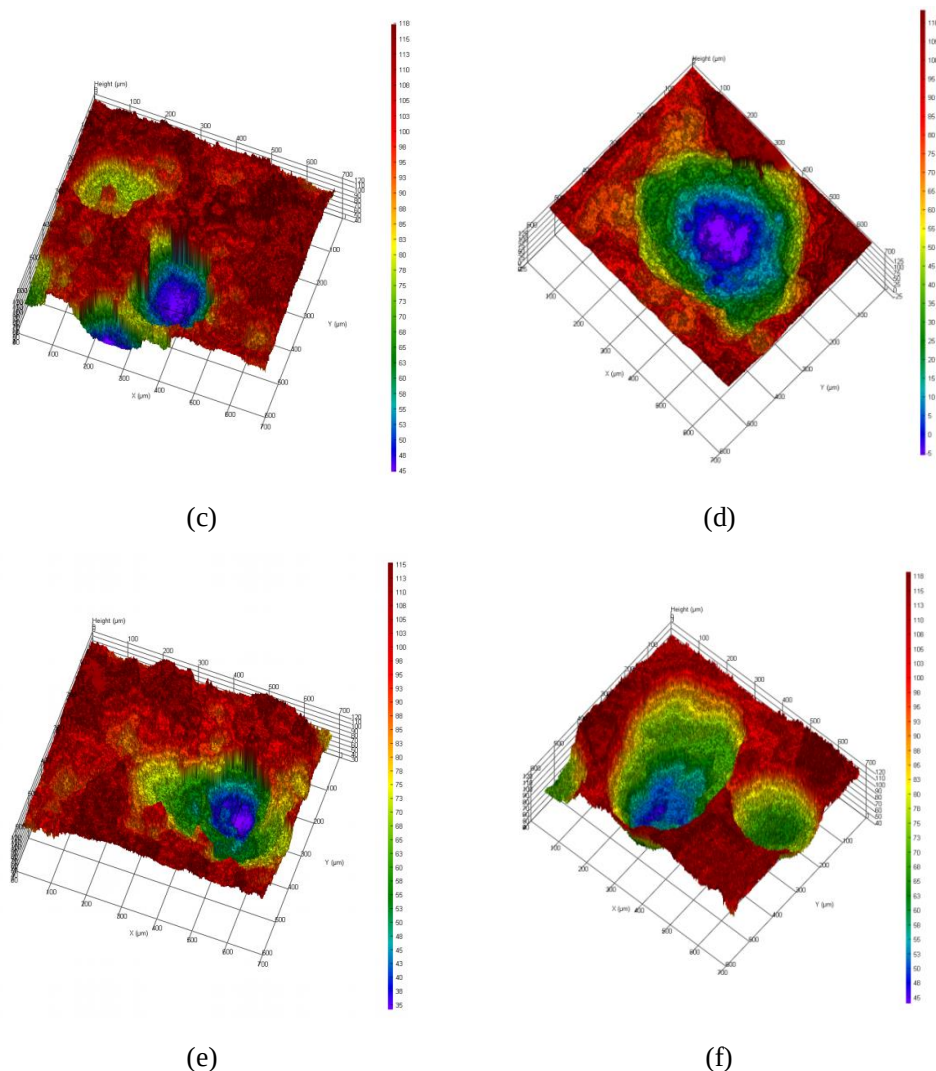


图 3-5 不同交流电流密度干扰下 X80 钢在土壤模拟溶液中的 3D 腐蚀图像

Fig.3-5 3D-images of X80 steel at various AC densities in soil simulated solution

(a) 100A/m^2 ; (b) 150A/m^2 ; (c) 200A/m^2 ; (d) 400A/m^2 ;

(e) 600A/m^2 ; (f) 800A/m^2 ;

X80 钢在交流电流密度为 $50\text{--}100\text{ A/m}^2$ 下干扰 72 h 后, 试片发生全面腐蚀, 大部分区域试片高度降低, 干扰强度为 100 A/m^2 时, 试片表面粗糙程度明显大于干扰强度为 50 A/m^2 , 实验测得最大蚀孔深度 $10.7576\text{ }\mu\text{m}$, 即实验条件下 X80 钢腐蚀速率为 1.3088 mm/a 。随着外界交流干扰强度增加, 试片由全面腐蚀向局部腐蚀发展, 蚀坑呈不规则圆形, 试片表面整体凹凸不平, 最大蚀坑深度加深, 最大蚀坑直径可能因合并了周围的小蚀坑而增加, 也可能只向深度方向发展使得直径变化不大。 400 A/m^2 干扰强度下 X80 钢 72h 后最大蚀孔深度为 $119.1760\text{ }\mu\text{m}$, 蚀孔直径约为 $450\text{ }\mu\text{m}$, 蚀孔径深比大于 1, 说明此阶段坑深腐蚀速率快于直径腐蚀速率。当交流干扰强度增加至 800 A/m^2 , 此时最大

蚀坑深度及其蚀坑直径小于交流干扰强度为 400 A/m^2 时的测量值, 蚀孔径深比仍大于 1。这表明, 试片的腐蚀程度不只受到交流干扰强度的影响, 土壤模拟溶液中的其它变量对试片腐蚀程度也有影响, 当交流干扰电流密度较小时, 土壤溶液含氧量相对充足, 此时腐蚀速率主要受交流干扰强度影响; 随着交流干扰强度增加, 腐蚀加快, 耗氧量增加使得溶液中含氧量降低, X80 钢的腐蚀速率随之降低。综上可知, 判断交流干扰强度对 X80 钢局部腐蚀速率的影响, 需综合考虑交流干扰强度和土壤含氧量。

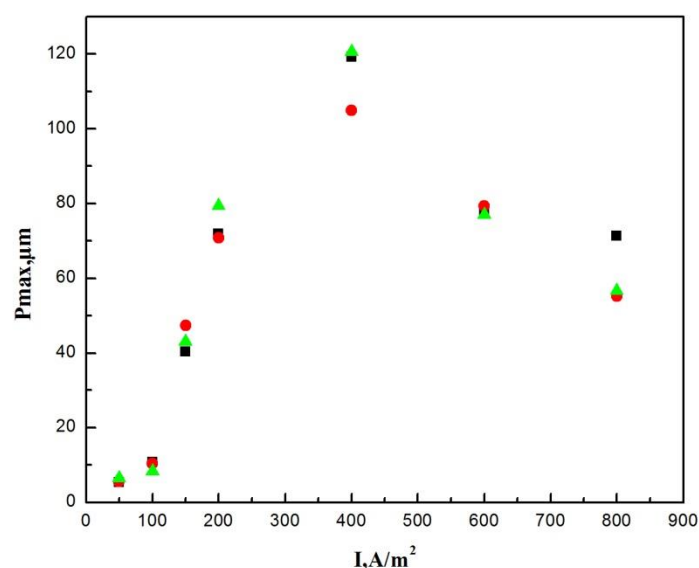


图 3-6 最大蚀坑深度与交流电流密度关系图

Fig.3-6 The relationship between max depth of corrosion pits and AC densities

图 3-6 直观的阐述交流电流密度与最大蚀坑深度 $P_{\max}$ 的关系, 最大蚀坑深度随着交流电流密度先增加后降低, 且前期增加缓慢后显著。当交流电流密度小于 100 A/m^2 时, 最大蚀坑深度较小, 且随干扰强度的增加最大蚀坑深度增加缓慢, 这是由于此时试片为全面腐蚀, 试片受干扰影响小, 这与 3D 形貌的观测结果一致。当交流干扰电流密度为 150 A/m^2 时, 最大蚀坑深度迅速增加, 这与试片腐蚀形态的转变有关, 试片腐蚀后表面凹凸不平, 交流电场在试片表面场强不均匀, 随着交流干扰强度增加场强差异性诱导试片局部腐蚀加快, 形成蚀孔。而当交流电流密度为 600 A/m^2 时, X80 钢最大蚀坑深度减小, 即局部最大腐蚀速率减小。L.Y.Xu^[47]等认为, 这与碳钢表面致密的腐蚀产物有关, 此外, 研究发现只有少部分的交流电流参与腐蚀溶解。

不同交流电流密度干扰下 X80 钢腐蚀平面梯度如图 3-7 所示, 图中横纵坐标的单位

均为 μm ，颜色变化代表试片腐蚀深度梯度改变，二维平面梯度图可更直观表明蚀坑直径。

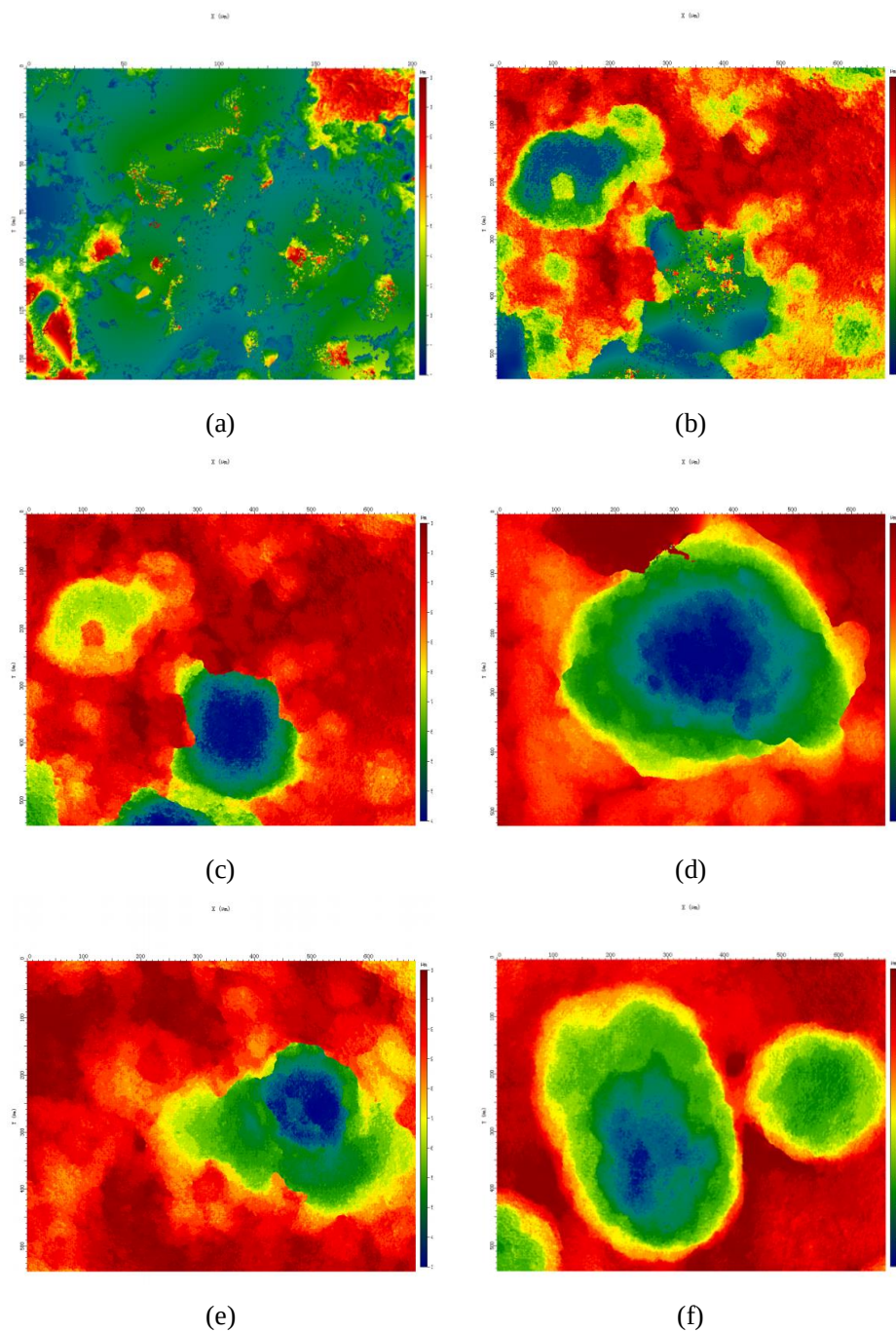


图 3-7 不同交流电流密度干扰下 X80 钢在土壤模拟溶液中的平面梯度图

Fig.3-7 Step height images of X80 steel at various AC densities in soil simulated solution

(a) 100A/m^2 ; (b) 150A/m^2 ; (c) 200A/m^2 ; (d) 400A/m^2 ;

(e) 600A/m^2 ; (f) 800A/m^2 ;

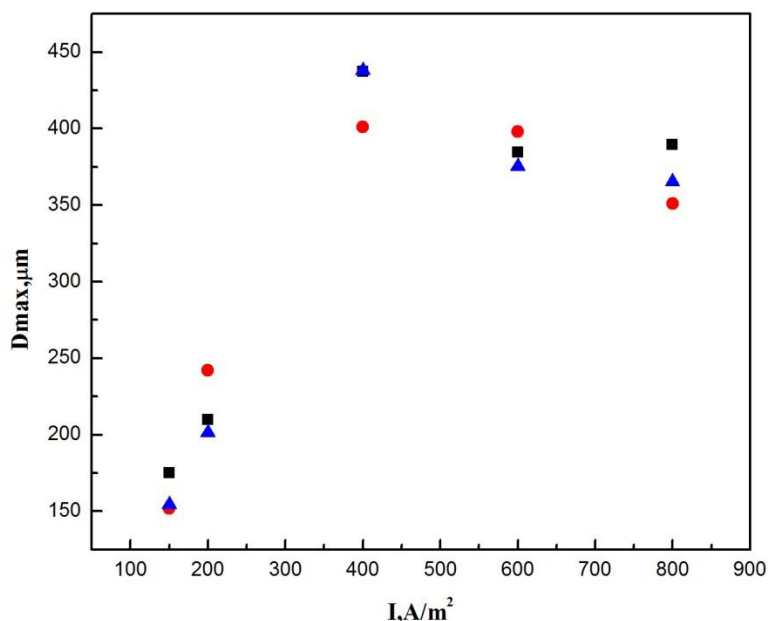


图 3-8 蚀坑直径与交流电流密度关系图

Fig.3-8 The relationship between diameter of corrosion pits and AC densities

由于低电流密度干扰条件下 ($<100 \text{ A/m}^2$), 蚀坑深度较小且为均匀腐蚀, 不易区分蚀坑直径。随着交流干扰增强, 最大蚀坑深度对应的蚀坑直径增大, 通过 Zeiss 共聚焦显微镜测量蚀坑边缘距离, 这里经计算将其转化为圆的等效直径, 蚀坑直径与交流电流密度关系如图 3-8 所示。蚀坑等效直径随交流干扰增强呈先增大后减小趋势, 这与最大蚀坑深度的变化规律相同。交流干扰为 200 A/m^2 时, 最大蚀坑深度对应的平均蚀坑直径为 $217.7738 \text{ } \mu\text{m}$, 最大蚀坑深度为 $71.9114 \text{ } \mu\text{m}$, 蚀孔径深比远大于 1, 表明 X80 钢在土壤中腐蚀 72 h 蚀坑的径向腐蚀速率大于纵向腐蚀速率。受土壤含氧量影响, 交流电流密度为 800 A/m^2 , 蚀坑最大坑深和直径都小于 400 A/m^2 时对应数值。

3.3.3 交流电流密度对腐蚀速率的影响

浸泡实验结束后去除试样表面腐蚀产物, 酒精脱水后干燥 24 h, 称重。为减小缓蚀剂对试片本身材质影响, 设置空白对照试片, 在缓蚀剂中处理相同时间, 测量失重情况。试片的平均腐蚀速率 v 为:

$$v = \frac{m_0 - m_1 - m_2}{St} \quad (3-1)$$

式中, v 为试片平均腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$; m_0 为实验试样的初始质量, g ; m_1 为实

验后试样的质量, g; m_2 为相同材料、相同尺寸的实验试样在缓蚀剂除去腐蚀产物的质量损失, g; S 为试样暴露面积, m^2 ; t 为浸泡实验时间, h。

由于交流干扰强度增加易引发点蚀的发生, 且点蚀隐蔽性强, 常使管壁穿孔导致突发事故。所以, 随着交流干扰强度增加, 应更关注金属腐蚀深度, 浸泡法计算得出 X80 平均腐蚀深度:

$$h_1 = 8.76 \frac{v}{\rho} \quad (3-2)$$

式中, h_1 为平均腐蚀深度, mm/a; ρ 为金属材料密度, g/cm^3 ; v 为试片平均腐蚀速率, $g/(m^2 \cdot h)$ 。

表 3-1 浸泡实验数据

Tab.3-1 The data of immersion test

交流电流密度 (A/m^2)	$m_0(g)$	$m_1(g)$	$m_2(g)$	$\Delta m(g)$	$v(g/m^2 \cdot h)$	$h_1(mm/a)$
0	12.2969	12.2955	0.0009	0.0005	6.9444×10^{-2}	0.078
50	11.8904	11.8880	0.0009	0.0015	2.0833×10^{-1}	0.233
100	10.4347	10.4308	0.0009	0.0030	4.1667×10^{-1}	0.466
150	12.0652	12.0608	0.0009	0.0035	4.8611×10^{-1}	0.543
200	11.1318	11.1271	0.0009	0.0038	5.2778×10^{-1}	0.590
400	12.3296	12.3238	0.0009	0.0049	6.8056×10^{-1}	0.760
600	15.3096	15.3033	0.0009	0.0054	7.5000×10^{-1}	0.838
800	10.7243	10.7175	0.0009	0.0059	8.1944×10^{-1}	0.916

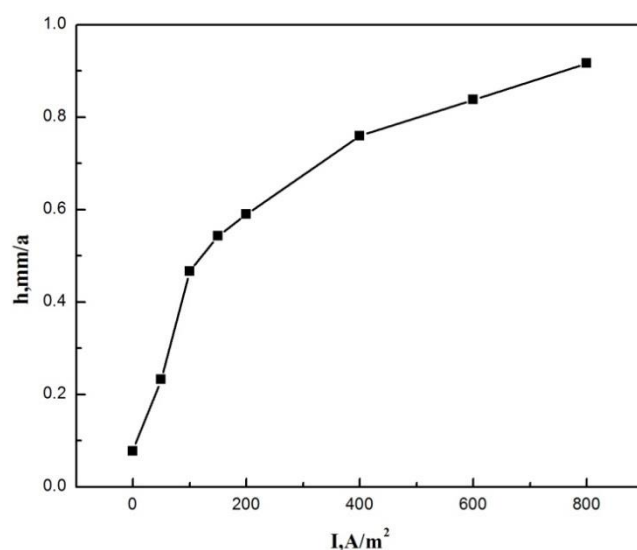


图 3-9 浸泡法平均腐蚀速率和交流电流密度关系图

**Fig.3-9 The relationship between average corrosion rate and AC densities
in immersion test**

由失重法计算得到金属腐蚀深度为平均腐蚀深度，自然腐蚀条件下，X80 钢腐蚀速率为 $6.9444 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \text{ h}$ 腐蚀速率较小，当电流密度为 100 A/m^2 时，X80 钢腐蚀速率约为不受交流干扰试片腐蚀速率的 6.0 倍。而当交流电流密度为 800 A/m^2 时，试样腐蚀速率高达 0.916 mm/a ，是未加交流干扰试片腐蚀速率的 12 倍多，因此交流干扰加速试片腐蚀速率不容忽视。由图 3-9 可知，X80 管线钢的平均腐蚀速率不会随交流干扰增强无限制增长，且当交变电流密度大于 100 A/m^2 时，平均腐蚀速率增长趋势减缓。这可能是因为较高电流密度下形成的致密钝化膜对大部分金属基体有一定的保护作用，避免了金属表面的整体塌陷，从而降低了平均腐蚀速率；并且结合土壤模拟溶液氧含量对腐蚀速率的影响，可知腐蚀不会无限制增长；钝化膜脆性较高，且溶液中存在一定浓度的 Cl^- ，因此在裂缝处极易形成点蚀并且随着阴阳极极化交替进行，腐蚀过程主要作用在裂缝间的蚀坑处，并不断加大坑深，导致腐蚀类型从全面腐蚀向局部腐蚀转变，这也会降低腐蚀速率。

由于全面腐蚀发生在整个金属表面且表面腐蚀程度相当，因此可以对发生全面腐蚀的金属构件进行较为准确的寿命预测；而局部腐蚀则不同，主要集中在金属表面的局部区域，因此局部腐蚀发生时，不能单独采用平均腐蚀速率来评价腐蚀程度，应该结合最大蚀坑深度和具体的腐蚀形态更加全面地分析不同交流电流密度对 X80 钢试样的危害

程度。引入点蚀系数对金属腐蚀最严重情况进行描述，即蚀孔的最大深度和金属平均腐蚀深度的比值，如图 3-10 所示。

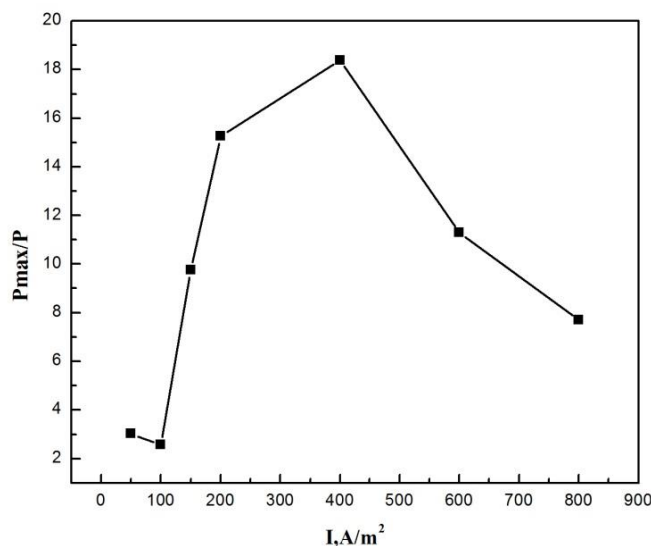


图 3-10 点蚀系数和交流电流密度关系图

Fig.3-10 The relationship between pitting factors and AC densities

通过点蚀系数和交流电流密度关系图可知，外加交流干扰的 X80 管线钢点蚀系数都大于 1，且电流密度大于 $100 A/m^2$ 时，随着交流干扰强度增大，点蚀系数增大明显，当交流干扰强度为 $400 A/m^2$ 时，点蚀系数约为 18.38。结合形貌观察，此时交流干扰诱发点蚀可能性增强，不能仅通过失重得出的平均腐蚀速率评价管线钢的腐蚀程度，结合局部腐蚀速率评价管线钢腐蚀程度安全性更高。图 3-11 为实验研究干扰范围内，土壤模拟溶液中交流电对 X80 钢平均腐蚀速率和最大腐蚀速率的影响。

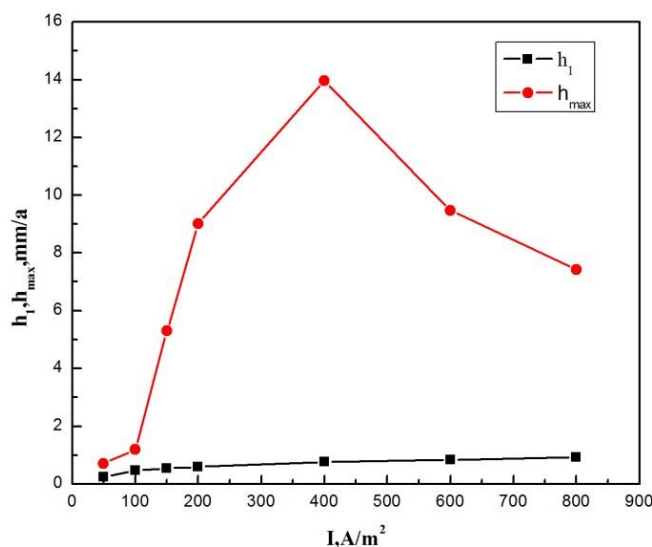


图 3-11 土壤模拟溶液中交流电对 X80 钢腐蚀速率的影响

Fig.3-11 Corrosion rate of X80 steel at various AC current densities in simulated soil solution

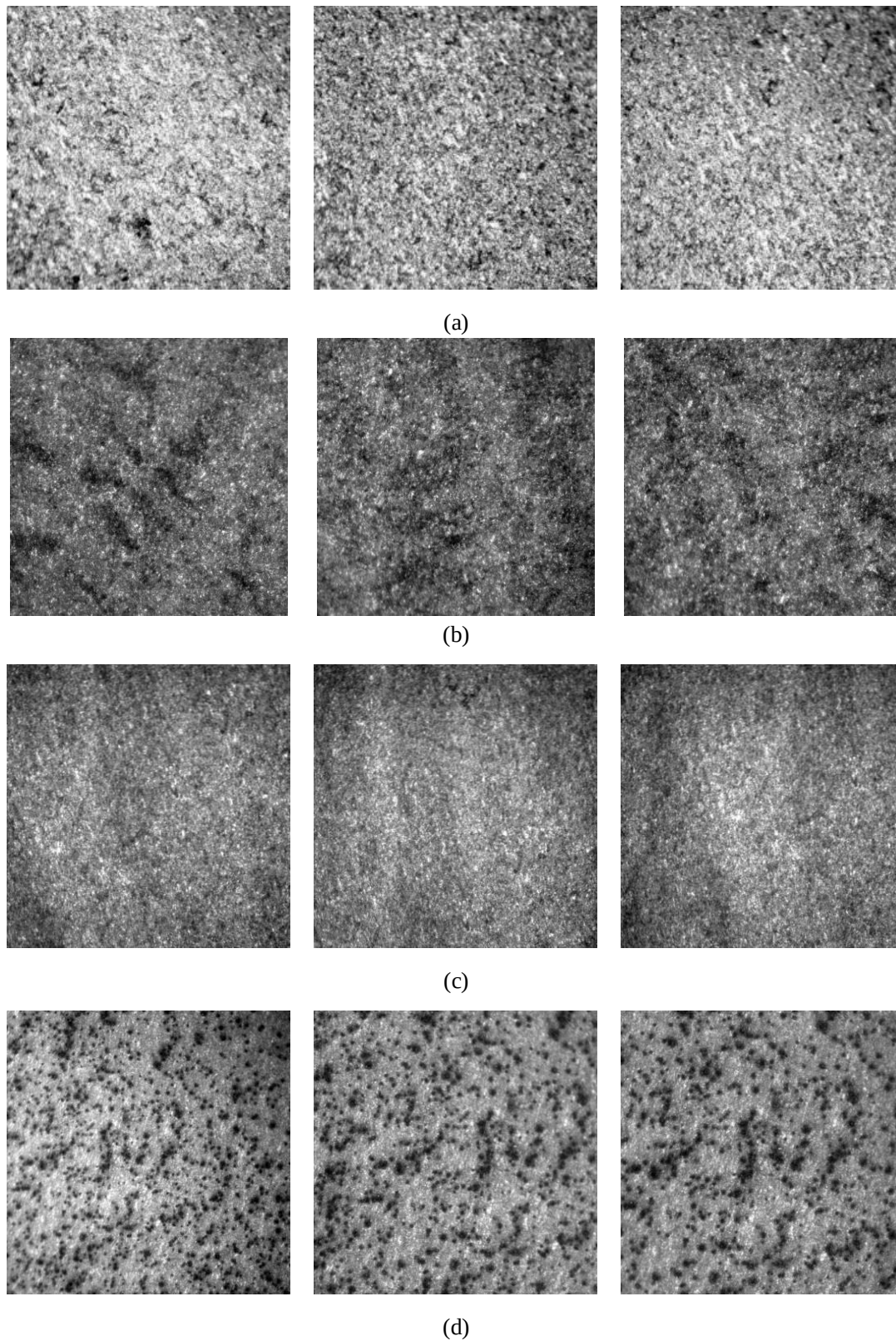
图 3-11 表述了失重法计算得出的试片平均腐蚀速率和试片最大蚀坑深度计算得出的局部最大腐蚀速率与交流电流密度的关系。当交流电流密度小于 100 A/m^2 ，试样平均腐蚀速率与最大腐蚀速率较为接近，且增长趋势缓慢，这与 3D 形貌和试样二维腐蚀形貌观察得出的结果一致，因为此时为全面腐蚀，没有较大蚀坑出现。交流电流密度增大，平均腐蚀速率增大较为缓慢，而局部腐蚀速率增大幅度加剧，结合 3D 形貌和试样二维腐蚀形貌知试样局部腐蚀明显，其平均腐蚀速率和最大腐蚀速率差别迅速增加，而此时应采用局部腐蚀速率评价管线的腐蚀程度。综上可知，研究交流电流对 X80 管线钢腐蚀速率影响，应综合考虑腐蚀形态和最大蚀坑深度，同时注意土壤含氧量对腐蚀速率的影响。

3.4 频率对 X80 钢腐蚀形态影响

3.4.1 频率对浸泡反应过程、表面腐蚀形貌的影响

我国交流电流工频为 50 Hz，英国等欧洲大多数国家也采用 50 Hz 交流电源频率，美洲地区多为 60 Hz。由于大型机组运行对电力系统频率偏差要求严格，所以一般规定电力系统运行频率偏差在 $\pm 0.5 \text{ Hz} \sim \pm 1 \text{ Hz}$ 之间，此外，国家电网的频率变化范围是 $\pm 1 \text{ Hz}$ 。其它高次谐波和瞬时频率也可能存在，飞机相关电源频率为 400 Hz，军用的更高。由于交变电流方向改变迅速，使得工作试片阴阳极交替，根据国内外常见交变频率，本

节主要研究交流电流频率变化 (50、60、100、200、400 Hz)，对 X80 钢腐蚀形貌影响。交流电流密度为 100 A/m^2 ，配置的土壤模拟溶液与第三章溶液配置相同，体式显微镜采集得到不同频率干扰下 X80 钢的腐蚀形貌如图 3-12 所示。



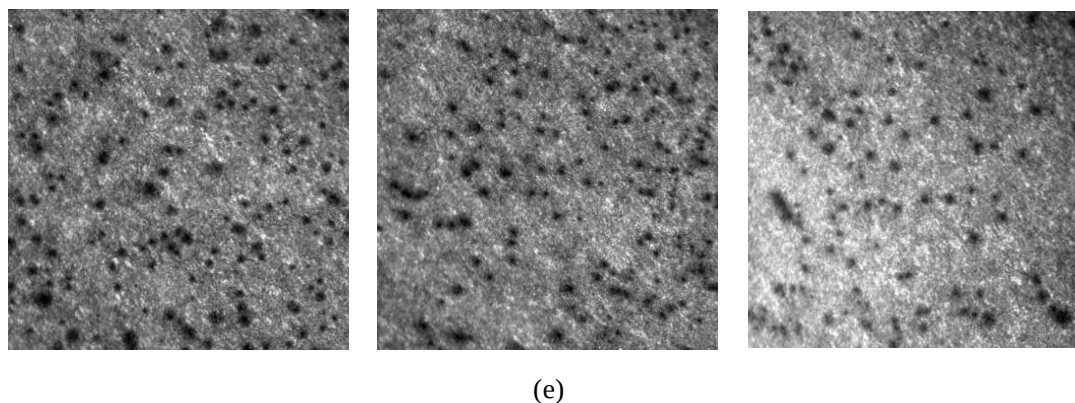


图 3-12 不同频率干扰下 X80 钢在土壤模拟溶液中的腐蚀图像

Fig.3-12 corrosion images of X80 steel at various AC frequency in soil simulated solution after 3 days-immersion test

(a) 50Hz; (b) 60Hz; (c) 100Hz; (d) 200Hz; (e) 400Hz

在不同交变频率干扰下，X80 管线钢试片在土壤模拟溶液中浸泡 72 h，当交流频率较小（50、60、100 Hz），受干扰的工作试片四周开始有黑色腐蚀产物生成，随着浸泡时间延长试片表面逐渐变黑至全部工作表面。12 h 后，试片外表面有疏松颗粒状生成物，溶液底部始终无大颗粒状沉淀物，溶液最终成淡黄色；随着交流电流频率增加，腐蚀现象减缓，当交流频率为 400 Hz 时，干扰开始 6 h 内工作试片无明显变化，腐蚀减缓明显，12 h 后试片表面全部变黑且有疏松红褐色生成物，生成物明显薄于频率较小时试片产物层，至实验结束土壤模拟溶液颜色基本无变化。通过对比实验研究范围内，频率和交流电流密度对实验反应现象的影响可知，频率改变时试片生成疏松颗粒状腐蚀产物明显慢于交流电流密度改变的生成时间，72 h 内土壤溶液的变化基本可忽略。

浸泡结束后按要求清洗试片工作表面发现，各频率下试片的腐蚀较轻微，交流电流频率增加，使得交流腐蚀减缓。当干扰频率较小（50、60、100 Hz）时，试片布满诱发点蚀坑，处于孕育阶段无明显可测坑深，试片整体平整度较高，但交流干扰一旦增强，孕育的蚀坑将极易引发局部腐蚀，对管道安全造成威胁。随着交流频率增加，试片腐蚀减轻，蚀点减小且孕育数量较少，蚀点间距离增大，试片更光滑。Femandes 等^[62]认为交变频率较低时，阴极沉积消耗的电量小于阳极溶解消耗的电量，即腐蚀产物生成速率大于聚集速率，随着频率的增加交变周期缩短，阳极溶解减少且在阴极可较快重聚，因此腐蚀速率降低。

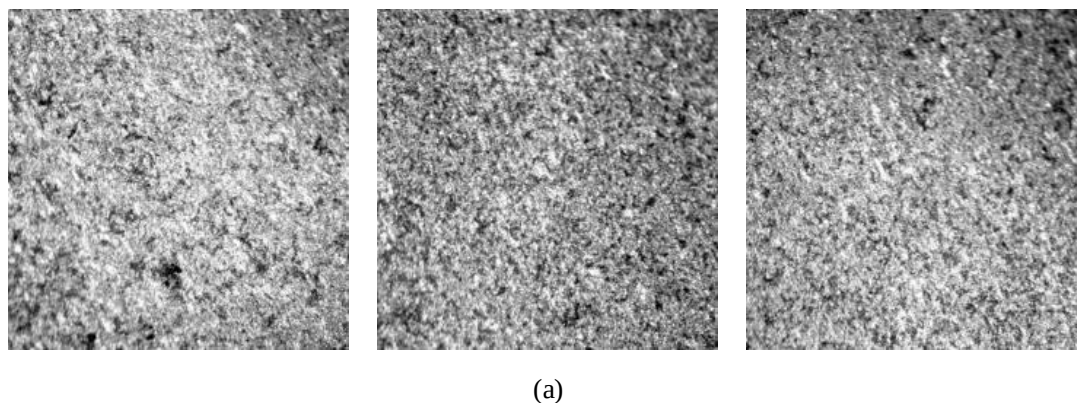
3.4.2 频率对腐蚀速率的影响

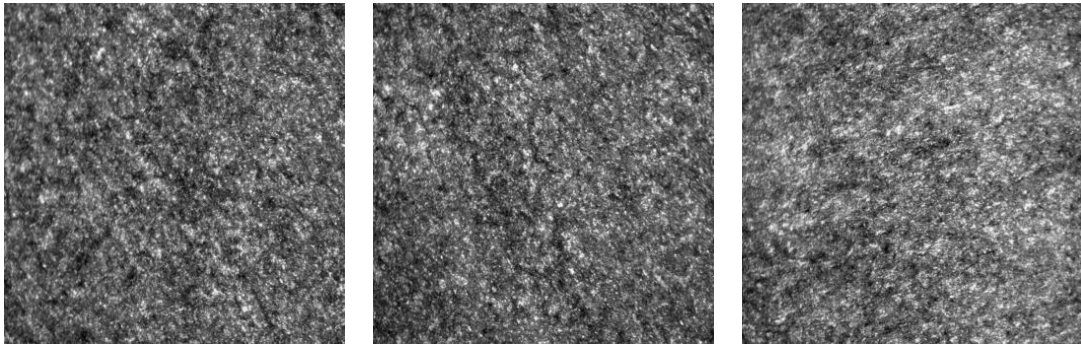
将浸泡实验完成的试片处理后称重, 注意设置空白对照试片。由于试片失重较小且实验室称量设备精度限值, 由频率引起腐蚀失重数据相差不大。由腐蚀形貌可知不同交变频率作用下 X80 腐蚀速率变化趋势, 随着交变频率的增加, X80 钢腐蚀速率降低, 在腐蚀形貌上表现为蚀点数量减少且蚀点间距增加, 试片更平滑。这可以通过金属/溶液界面等效电路来解释, 曹楚南^[54]将其等效为双电层电容和电极电阻并联, 交流干扰大小一定, 由于干扰频率增加, 双电层电容阻抗减小, 流过电容的电流增大, 则流过极化电阻的电流将减小, 交流腐蚀速率降低。

3.5 氯离子浓度对 X80 钢腐蚀形态影响

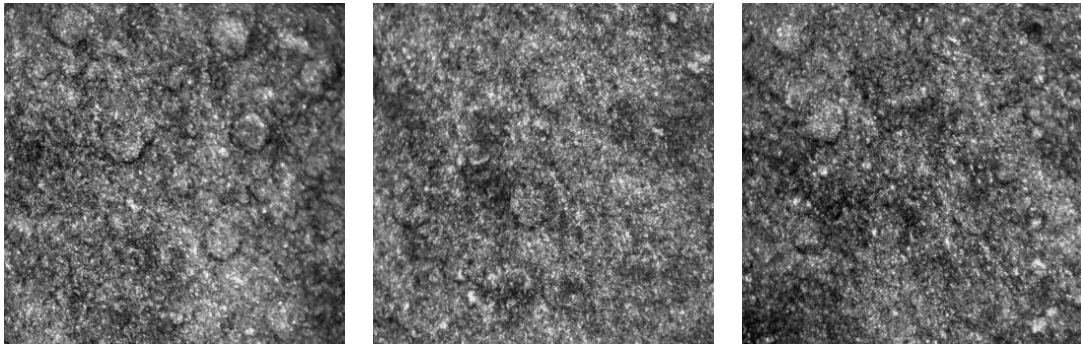
3.5.1 氯离子浓度对浸泡反应过程、表面形貌的影响

X80 管线钢是我国目前工程应用的最高等级钢材, 对西气东输二线 X80 管线钢在沿线不同特点土壤溶液中实验研究表明, Cl⁻对腐蚀起主导作用。其中 X80 管线钢经过新疆的哈密、鄯善^[63]等地, 其土壤含水量较少, 相对氯离子浓度高。本节主要研究交流干扰下氯离子浓度 (0.12、0.3、0.5、0.7、0.9 mol/L) 变化对 X80 钢腐蚀形貌及试样失重的影响。交变电流频率为工频 50 Hz, 交流电流密度为 100 A/m², 土壤模拟溶液的其它理化成分不变。配置本节土壤溶液时需注意, 由于溶液中离子含量增加, 配置溶液后可用玻璃棒适当搅拌以加速溶解, 且需静置一段时间后待溶解完全开始实验, 通过 Zeiss 共聚焦显微镜和体式显微镜观察, 采集得到海滨土壤模拟溶液中氯离子对 X80 钢的腐蚀形貌影响如图 3-13 所示。

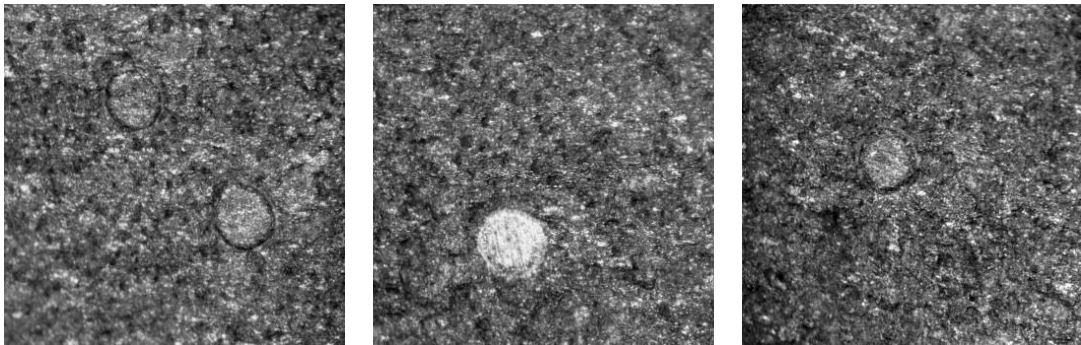




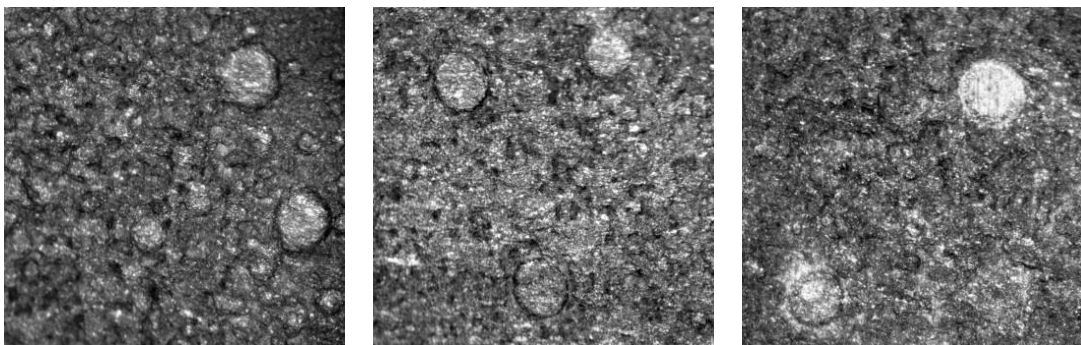
(b)



(c)



(d)



(e)

图 3-13 不同氯离子浓度下 X80 钢在土壤模拟溶液中的腐蚀图像

Fig.3-13 corrosion images of X80 steel at various chloride concentrations in soil simulated solution

(a) 0.12mol/L; (b) 0.3mol/L; (c) 0.5mol/L; (d) 0.7mol/L; (e) 0.9mol/L

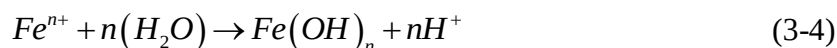
在不同氯离子浓度模拟土壤溶液中,在交流干扰下 X80 管线钢试片浸泡 72 h,当溶液中氯离子浓度较低时,实验现象同上。当氯离子浓度逐渐增大,反应迅速加快,整个试片迅速生成黑色腐蚀产物,3 分钟内试片工作表面全部变黑,失去光泽,试片周围有淡黄色絮状物生成。随着腐蚀进行,黑色薄膜表面有红褐色颗粒状产物,容器底部有大量红褐色产物沉淀,溶液变为深棕色。当氯离子浓度为 0.9 mol/L 时,反应开始瞬间有明显黄棕色烟状产物生成,底部沉淀腐蚀产物为带有黑色的红褐色沉淀物。表明氯离子浓度增加后,溶液导电介质增加且氯离子具有侵蚀性会通过氧化膜裂纹侵入试样基体,随着反应的进行有黑色产物剥离试片,由于红褐色产物层主要在试片表面,黑色腐蚀产物附于试片内表面,当部分与试片结合的黑色腐蚀产物剥离试片后,易引发管道局部腐蚀。

浸泡实验结束后清洗试片表面的腐蚀产物可发现,红棕色腐蚀产物很容易去除,当土壤模拟溶液中氯离子浓度大于 0.5 mol/L 时,在试片表面附着的黑色腐蚀产物较难清洗,结构致密。由于实验在 100 A/m² 交流干扰下进行,交流干扰与氯离子具有协同作用,随着土壤溶液氯离子浓度的增加,试片凹凸不平、局部腐蚀坑点愈加明显,小蚀坑相互连接形成更大直径蚀坑,使得蚀坑面积增加,也可导致蚀坑直径变化不大,使得蚀坑向深度方向发展。

点蚀的发生通常分为两个阶段,即蚀孔的成核和生长,对于成核原因可用钝化膜破坏理论解释。土壤模拟溶液中的氯离子为主要的腐蚀性阴离子,氯离子半径小可穿过试片表面形成的致密氧化膜,产生激烈的感应离子导电,使得钝化膜某些位置电位达点蚀电位,点蚀发生。点蚀的发生加剧试片表面凹凸程度,交流电流干扰在试片表面的电场强度不均匀,再次加剧试片表面点蚀。同时交流干扰的存在也使得点蚀电位更易达到。蚀孔成核发生后,其内金属发生溶解,即:



蚀孔内不断发生耗氧反应,降低氧浓度,使得蚀孔外氧浓度相对增加,构成了氧浓差电池。为维持蚀坑电中性,外部氯离子不断进入蚀坑内部,孔内氯离子浓度高于外部浓度,可达 3-10 倍。随着反应进行,蚀孔内金属离子浓度也不断提高,促进水解反应的发生:



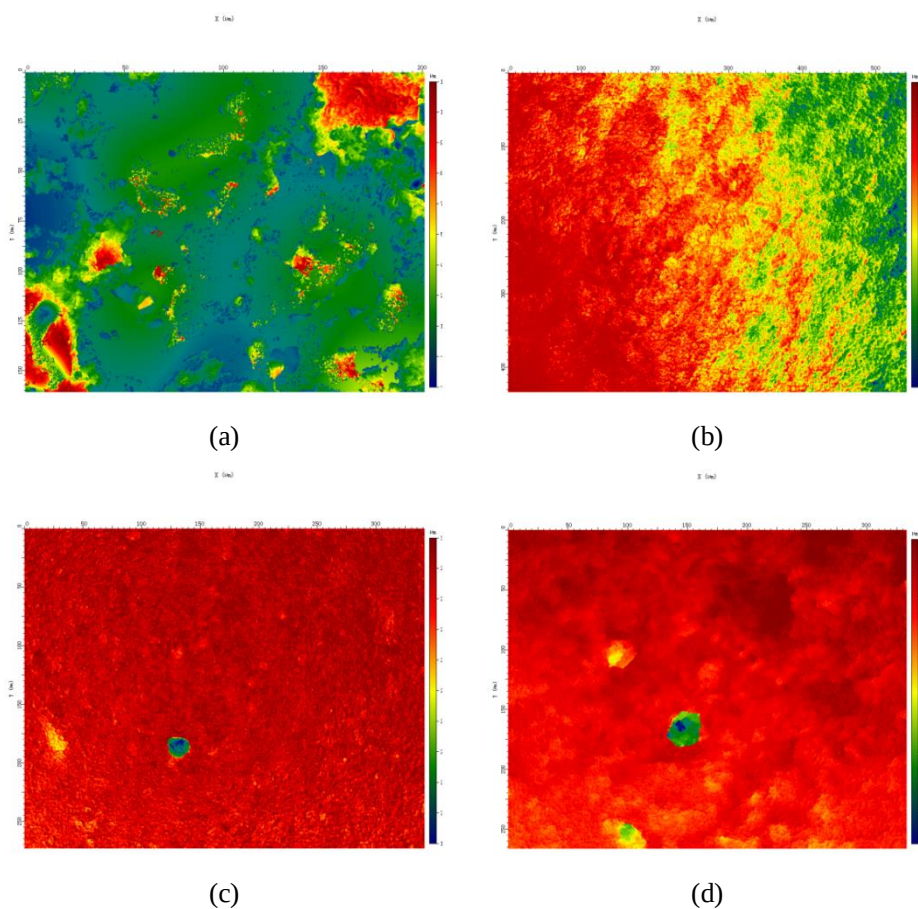
金属离子水解使得蚀孔内氢离子浓度升高,溶液酸碱度降低,蚀孔内金属处于氯化

钠溶液中, 导致 X80 钢处于活化溶解状态。即蚀孔外部为富氧的中性介质溶液, 内部为缺氧的酸性介质溶液, 且由于蚀坑腐蚀产物的生成进一步阻碍氧气的扩散作用, 造成闭塞电池自催化效应, 从而促进点蚀蚀坑的发展。

综上所述, 交流干扰为 100 A/m^2 的土壤模拟溶液中 X80 钢随着氯离子浓度增加, 腐蚀形貌由全面腐蚀向点蚀转变, 蚀坑数量有减少趋势且呈较为平整的圆形, 蚀坑合并成大蚀坑并向深度方向发展, 即蚀坑直径和深度随着时间的延长而不断变大或加深, 威胁管线安全运行。

3.5.2 氯离子浓度对蚀坑深度、直径、分布的影响

由于不同氯离子浓度土壤模拟溶液中试片的 3D 图像高差较小, 区分度不明显, 这里给出了交流干扰下 X80 钢在不同氯离子浓度土壤模拟溶液中的平面梯度图, 如图 3-14 所示, 通过冷暖颜色区分试片高低起伏, 二维平面梯度图可更直观表明蚀坑直径和蚀坑形状。最大蚀坑深度与氯离子浓度的关系如图 3-15 所示。



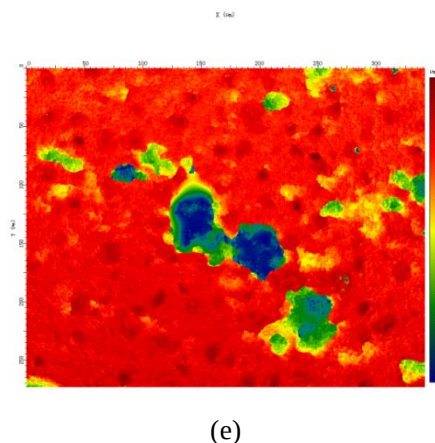


图 3-14 交流干扰下 X80 钢在不同氯离子浓度土壤模拟溶液中的平面梯度图

Fig.3-14 step height images of X80 steel at various chloride concentrations under AC interference in soil simulated solution

(a) 0.12mol/L; (b) 0.3mol/L; (c) 0.5mol/L; (d) 0.7mol/L; (e) 0.9mol/L

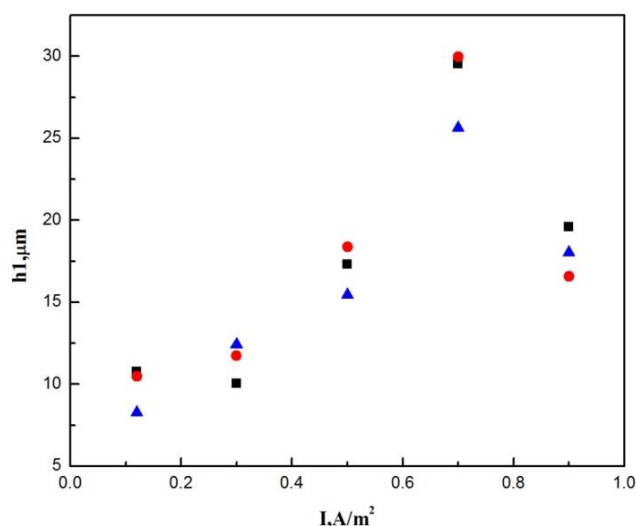


图 3-15 最大蚀坑深度与氯离子浓度关系图

Fig.3-15 the relationship between max depth of corrosion pits and chloride concentration

交流干扰一定的条件下, 氯离子浓度小于 0.5 mol/L, 在共聚焦显微镜下试片腐蚀形貌呈均匀腐蚀, 无明显独立蚀孔; 氯离子浓度大于 0.5 mol/L, 蚀孔明显且呈圆形, 圆孔周围试片表面较平整。氯离子浓度为 0.9 mol/L 时, 最大蚀坑深度为 19.57776 μm , 小于浓度为 0.7 mol/L 时最大蚀坑深度 29.535 μm 。

这是由于土壤模拟溶液中不只氯离子浓度对腐蚀速率有影响, 金属氧含量对腐蚀速率也影响较大, 随着溶液中氯离子浓度升高, 使得氧含量降低, X80 钢腐蚀速率也随之降低。此外, 土壤溶液中其它离子含量以及水含量也能降低氧含量。对比氯离子浓度为

0.7 mol/L 和 0.9 mol/L 平面梯度图可知, 氯离子浓度增加降低了最大蚀孔深度, 但增大了蚀孔数量和蚀孔直径, 使总体腐蚀面积增大。

对比氯离子和交流电流密度对腐蚀形貌的影响可知, 在变量的研究范围内, 交流电流密度引起的蚀坑深度和直径更大, 蚀坑周围平整度明显低于氯离子浓度变化引起的蚀坑周围平整度。其中, 不同交流密度干扰下, 试样局部蚀坑及坑边缘的平整性都较差, 蚀坑呈不规则圆形; 不同氯离子浓度土壤模拟溶液中, 试样局部蚀坑及坑边缘平整性较好, 蚀坑呈明显圆孔状。腐蚀形貌的差异表明, 交流电对埋地管道腐蚀形态的影响机理与氯离子对埋地管道腐蚀形态的影响机理不同, 场强诱导理论认为试样表面交流场强差异性导致局部腐蚀, 其腐蚀形貌受场强大小与方向的影响, 由于交流电大小和方向不断变化, 所以腐蚀形貌不规整, 这与氯离子引发试样局部腐蚀的形貌特征不同。所以可先通过蚀孔形状和孔边缘平整度等腐蚀形貌, 区分交流电流密度和氯离子浓度对 X80 钢腐蚀影响强弱; 再通过腐蚀形态、蚀坑深度、直径等形貌特征区分干扰强度或土壤中氯离子浓度大小。

3.5.3 氯离子浓度对腐蚀速率的影响

表 3-2 浸泡实验数据

Tab.3-2 the data of immersion test

氯离子 浓度 (mol/L)	$m_0(\text{g})$	$m_1(\text{g})$	$m_2(\text{g})$	$\Delta m(\text{g})$	$v(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$	$h_1(\text{mm}/\text{a})$
0.12	10.4347	10.4308	0.0009	0.0030	4.1667×10^{-1}	0.466
0.3	11.8800	11.8760	0.0009	0.0031	4.3056×10^{-1}	0.481
0.5	11.9209	11.9168	0.0009	0.0032	4.4444×10^{-1}	0.497
0.7	13.1276	13.1233	0.0009	0.0034	4.7222×10^{-1}	0.528
0.9	13.1443	13.1397	0.0009	0.0037	5.1389×10^{-1}	0.574

表 3-2 给出了土壤模拟溶液中氯离子浓度不同时, 试片浸泡 72 h 失重情况。随着土壤模拟溶液中氯离子浓度逐渐增加, X80 钢失重量随之增加, 变化值较小。对于局部腐蚀更应关注蚀坑最大深度变化, 在交流干扰下点蚀系数与氯离子浓度关系图如图 3-16。

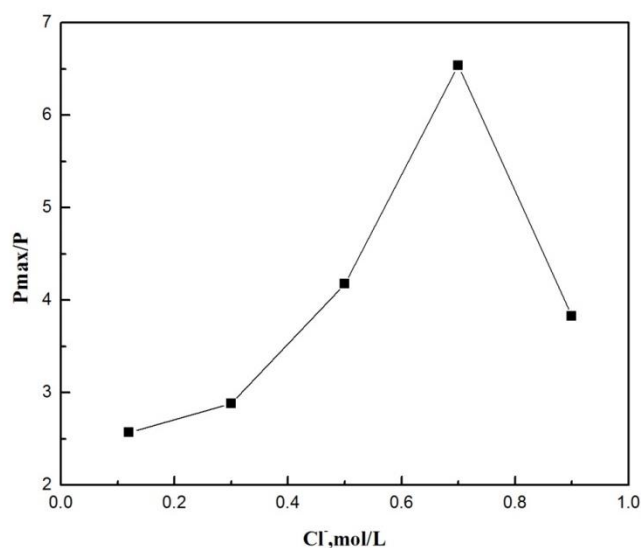


图 3-16 点蚀系数和氯离子浓度关系图

Fig.3-16 the relationship between pitting factors and chloride concentration under AC interference

交流干扰下的 X80 管线钢,随着土壤溶液中氯离子含量逐渐增加,最大蚀坑深度迅速增加,当氯离子浓度为 0.5 mol/L 时,点蚀系数为 4.175。结合形貌观察知,此时点蚀现象明显,浸泡 72 h 最大腐蚀蚀坑深度为 17.0555 μm ,平均腐蚀速率 0.497 mm/a,已经超过常见规范中管线允许的腐蚀速率 0.1 mm/a,一旦管线敷设处土壤氯离子浓度高,或者土壤水含量相对小,应增强防腐层敷设,同时加强管线监测与阴极保护。

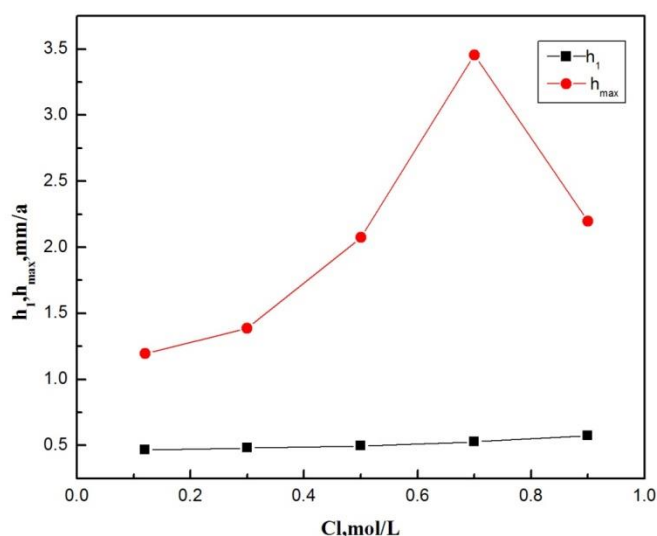


图 3-17 交流干扰下氯离子浓度对 X80 钢腐蚀速率影响

Fig.3-17 Corrosion rate of X80 steel at various chloride concentrations under AC interference

图 3-17 为失重法计算得出的试片平均腐蚀速率和试片最大蚀坑深度计算得出的局部最大腐蚀速率与土壤模拟溶液中氯离子浓度的关系。总体看,在研究浓度范围内,试片最大腐蚀速率都大于平均腐蚀速率。当土壤模拟溶液中氯离子浓度为 0.1、0.3 mol/L 时,腐蚀形貌呈均匀腐蚀,无明显可区分蚀孔边缘,此时平均腐蚀速率和最大腐蚀速率相差较小,点蚀系数小于 3。随着土壤中氯离子浓度逐渐增加,平均腐蚀速率和最大腐蚀速率相差增大,这是由于平均腐蚀速率增大较为缓慢,而局部腐蚀速率增大幅度迅速增加,结合腐蚀形貌知试样局部腐蚀明显,其平均腐蚀速率和最大腐蚀速率差别迅速增加,而此时应采用局部腐蚀速率评价管线的腐蚀程度。综上,在土壤溶液中氯离子浓度较高时,研究交流电流对 X80 管线钢腐蚀速率影响,应综合考虑腐蚀形态和最大蚀坑深度,同时注意土壤含氧量对腐蚀速率的影响。

3.6 本章结论

本章主要研究不同交流电流密度、频率、Cl⁻浓度条件下对 X80 钢腐蚀形貌和腐蚀速率的影响。

(1) 分析了不同交流电流密度干扰下 X80 钢腐蚀形貌和腐蚀速率变化:低电流密度下,试片均匀腐蚀为主且表面较平滑,平均腐蚀速率和最大腐蚀速率相差较小;在 150 A/m² 时出现了明显可测的局部腐蚀坑点,随着电流密度增加,试片表面凹凸不平且局部腐蚀明显,蚀坑直径和深度逐渐增大且坑边缘试片平整性差,平均腐蚀速率和最大腐蚀速率相差较大,点蚀系数增大显著。

(2) 分析了不同交变频率干扰下 X80 钢腐蚀形貌和腐蚀速率变化:当干扰频率较小时(50、60、100 Hz),试片布满诱发点蚀蚀坑,处于孕育阶段,无明显可测坑深;随着交流频率增加,试片腐蚀减轻,蚀点减小且孕育数量减少,试片更平滑,腐蚀速率降低。

(3) 分析了交流干扰下不同氯离子浓度对 X80 钢腐蚀形貌和腐蚀速率变化:交流干扰和氯离子具有协同作用,随着氯离子浓度增加,试片凹凸不平、局部腐蚀坑点愈加明显,蚀孔数量和蚀孔直径增大;当氯离子浓度大于 0.5 mol/L,蚀孔明显且呈圆形,圆孔周围试片表面较平整;在研究浓度范围内,试片最大腐蚀速率都大于平均腐蚀速率,且点蚀系数较大。

综上,频率对 X80 管线钢腐蚀程度影响较小,土壤中氯离子浓度和交变电流密度对 X80 管线钢腐蚀程度影响较大。可通过蚀孔形状和孔边缘平整度等腐蚀形貌,区分交流

电流密度和氯离子浓度对 X80 钢腐蚀影响强弱；再通过腐蚀形态、蚀坑深度、直径等形态特征进一步区分交流干扰强度或土壤中氯离子浓度大小。研究交流电对 X80 钢腐蚀速率影响，应综合考虑腐蚀形态和最大蚀坑深度，同时注意土壤含氧量对腐蚀速率的影响。

第四章 基于图像特征值的腐蚀形貌分析

4.1 腐蚀形貌特征值选取与计算

交流电流密度、交变频率和氯离子浓度影响 X80 钢腐蚀形貌，由上一章可知交流电流密度和氯离子浓度对 X80 钢腐蚀形貌及腐蚀速率影响较大，因此可提取腐蚀形貌特征值，建立其与交变干扰下腐蚀形貌之间的对应关系。腐蚀图像特征是图像内容的基本属性，通过提取图像一系列特征参数可分析交流电对 X80 钢腐蚀形态的影响。腐蚀图像内容特征提取大致可分为三类：腐蚀图像灰度特征提取、腐蚀图像纹理特征提取和腐蚀图像形状特征提取。首先应对采集的腐蚀图像进行预处理，便于腐蚀图像的特征提取。下图为本章的技术路线。

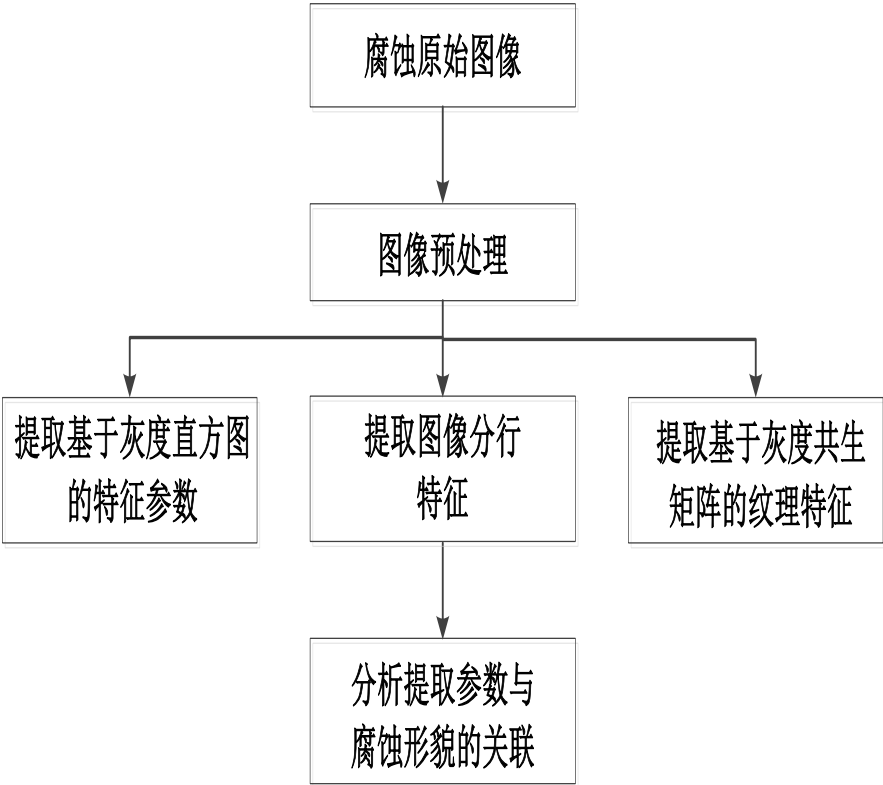


图 4-1 技术路线

Fig. 4-1 The technological route

4.1.1 灰度特征提取

图像的灰度特征具有稳定性，其大小和方向敏感性低，具有相当强的鲁棒性，基于灰度直方图的腐蚀图像灰度特征提取是图像处理的重要分析工具。将一幅图像数字化就

是用灰度级（0~255）对腐蚀图像的全局进行描述，均值(mean)、方差(variance)、歪斜度(skewness)、峰态(kurtosis)、能量(energy)、熵(entropy)是反应图像直方图特征的统计量^[64-65]。

灰度直方图的定义如下，其中 n_i 为灰度级 i 的像素个数， N 为图像像素总个数， i 是灰度级， L 为灰度级种类数。

$$H(i) = \frac{n_i}{N}, i = 0, 1, \dots, L-1 \quad (4-1)$$

均值(mean): 均值反映腐蚀图像的灰度平均值。

$$\mu = \sum_{i=0}^{L-1} iH(i) \quad (4-2)$$

方差(variance): 方差反映腐蚀图像灰度值的离散分布情况。

$$\sigma^2 = \sum_{i=0}^{L-1} (i - \mu)^2 H(i) \quad (4-3)$$

歪斜度(skewness): 歪斜度反映腐蚀图像直方图分布的不均匀程度，其值越小则表明直方图分布对称性好，反之对称性差。

$$\mu_s = \frac{1}{\sigma^3} \sum_{i=0}^{L-1} (i - \mu)^3 H(i) \quad (4-4)$$

峰态(kurtosis): 峰态反映腐蚀图像灰度分布与平均灰度值的接近程度，峰态值越小，表明灰度分布集中程度高，否则，图像灰度分布则越分散。

$$\mu_k = \frac{1}{\sigma^4} \sum_{i=0}^{L-1} (i - \mu)^4 H(i) - 3 \quad (4-5)$$

能量(energy): 能量反映腐蚀图像整体灰度分布的均匀程度，能量值较大表明灰度分布较为均匀，反之，越小。

$$\mu_N = \sum_{i=0}^{L-1} H(i)^2 \quad (4-6)$$

熵(entropy): 熵也反映灰度分布的均匀程度。

$$\mu_E = \sum_{i=0}^{L-1} H(i) \log_2 [H(i)] \quad (4-7)$$

4.1.2 纹理特征提取

作为描述图像纹理特征经典而成熟的方法,灰度共生矩阵在统计学算法中应用广泛,即通过研究灰度空间相关特性来描述腐蚀图像纹理特征。在分析腐蚀图像局部结构及其排列时,灰度共生矩阵可较好的反映灰度值在方向、变化幅度、相邻间隔的综合信息。本章将对如下常见的特征参数进行采集与提取:角二阶距(energy)、对比度(contrast)、相关性(correlation)、熵(entropy)、方差(variance)、逆差距(homogeneity)^[66-67]。

灰度共生矩阵定义如下,它是一对像元灰度在统计空间范围上具有某种位置关系的频度。即灰度为 i 的像素(位置为 x, y) 和与其距离为 d 的灰度值为 j 的像素($x+Dx, y+Dy$) 同时出现的频度 $P(i, j, d, \theta)$, 其数学表达式为:

$$P(i, j, d, \theta) = \left\{ \left[(x, y), (x + Dx, y + Dy) \right] \middle| f(x, y) = i, f(x + Dx, y + Dy) = j \right\} \quad (4-8)$$

式中, $x, y = 0, 1, 2, \dots, N-1$ 是图像像素坐标; $i, j = 0, 1, 2, \dots, L-1$ 是灰度级; Dx, Dy 是位置偏移量。 d 是生长步长, θ 为生长方向。

角二阶距(energy): 也称为能量,是在空间上度量腐蚀图像灰度分布均匀性的指标,当腐蚀图像灰度分布较均匀时,灰度共生矩阵的元素分布集中于对角线。当交流干扰增强,腐蚀图像角二阶矩阵增大,图像含有的能量较大。式中 $x, y = 0, 1, 2, \dots, N-1$ 是图像像素坐标, $i, j = 0, 1, 2, \dots, L-1$ 是灰度级, Dx, Dy 是位置偏移量。 d 是生长步长, θ 为生长方向。

$$E = \sum_i \sum_j \left[P(i, j) \right]^2 \quad (4-9)$$

对比度(contrast): 也称为惯性矩,是度量图像清晰度的指标,随着点蚀坑向深度和径向发展,蚀坑邻近像素的反差增大,图像对比度增强。

$$I = \sum_i \sum_j (i - j)^2 P(i, j) \quad (4-10)$$

相关性(correlation): 可用来衡量灰度共生矩阵中元素在行方向或者列方向上的相似程度,此特征值的提取为探究腐蚀图像分形特征提供依据。

$$C = \left\{ \sum_i \sum_j \left[ijP(i, j) - \mu_x \mu_y \right] \right\} / (\sigma_x^2 \sigma_y^2) \quad (4-11)$$

式中, $\mu_x = \sum_i \sum_j iP(i, j)$, $\mu_y = \sum_i \sum_j jP(i, j)$, $\sigma_x^2 = \sum_i \sum_j (i - \mu_x)^2 P(i, j)$,

$\sigma_y^2 = \sum_i \sum_j (j - \mu_y)^2 P(i, j)$, μ_x 和 μ_y 为行方向和列方向的均值, σ_x^2 和 σ_y^2 为行方向和列

方向的方差, 由灰度共生矩阵的对称性知, $\mu_x = \mu_y = \mu$, $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma^2$ 。

熵(entropy): 是度量图像复杂程度的指标, 反应图像具有的信息量, 也是图像内容随机性的度量。当交流干扰强度较小时, 图像腐蚀程度小或几乎没有腐蚀, 此时灰度共生矩阵接近于 0, 当交流干扰强度较大时, 图像充满着纹理, 图像的熵值增加。

$$W = \sum_i \sum_j P(i, j) \lg P(i, j) \quad (4-12)$$

方差(variance): 是度量图像周期性的指标, 式中 m 为均值。当图像纹理的周期性越大, 方差值越大。

$$V = \sum_i \sum_j (i - m)^2 p(i, j) \quad (4-13)$$

逆差距(homogeneity): 是度量图像局部同质性的指标, 当灰度共生矩阵在对角线上较为集中时, 其逆差距较大。即腐蚀图像的逆差距越小, 表明其腐蚀越均匀, 逆差距可作为均匀腐蚀向局部腐蚀转变的特征值。

$$H = \sum_i \sum_j \frac{P(i, j)}{1 + (i, j)^2} \quad (4-14)$$

4.1.3 分形特征提取

电化学测试数据、金属腐蚀速率、腐蚀形貌图像都可作为描述金属材料腐蚀特征的重要载体。由于腐蚀图像无序性强, 很难通过常规描述获得更多信息, 而分形理论可作为定量指标衡量腐蚀发生的随机复杂程度, 即通过研究复杂现象的整体结构和局部组分的相似性来揭示金属腐蚀规律。本节将通过二维、三维^[68-69]两种分形维数从不同角度对交流干扰影响下 X80 管线钢腐蚀形貌进行量化, 即结合图像维数特征值大小和变化趋势这一特点, 探究分形维数与不同交流干扰下图像腐蚀形态的相关性。

(1) 二维分维计算 (Surface Box-Counting)

对任意 $M \times M$ 大小的腐蚀图像, 灰度级为 G , 图像分割为 $s \times s$ 格子 ($M/2 \geq s > 1$, s 为整数), 以图像平均灰度 H 为检验标准, 当格子内灰度小于 H , 认为此格子包含图形片段, 统计有图像的格子总数 S_ε , 求得不同 s ($\varepsilon = s/M$) 取值下对应的 S_ε , 通过最小二乘法拟合 $\lg(S_\varepsilon) - \lg(1/\varepsilon)$, 计算二维分形维数 D_{2d} 。

(2) 三维分维计算 (Differential Box-Counting)

N.Sarkar 和 B.B.Chaudhuri^[70]对众多算法进行比较, 发现 DBC 方法在图像分形结果范围、运算精度和拟合误差上都表现较好的结果, 且其复杂度小, 计算分形维度占用的

内存较小，这节省大量运算时间。其计算思想如下：

对 $M \times M$ 大小的腐蚀图像计算维数，图像假设为三维空间曲面，其中 (x, y) 为二维平面， z 轴是灰度值，将图像分割为 $s \times s$ 格子（满足 $M/2 \geq s > 1$ ， s 为整数），则其中含有若干个体积 $s \times s \times l$ 小盒子（小盒子序号由下至上为 $1, 2, \dots, M/s$ ），图像灰度级为 G ， $l = s \times G/M$ ，计算每个格子 (x, y) 中最大和最小灰度所在盒子序号 a 和 b ，令 $n_\varepsilon(i, j) = b - a + 1$ ，对尺度 s 下所有格子求和：

$$N_\varepsilon = \sum_{i,j} n_\varepsilon(i, j) \quad (4-15)$$

求得不同 s （ $\varepsilon = s/M$ ）取值下对应的 N_ε ，通过最小二乘法拟合 $\lg(N_\varepsilon) - \lg(1/\varepsilon)$ ，斜率为分形维数 D_{3d} ，区分度多集中在 2~3 之间。

4.2 X80 钢腐蚀形貌图像采集和预处理

交流电流密度和土壤氯离子浓度对 X80 管线钢腐蚀形貌影响较大，随着干扰强度增强，腐蚀形貌从均匀腐蚀向点蚀转变，这一形貌的定性描述可通过图像的数字化处理得以定量分析。首先通过体式显微镜采集图像，然后对其进行灰度化，常用语句为 `rgb2gray()`，常见的灰度化处理有加权法、均值法和最大值法^[71]，MATLAB 通常将加权法作为默认方法，各灰度处理方法的 MATLAB 语句依次如下表 4-1 所示，其中加权法的权值一般取为 $W_R=0.299$ ， $W_G=0.587$ ， $W_B=0.114$ ，图 4-2 为以上三种方法经 MATLAB 编程处理得到的灰度图像。图 4-2 是从 MATLAB 中导出的灰度处理结果，由图可知，三种处理方法的图像效果各有侧重，图 4-2(a)成像效果好、视觉效果舒适，(b)图灰度成像较为柔和，(c)图灰度成像亮度比较高，目标与背景突出，便于提取腐蚀形貌特征。

表 4-1 MATLAB 灰度处理方法

Tab.4-1 Grey processing method in MATLAB

计算指标	灰度处理方法	MATLAB 语句
bw1	加权法	$W_R \times R + W_G \times G + W_B \times B$
bw2	平均法	$(R+G+B)/3$
bw3	最大值法	$\max(\max(R,G),B)$

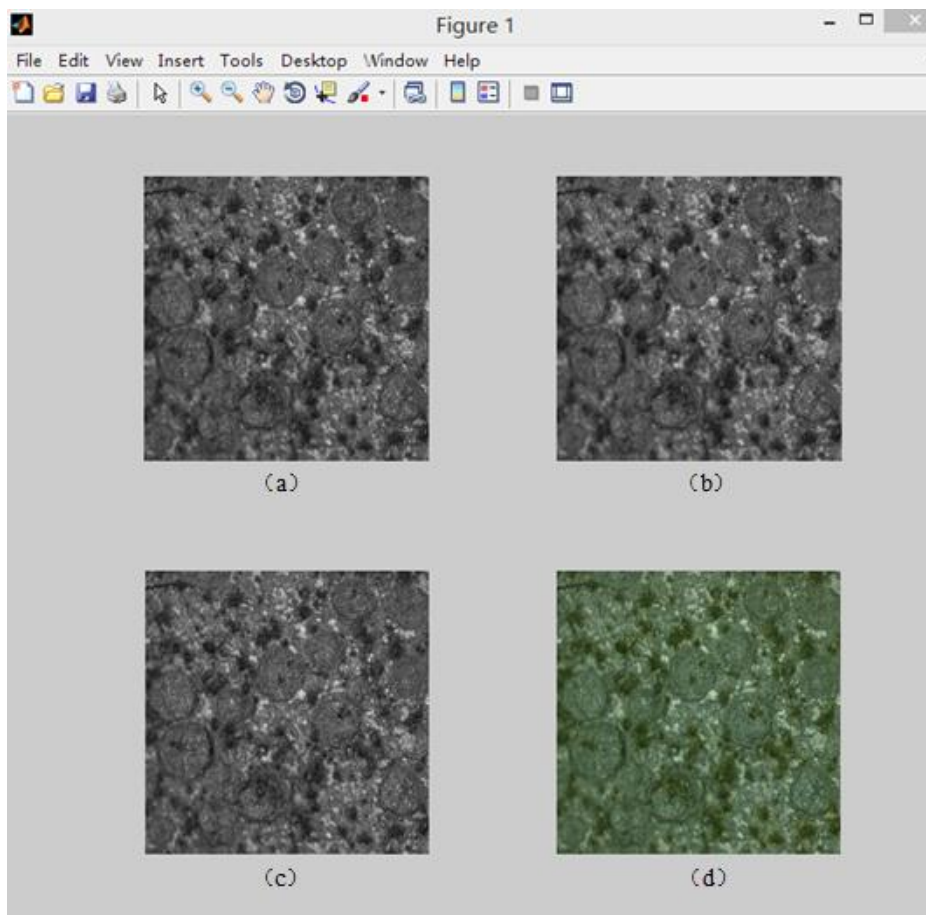


图 4-2 交流腐蚀图像灰度变换

Fig. 4-2 AC corrosion image gray-scale transformation

(a)加权法灰度化图像 (b)均值法灰度化图像
(c)最大值法灰度化图像 (d)采集原始图像

图 4-2 为从 MATLAB 直接导出的图像文件，这里采用最大值法处理后的灰度图像进行目标增强，使得图像目标与背景突显，图像增强技术可先通过灰度直方图对图像进行灰度级线性变换处理，即利用空间域方法处理图像像素，再结合对比度调节等处理手段，使得图像对比度适宜、均匀。同时对效果增强后的图像锐化处理，使得边界和轮廓更清晰，利于对腐蚀图像观察及进一步的特征提取，这里采用线性锐化滤波器， 3×3 模板滤波系数为 $w=[1 \ 1 \ 1;1 \ -8 \ 1;1 \ 1 \ 1]$ 。由于部分图像需消除边界点，利用 MATLAB 中“探针”对图像进行探测，以去除小于结构元素的毛刺和凸起。用 A_x 表示集合 A 沿适量 x 平移一段距离，即：

$$A_x = \{a+x: a \in A\}$$

集合 A 被探针 B 腐蚀，表示为 $A \ominus B$ ，即：

$$A \odot B = \{x : B + x \subset A\}$$

A 表示 MATLAB 中读入的腐蚀图像, B 为结构元素, $A \odot B$ 由 B 平移 x 距离后包含在 A 内的所有点所构成。经以上处理增强后的图片如图 4-3 所示。

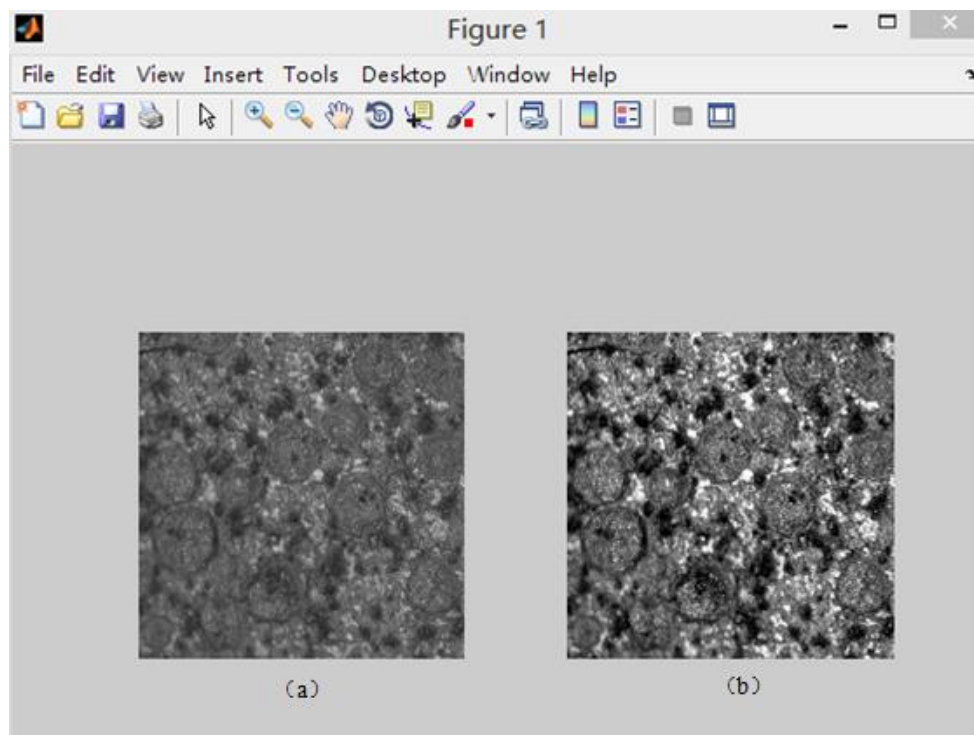
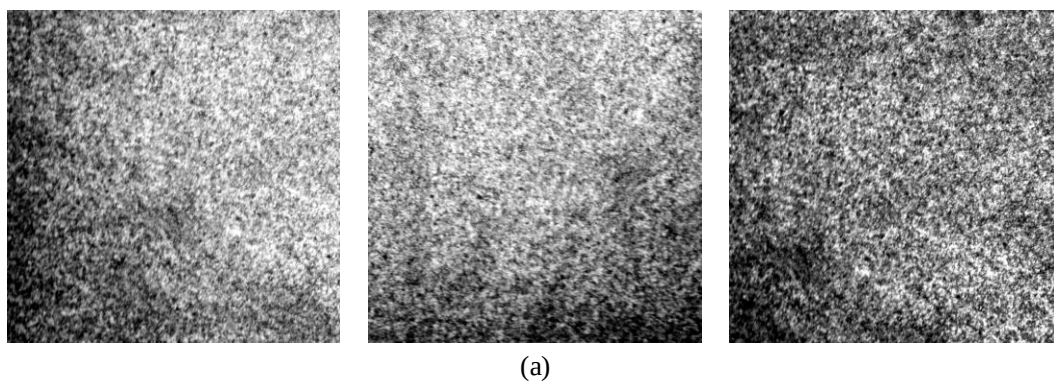


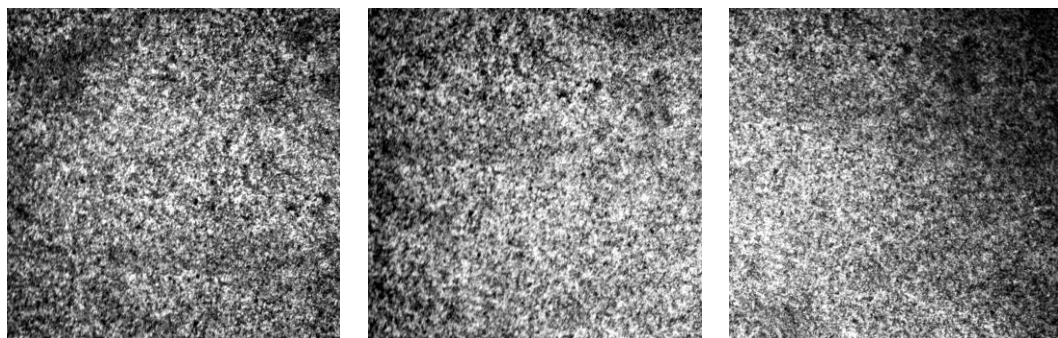
图 4-3 交流腐蚀图像预处理

Fig. 4-3 Pretreatment of AC corrosion image

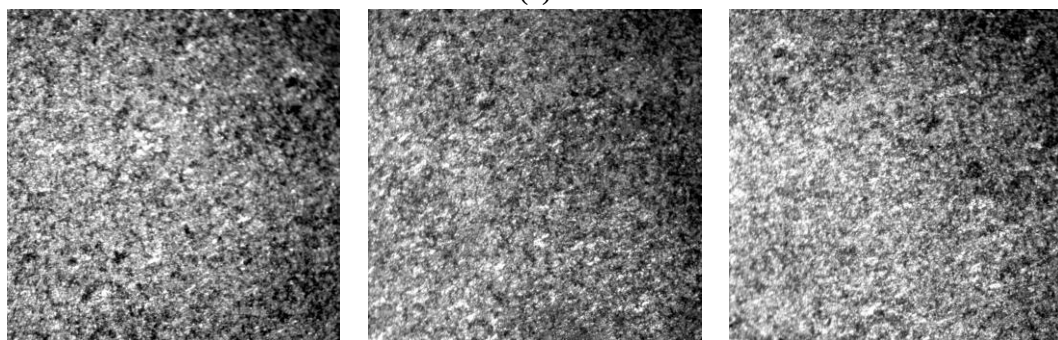
不同交流电流密度干扰下, 图片经预处理后的灰度图像如图 4-4 所示。



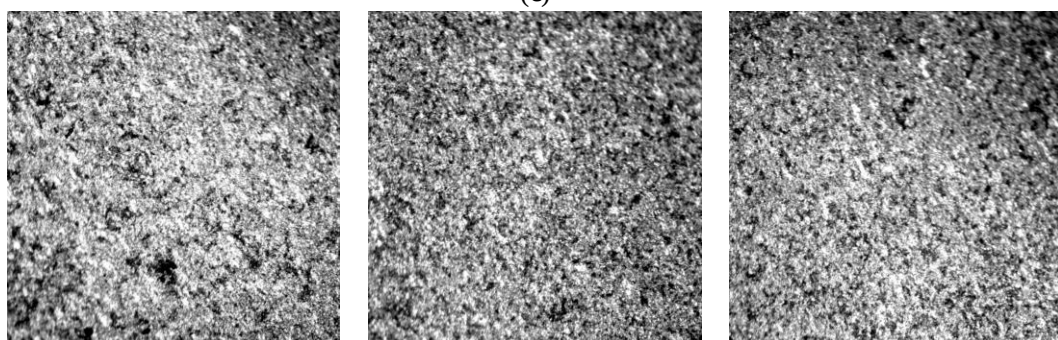
(a)



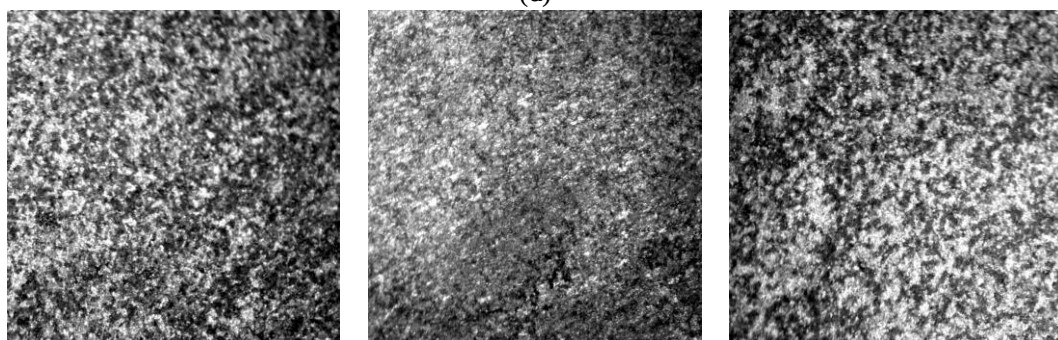
(b)



(c)



(d)



(e)

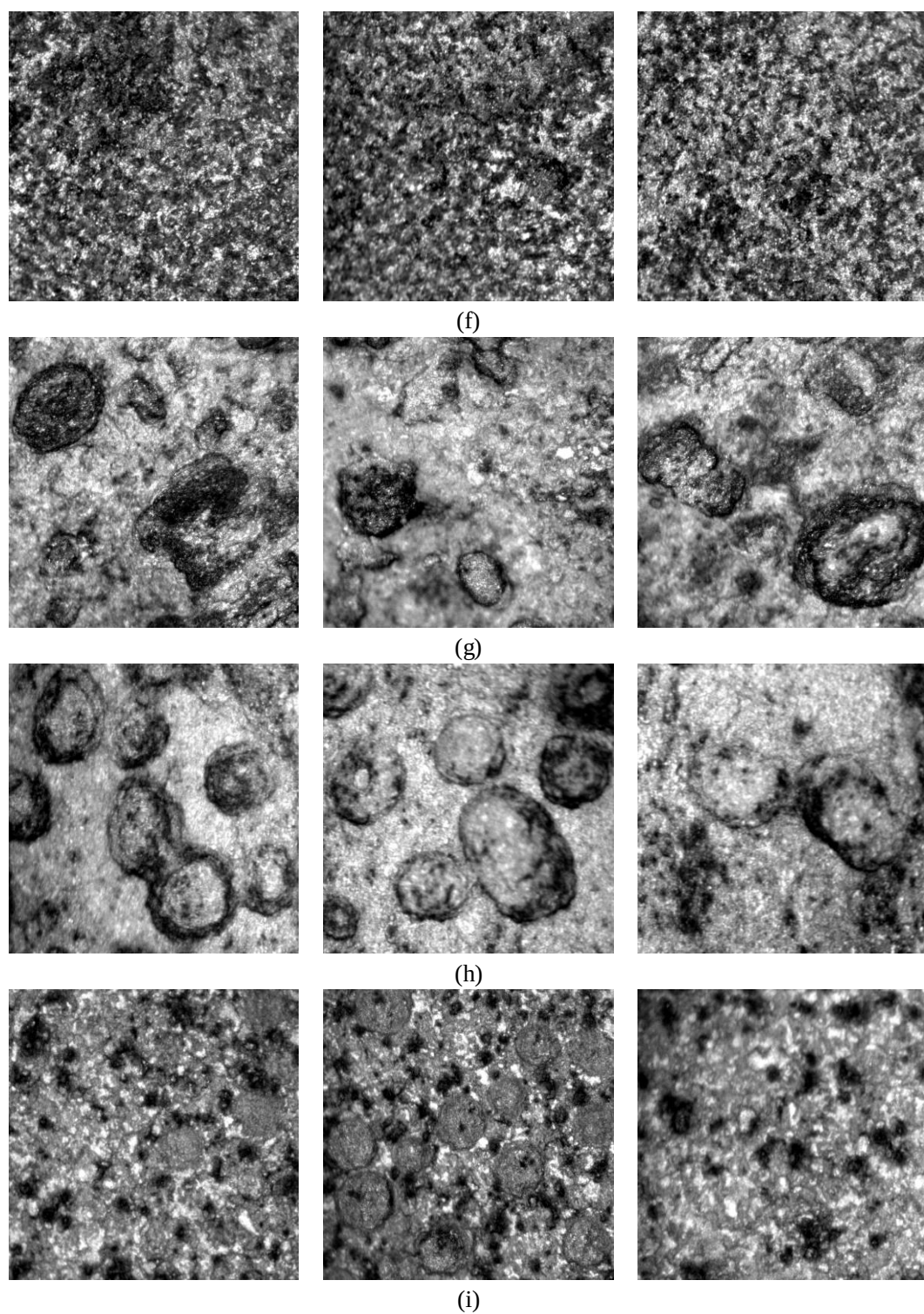


图 4-4 不同电流密度下预处理后灰度图像

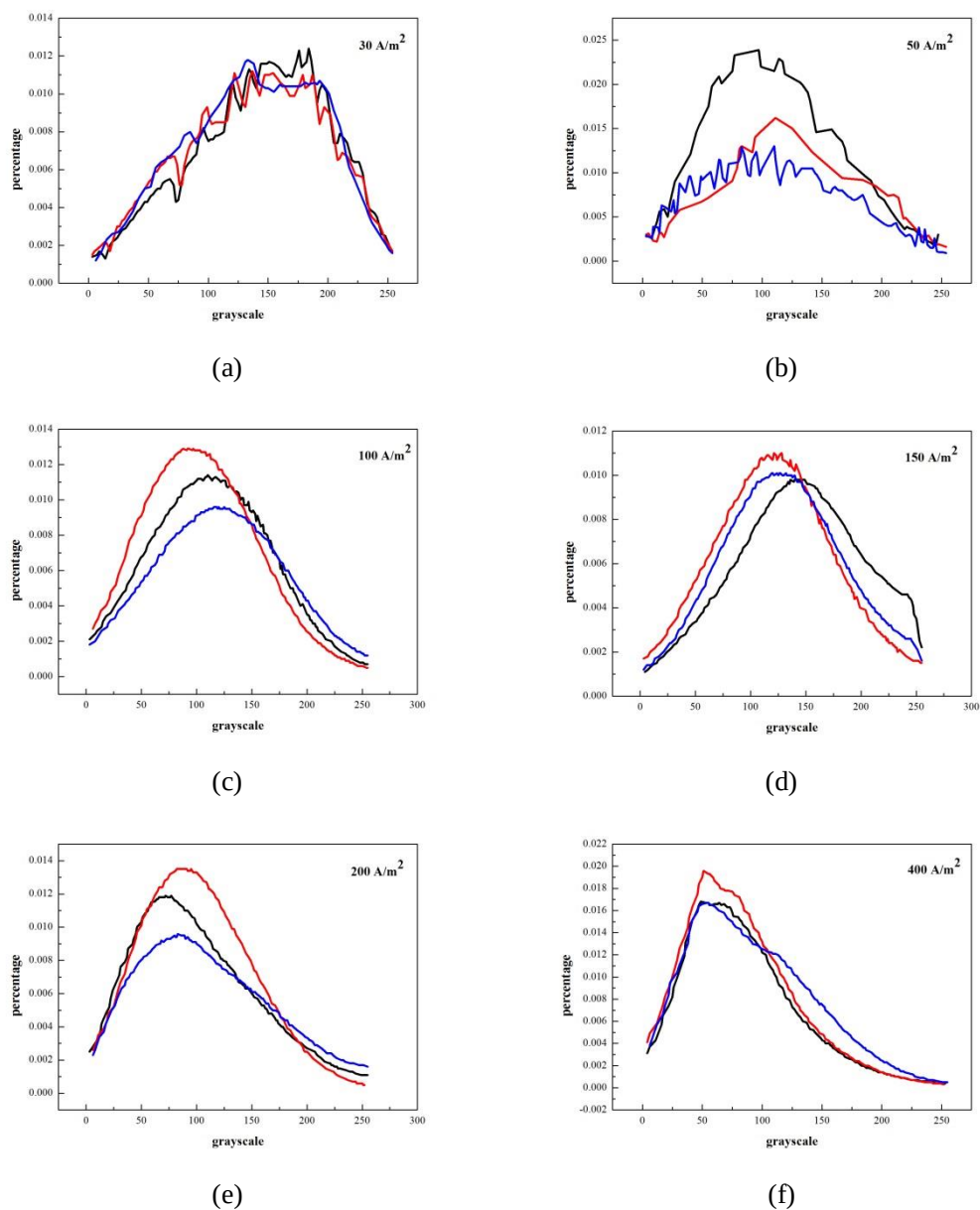
Fig. 4-4 Grey image after pretreatment under various AC densities

(a) 0 A/m^2 ; (b) 30 A/m^2 ; (c) 50 A/m^2 ; (d) 100 A/m^2 ; (e) 150 A/m^2 ;

(f) 200 A/m^2 ; (g) 400 A/m^2 ; (h) 600 A/m^2 ; (i) 800 A/m^2 ;

4.3 腐蚀形貌灰度特征

将预处理后的灰度图片导入 MATLAB 软件，提取腐蚀形貌灰度特征值，探究腐蚀形貌灰度特征与交流电流干扰强度的关系，图 4-5 为土壤模拟溶液中 X80 管线钢腐蚀形貌灰度图像直方图，其中每组交流电流密度进行三次重复实验。表 4-6 为各灰度图像直方图的特征值，其中歪斜度提取时图像处理为列向量。



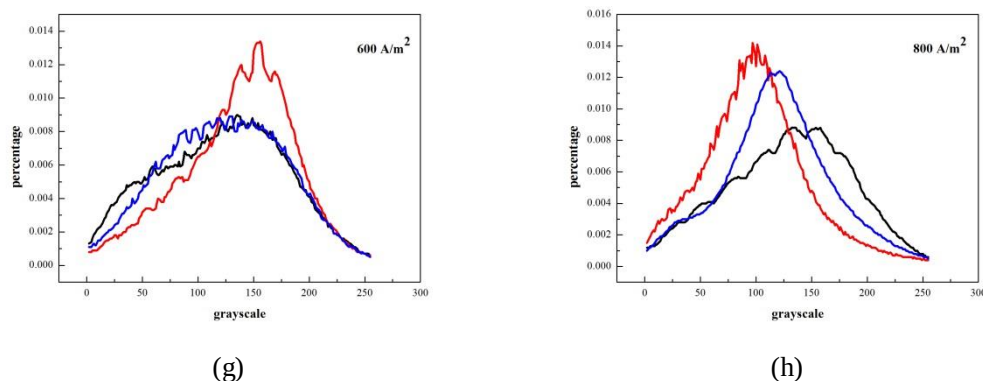


图 4-5 土壤模拟溶液中 X80 管线钢腐蚀形貌灰度图像直方图

Fig. 4-5 Gray level histogram of X80 pipeline steel corrosion image in soil simulated solution

(a) 30 A/m²; (b) 50 A/m²; (c) 100 A/m²; (d) 150 A/m²; (e) 200 A/m²; (f) 400 A/m²; (g) 600 A/m²; (a) 800 A/m²;

土壤模拟溶液中 X80 管线钢腐蚀图像的灰度直方图为单峰曲线,横坐标代表不同灰度级像素占总像素的百分比。峰值附近灰度值占图像比率较大,峰值两侧灰度值占图像比率逐渐降低,提取灰度直方图的特征信息,包括:均值、歪斜度、能量等,如图 4-6 所示。

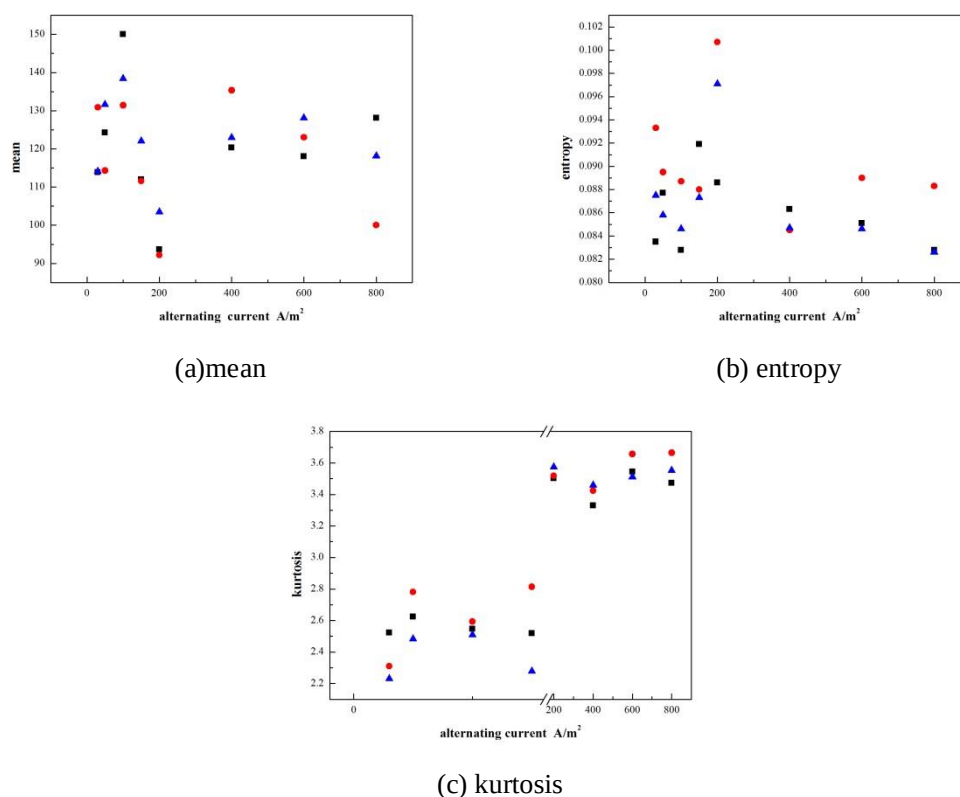


图 4-6 均值、能量、歪斜度与交流电流密度关系图

Fig. 4-6 The relationship between AC densities and mean\entropy\kurtosis

随着外加交流电流密度的增加,灰度直方图的均值和能量未表现出与电流密度很好的相关性,说明交流电流密度变化对灰度直方图的均值和能量影响规律性不明显。但是图像峰态和交流电流密度大小呈一定相关性,当交流电流密度小于 150 A/m^2 时,灰度图像歪斜度(kurtosis)变化不大,在 2.2306~2.8038 之间,当交流电流密度大于 200 A/m^2 时,图像歪斜度出现阶跃且稳定在 3.5 左右。

表 4-1 图像峰态与不同交流干扰下腐蚀形貌的关联

Tab. 4-1 The relationship between kurtosis of the image and corrosion type under various AC densities

I(A/m ²)	kurtosis	Corrosion rate(mm/a)	Corrosion type
0~150	2.2306~2.8038	0.078~0.543	uniform corrosion
200~800	3.3289~3.6648	0.590~0.916	pitting corrosion

预处理后图像的峰态特征反应图像灰度分布接近均值的集中程度。表 4-1 给出了图像峰态与不同交流干扰下腐蚀形貌的相关性,当交流电流密度较小时 ($<150 \text{ A/m}^2$),图像峰态值在 2.2306~2.8038 之间,表明此时灰度分布较为集中,由第三章 X80 管线钢腐蚀形貌研究结果可知,此时试样以均匀腐蚀为主且腐蚀程度较小,这与峰态特征值变化小相对应;随着交流电流密度增大 ($>200 \text{ A/m}^2$),峰态值在 200 A/m^2 处突增,之后稳定在 3.5 左右,表明图像的灰度分布集中程度降低,局部出现低频次灰度值,与 X80 管线钢的腐蚀类型相对照,此时试样出现明显局部腐蚀且腐蚀程度加深。

综上所述,预处理后的图像峰态特征与不同交流干扰下试样腐蚀形貌之间具有相关性,可通过峰态特征值大小分辨试样的腐蚀类型,进而确定局部腐蚀的发生,保证管线运行安全。这使得管道交流腐蚀形貌的宏观观测结果与微观图像特征值相关联,为交流腐蚀形貌研究提供了新的思路。

4.4 腐蚀形貌纹理特征

灰度共生矩阵可提取多个特征参数,这里对相关、逆差距、对比度、能量等特征参数进行提取,对特征参数与图像腐蚀形貌相关性进行分析,探究基于共生矩阵的特征值与交流干扰在 $0\sim800 \text{ A/m}^2$ 下 X80 管线钢腐蚀形貌的相关性。这里将图像灰度级处理为 16 级灰度,由于腐蚀图像共生矩阵的特征参数在不同方向略有差异,为保证参数的旋转不变性,取四个方向特征值的均值,以消除生成方向对取值的影响。此外,本文提取图

像特征值的共生矩阵生成步长为 5。下表 4-2 为不同交流电流密度干扰下一组实验在四个不同生长方向下的特征值，表 4-3 为不同交流干扰强度下腐蚀图像三次重复实验的特征值均值（这里以 Correlation 为例）。

表 4-2 基于灰度共生矩阵的不同生长方向特征值随交流电流密度的变化

Tab. 4-2 the correlation value of different growth directions along with the change AC densities based on gray co-occurrence matrix

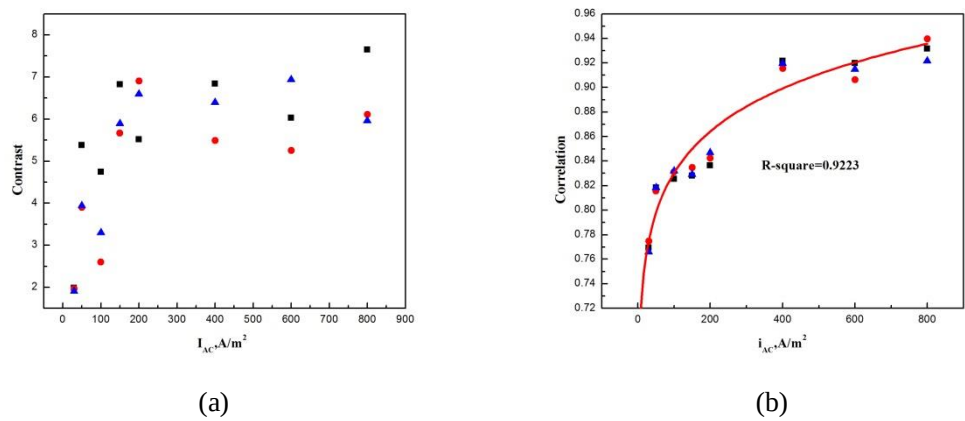
生长 方向	交流电流密度 A/m^2								
	0	30	50	100	150	200	400	600	800
0	0.7987	0.8010	0.8430	0.8404	0.8404	0.8538	0.9264	0.9262	0.9490
45	0.6683	0.7746	0.7881	0.8201	0.8486	0.8463	0.8933	0.9056	0.9276
90	0.8110	0.8217	0.8494	0.8389	0.8495	0.8567	0.9404	0.8921	0.9530
135	0.7030	0.7021	0.7818	0.8248	0.8005	0.8132	0.9009	0.9017	0.9287

表 4-3 基于灰度共生矩阵的特征值均值随交流电流密度的变化

Tab.4-3 the correlation value along with the change AC densities based on gray co-occurrence matrix

重复 试验	交流电流密度 A/m^2								
	0	30	50	100	150	200	400	600	800
1	0.7553	0.7694	0.8185	0.8254	0.8281	0.8364	0.9216	0.9198	0.9315
2	0.7452	0.7748	0.8155	0.8310	0.8347	0.8425	0.9153	0.9064	0.9396
3	0.7521	0.7660	0.8183	0.8319	0.8291	0.8467	0.9195	0.9149	0.9214

研究不同生长方向特征值均值随外界交流干扰强度的变化规律，如图 4-7 所示。



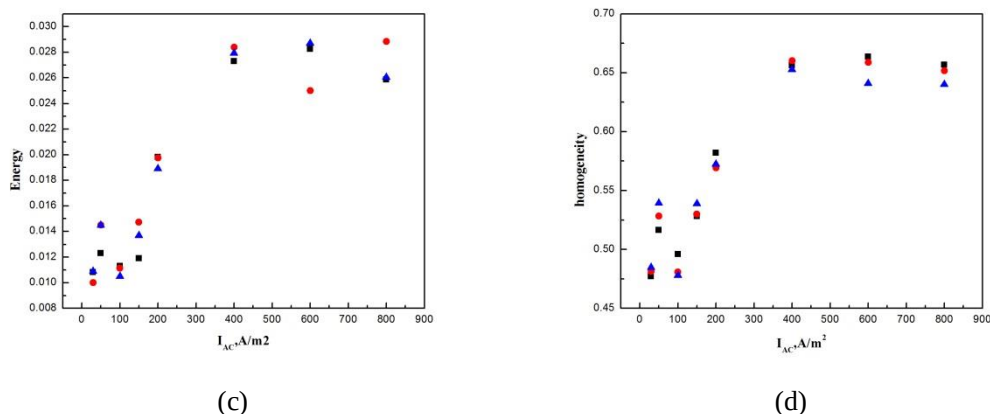


图 4-7 基于灰度共生矩阵特征值与交流电流密度关系图

Fig. 4-7 the relationship between AC densities and the eigenvalues of gray co-occurrence matrix

(a-d) Contrast、Correlation、Energy、Homogeneity

基于灰度共生矩阵的 4 个特征值 Contrast、Correlation、Energy、Homogeneity 随外界交流干扰强度变化规律如图 4-7 所示。特征值 Contrast 随着交流干扰增强而增大，腐蚀图像对比度的增加表明随外加干扰增强，腐蚀蚀坑沿深度和径向发展，使得图像对比度增强，所以特征值 Contrast 可间接反映交流干扰强弱。特征值 Correlation 反映灰度共生矩阵行、列相似程度，随着交流干扰强度增加，特征值呈增加趋势，且 400~800 A/m² 交流干扰下特征值变化减缓，即共生矩阵行、列相关性随着干扰增强而增大，且拟合趋势符合对数函数 $y = a * x^b$ ，其 *R-square* 误差为 0.9223，图像具有相似性为下节分形特征研究提供依据。

特征值 Energy、Homogeneity，随交流电流密度增加，这两个特征值呈增加的趋势，角二阶矩和逆差距都是度量图像分布均匀性的指标，腐蚀图像的逆差距和能量越小，度量图像越均匀，这两个特征值可作为图像均匀腐蚀向局部腐蚀转变的度量；0~150 A/m² 交流电流密度下，Energy 在 0.015 以下，Homogeneity 在 0.55 以下；150 ~800 A/m² 交流电流密度下，Energy 在 0.015 以上，Homogeneity 在 0.55 以上，这与第三章交流电流密度在 150 A/m² 后局部腐蚀蚀坑明显相一致。这表明基于腐蚀图像灰度共生矩阵的特征值可从微观角度与宏观腐蚀形貌相关联，为交流腐蚀形貌研究提供新思路。

表 4-4 图像能量、逆差距与不同交流干扰下腐蚀形貌的相关性

Tab. 4-4 The relationship between Energy、Homogeneity based on gray co-occurrence matrix and corrosion type under various AC densities

$I(A/m^2)$	Energy	Homogeneity	Corrosion type
0~150	<0.015	<0.55	uniform corrosion
200~800	>0.015	>0.55	pitting corrosion

综上所述，预处理后的图像 Energy、Homogeneity 特征值与不同交流干扰下试样腐蚀形貌之间具有相关性，可通过特征值大小分辨试样的腐蚀类型，进而确定局部腐蚀的发生；同时在已知交流干扰存在时，可通过比较不同腐蚀图像特征值大小判断干扰强弱。

4.5 腐蚀形貌分形特征

腐蚀过程的随机性导致腐蚀图像的无序性较强，常规的描述很难对腐蚀程度做更为具体的阐述，腐蚀速率（包括平均腐蚀速率和最大腐蚀速率）和电化学数据可表征金属材料的腐蚀行为，此外对腐蚀图像的数字分析也是描述腐蚀特征的重要手段。图 4-8(a)、(b)给出了交流电流密度为 $800 A/m^2$ 时图像的两个典型蚀孔部分，截取后处理成与原图像相同大小但不同像素含量的腐蚀图像。

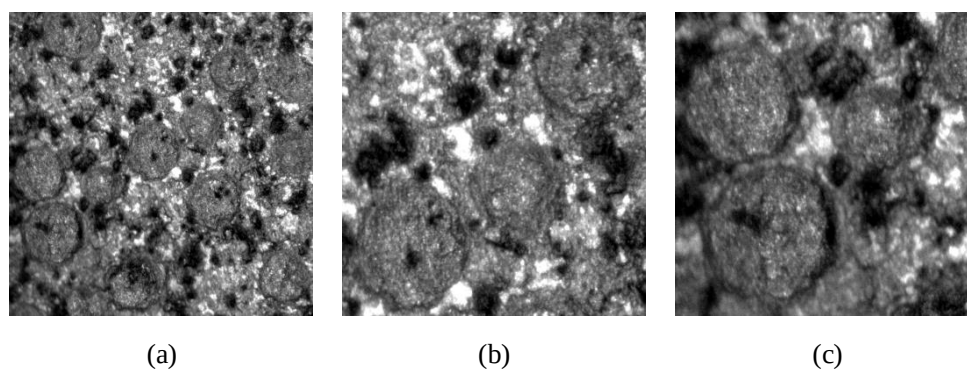


图 4-8 图像的两个典型区域

Fig.4-8 Different zones of the image

(a)腐蚀原图像；(b)、(c)图像两个不同部分

将选取的典型区域进行灰度处理后，提取其灰度直方图如图 4-9 所示。由图中可以看出，腐蚀图像原图与两个局部图像的灰度直方图分布非常相似，都只有一个峰，总体灰度分布覆盖 0~255 级，且灰度值主要分布在 50~150 之间，峰值在 100 左右，峰宽相

近。这表明，交流电流干扰下 X80 钢腐蚀形貌在不同尺度范围内具有自相似性。基于灰度共生矩阵的 Correlation 特征值提取也表明图像的局部和整体之间存在相关性，即具有一定的分形特征。

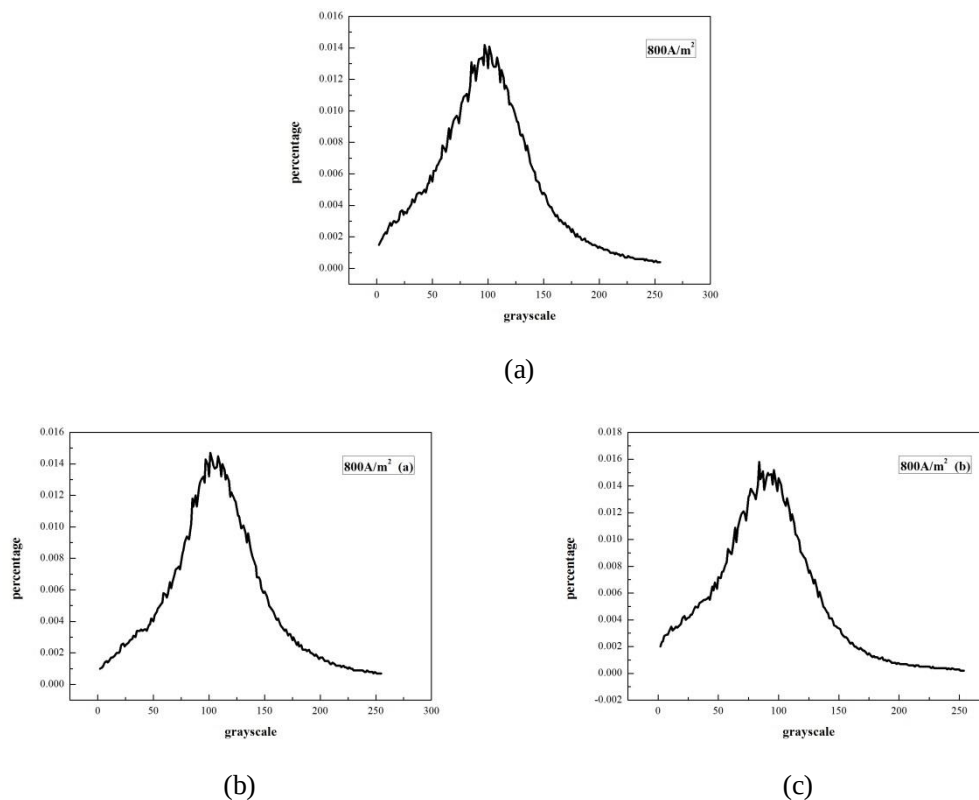
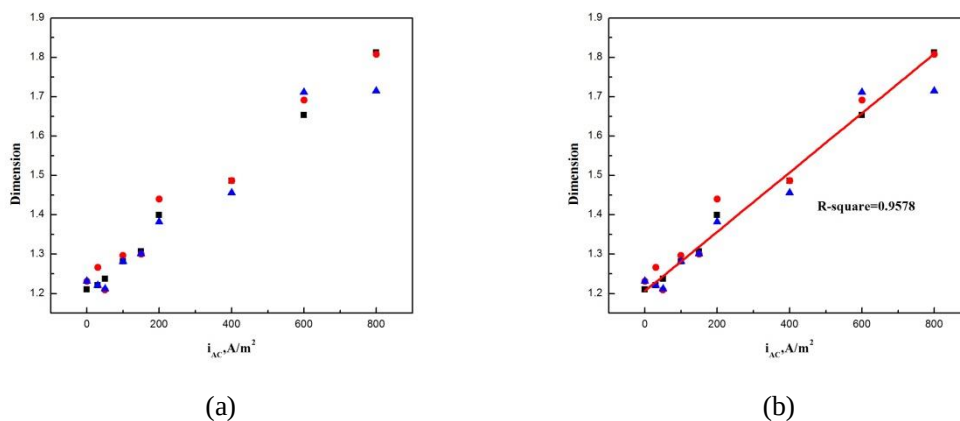


图 4-9 图像的两个典型区域

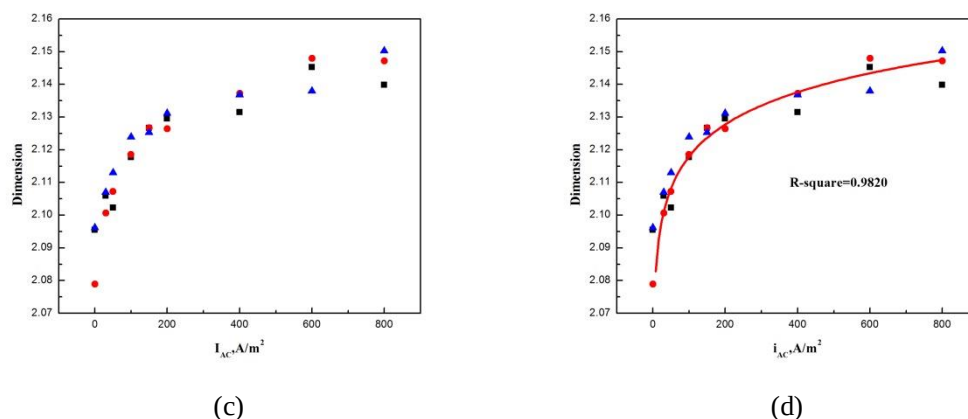
Fig.4-9 Different zones of the image

(a)腐蚀原图像；(b)、(c)图像两个不同部分

本节将提取不同交流干扰强度下腐蚀图像的分形特征，通过二维、三维两种分形维数从不同角度对交流干扰影响下 X80 管线钢腐蚀形貌进行描述，如图 4-10。



(a-b)腐蚀图像二维分形维数



(c-d)腐蚀图像三维分形维数

图 4-10 腐蚀图像分形特征与交流电流密度关系图

Fig.4-10 The relationship between AC densities and fractal feature of the image

图 4-10 为不同交流电流密度干扰下，腐蚀图像提取的二维、三维分形维数特征值，*a*、*c* 图为特征值数据，*b*、*d* 为特征值拟合曲线。二维、三维分形特征值都随着交流密度增加而增大，二维分形特征值增加呈线性，经拟合符合 $y = ax + b$ 形式，其 *R-square* 误差为 0.9578，该函数拟合度较好；三维分形特征值增大趋势逐渐减缓，经拟合其趋势符合幂函数 $y = a * x^b$ 形式，其 *R-square* 误差为 0.9820，该函数拟合度较好。随着交流干扰强度增加，腐蚀形貌越复杂，腐蚀面积和腐蚀复杂程度增加，腐蚀类型也发生转变，分形维数特征值增加。

当交流电在 0~150 A/m² 时，腐蚀图像的三维分形维数特征值变化较大，在 2.07~2.13 范围之内变化；随着外界干扰强度的增加，200~800 A/m² 分形维数特征值变化减缓，其均值在 2.15 以下。结合腐蚀图像形貌分析可知，干扰电流大于 150 A/m² 时，图像由均匀腐蚀向局部点蚀转变，可知图像的分形特征值变化趋势与腐蚀类型有关。由于点蚀蚀坑深度大、隐蔽性强，体现在数字图像上蚀坑灰度与周围未腐蚀试片灰度的差值较大，则局部腐蚀图像的三维分形维数特征值大于均匀腐蚀图像的三维分形维数特征值。

综上所述，图像分形维数是对腐蚀形貌的量化，提取腐蚀图像分形维数，并结合图像维数特征值大小和变化趋势的特点，判断交流干扰下管线钢的腐蚀类型和腐蚀形貌的复杂性；同时也可对比分形维数的大小，比较交流干扰强弱。

4.6 本章结论

由于交流电流密度对腐蚀形貌影响程度大于频率和 Cl^- 浓度, 本章主要研究不同交流电流密度条件下, X80 钢腐蚀图像特征值与腐蚀形貌的关系。

(1) 基于灰度直方图, 提取并分析了不同交流电流密度干扰下 X80 钢腐蚀图像的均值、歪斜度、能量等特征值。灰度直方图的均值和能量未表现出与腐蚀形貌很好的相关性, 图像峰态和不同交流干扰下的腐蚀形貌呈一定相关性, 当交流电流密度不大于 150 A/m^2 时, 灰度图像歪斜度 (kurtosis) 变化不大, 在 2.2306~2.8038 之间, 当交流电流密度大于 150 A/m^2 时, 图像歪斜度出现阶跃且稳定在 3.5 左右, 结合第三章腐蚀形貌观察可知, 此时试样出现明显局部腐蚀且腐蚀程度加深, 所以预处理后的图像峰态特征与不同交流干扰下试样腐蚀形貌之间具有相关性。

(2) 基于灰度共生矩阵, 提取并分析了不同交流电流密度干扰下 X80 钢腐蚀图像的对比度、相关性、能量、逆差距等特征值。其中特征值 Energy、Homogeneity 与不同交流干扰下试样腐蚀形貌有良好相关性, 两者为度量图像分布均匀性的指标, 可作为图像均匀腐蚀向局部腐蚀转变的度量; $0 \sim 150 \text{ A/m}^2$ 交流电流密度下, Energy 在 0.015 以下, Homogeneity 在 0.55 以下; $150 \sim 800 \text{ A/m}^2$ 交流电流密度下, Energy 在 0.015 以上, Homogeneity 在 0.55 以上。

(3) 基于腐蚀形貌的相似性, 提取并分析了不同交流电流密度干扰下 X80 钢腐蚀图像的二维、三维分形特征值。二维、三维分形特征值都随着交流密度增加而增大, 二维分形特征值增加呈线性, 经拟合符合 $y = ax + b$ 形式, 三维分形特征值增大趋势逐渐减缓, 经拟合其趋势符合幂函数 $y = a * x^b$ 形式, 可结合图像维数特征值大小和变化趋势这一特点, 判断交流干扰下管线钢的腐蚀类型和腐蚀形貌的复杂性; 同时也可对比分形维数的大小, 比较交流干扰强弱。

第五章 结论

本文通过文献调研、室内实验研究和 MATLAB 图像处理对不同交流电流密度、频率、Cl⁻浓度条件下 X80 钢腐蚀形貌和腐蚀速率进行研究，并得出了以下结论：

(1) 本文比较了两种电化学测试时常见交流干扰施加方式，其中将试片作为交流电源的一极来准确控制流过试片的电流，可有效扩大电流密度的研究范围，受环境影响小，调节方便，并设计了适合本实验的装置图。电化学测试结果表明：交流电对 X80 管线钢的阴极极化影响程度远大于阳极极化，在产物膜的形成与溶解速率相差不大时，极化曲线表现为两个零电流电位。腐蚀电位变化与交流干扰强度和电解质种类有关。

(2) 本实验条件下，随着交流干扰强度增加，X80 管线钢腐蚀形态由均匀腐蚀向点蚀转变，蚀坑直径和深度逐渐增大且蚀坑边缘平整性差，交流电流密度大于 150 A/m² 时，点蚀系数增大显著，局部腐蚀速率评价 X80 管线钢腐蚀程度更合理；当干扰频率较小时（50、60、100 Hz），试片布满诱发点蚀蚀坑，处于孕育阶段，无明显可测坑深，随干扰频率增加，蚀点减小且孕育数量减少，腐蚀速率降低；交流干扰和氯离子具有协同作用，当氯离子浓度大于 0.5 mol/L，蚀孔明显且呈圆形，圆孔周围试片表面较平整，在研究浓度范围内，试片最大腐蚀速率都大于平均腐蚀速率，且点蚀系数较大。

(3) 在 MATLAB 软件中基于灰度共生矩阵提取图像特征值，特征值 Energy、Homogeneity 与不同交流干扰下试样腐蚀形貌有良好的相关性，两者为度量图像分布均匀性的指标，可作为图像均匀腐蚀向局部腐蚀转变的度量；0~150 A/m² 交流电流密度下，Energy 在 0.015 以下，Homogeneity 在 0.55 以下；150~800 A/m² 交流电流密度下，Energy 在 0.015 以上，Homogeneity 在 0.55 以上。

(4) 由于腐蚀图像的自相似性，使用 MATLAB 软件提取图像的分形维数，发现腐蚀图像二维、三维分形维数都随着交流密度增加而增大，二维分形特征值增加呈线性，经拟合符合 $y = ax + b$ 形式，三维分形特征值增大趋势逐渐减缓，即干扰较弱时三维分形维数随交流电流密度变化较大，干扰较强时三维分形维数随交流电流密度变化较小，经拟合其趋势符合幂函数 $y = a * x^b$ 形式，可结合图像维数特征值大小和变化趋势这一特点，判断交流干扰下管线钢的腐蚀类型和腐蚀形貌的复杂性。

由于本文作者理论水平和实验条件的限制，对杂散电流对 X80 管线钢腐蚀形貌的影响研究存在一定的不足。在之后的研究中，可以从以下几个方面深入探讨：

(1) 建立腐蚀形貌随时间变化的实时变化模型, 研究平均腐蚀速率和最大腐蚀速率随时间变化的规律。

(2) 现场埋片和室内实验试片形貌进行对比, 在现场将试片埋入管道附近土壤并与管道电气连接, 测试桩内数据记录器可实时监测记录交流电流密度等信息, 便于对管道的交流干扰动力学过程做出直接评价, 验证室内实验的准确性; 通过延长实验时间、完善实验装置等并不断提高室内实验准确性。

(3) 进一步完善腐蚀形貌识别, 建立更适合本实验的形貌观察和识别装置, 研究对形貌边缘有更强识别和绘制功能的装置和相应程序。

参考文献

- [1]许立宁, 朱金阳, 徐欣,等. 埋地金属管道交流干扰腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(5):388-390.
- [2]冷煦耀, 吕苑露, 何悟忠. 盖州段输油管道交流干扰及其排除[J]. 管道技术与设备, 1998, 21(2):39-41.
- [3]吴长访, 王波, 裴青,等. 铁秦线管道交流杂散电流干扰检测与评价[J]. 管道技术与设备, 2014(1):36-38.
- [4]王文涛. 高压交、直流电力设施对埋地管道的干扰危害及检测[J]. 石油和化工设备, 2009, 12(9):51-55.
- [5]董亮, 路民旭, 杜艳霞,等. 埋地管道交流腐蚀的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(3):173-178.
- [6]Mccollum B, Ahlborn G H. The influence of frequency of alternating or infrequently reversed current on electrolytic corrosion[J]. Journal of the Franklin Institute, 1916, 182(1):108-110.
- [7]Bertocci U. AC Induced Corrosion: The Effect of an Alternating Voltage on Electrodes under Charge-Transfer Control[J]. Corrosion -Houston Tx-, 1979, 35:5(5):1281-1287.
- [8]Lalvani S B, Lin X A. A theoretical approach for predicting AC-induced corrosion[J]. Corrosion Science, 1994, 36(6):1039-1046.
- [9]Lalvani S B, Lin X. A revised model for predicting corrosion of materials induced by alternating voltages[J]. Corrosion Science, 1996, 38(10):1709-1719.
- [10]Bosch R W, Bogaerts W F. A theoretical study of AC-induced corrosion considering diffusion phenomena[J]. Corrosion Science, 1998, 40(2):323-336.
- [11]Jones D A. Effect of Alternating Current on Corrosion of Low Alloy and Carbon Steels[J]. Corrosion -Houston Tx-, 1978, 34(12):428-433.
- [12]Lazzari L, Goidanich S, Pedferri M, et al. Influence of AC on Corrosion Kinetics for Carbon Steel, Zinc and Copper[J]. 2005.
- [13]Ibrahim I, Takenouti H, Tribollet B, et al. Harmonic Analysis Study of the AC Corrosion of Buried Pipelines Under Cathodic Protection[J]. Corrosion, 2007.
- [14]Nielsen L, Rosenberg H, Baumgarten B, et al. AC Induced Corrosion in Pipelines:

- Detection, Characterization and Mitigation[J]. Corrosion, 2004.
- [15]Nielsen L. Role of Alkalization in AC Induced Corrosion of Pipelines and Consequences Hereof in Relation to CP Requirements[J]. Corrosion, 2005.
- [16]CEN/TS 15280: Evaluation of A.C. corrosion likelihood of buried pipelines – Application to cathodically protected pipelines[S], 2006.
- [17]Brenna A, Ormellese M, Lazzari L. A Proposal of AC Corrosion Mechanism of Carbon Steel in Cathodic Protection Condition[C]// NACE corrosion conference. 2013.
- [18]Carpentiers P, Gregoor R, Pourbaix A. AC corrosion: detection, investigations and mechanisms[J]. International Journal of Medical Microbiology Ijmm, 2003, 305(6):493-500.
- [19]Chen X, Li X G, Du C W, et al. Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbonded coating[J]. Corrosion Science, 2009, 51, 2242-2245.
- [20]ISO 15589-1: Petroleum and natural gas industries cathodic protection of pipeline transportation systems-on-land pipelines[S], 2003.
- [21]W.V.贝克曼, W.施文克, W.谱林兹. 阴极保护手册-电化学保护的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [22]Nielsen L, Galsgaard F. Sensor Technology for On-Line Monitoring of AC Induced Corrosion Along Pipelines[J]. 2005.
- [23]Technical Specification-Corrigendum to EN 12954: AC Corrosion of Buried Metallic Pipelines[S], 2004.
- [24]Hosokawa Y, Kajiyama F. New Cp Maintenance Concept For Buried Steel Pipelines-Current Density-based CP Criteria, and On-line Surveillance System for CP Rectifier[J]. 2004.
- [25]李自力, 杨燕. 金属材料交流腐蚀机理、影响因素及风险评估[J]. 化工学报, 2011, 62(7):1790-1799.
- [26]李自力, 杨燕. 金属管道交流腐蚀研究新进展[J]. 石油学报, 2012, 33(1):164-171.
- [27]朱敏, 杜翠薇, 李晓刚,等. 交流电频率对 X65 钢在 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 溶液中腐蚀行为的影响[J]. 材料工程, 2014(11):85-89.
- [28]Wendt J L, Chin D T. The a.c. corrosion of stainless steel—II. The breakdown of passivity of ss304 in neutral aqueous solutions[J]. Corrosion Science, 1985, 25(10):889-900.

- [29]Ragault I. AC Corrosion Induced by V.H.V. Electrical Lines on Polyethylene Coated Steel Gas Pipelines[J]. 1998.
- [30]Hanson H R, Smart J. AC Corrosion on a Pipeline Located in a HVAC Utility Corridor[C]. New Orleans: NACE Corrosion Congress, 2004, paper 04209.
- [31]Buchler M, Schoneich H G, Stalder F. 15th Biennial Joint Technical Meeting on Pipeline Research[C]. Orlando, PRCI, 2005, paper 16.
- [32]Buchler M, Stalder F, Schoneich H G. Ceacor-2004 International Colloquium, Sector A[C], Dresden, Ceacor, 2004:59.
- [33]Kajiyama F, Nakamura Y. Effect of Induced Alternating Current Voltage on Cathodically Protected Pipelines Paralleling Electric Power Transmission Lines[J]. Corrosion -Houston Tx-, 1999, 55(55):200-205.
- [34]Wakelin R, Gummow R, Segall S. AC Corrosion - Case Histories, Test Procedures, & Mitigation[J]. 1998.
- [35]胡士信. 阴极保护工程手册[M]. 第一版.北京: 化学工业出版社, 1999.
- [36]龚瑞祥, 杨印臣. 高压输电线路对埋地钢管的干扰与预防[J]. 上海煤气, 2011(4):13-15.
- [37]刘立群. 惠州管道沿线高压线交流干扰防治措施[J]. 管道技术与设备, 2013(3):39-41.
- [38]杜艳霞, 沙晓东, 刘骁. 江西天然气管道交流干扰检测与防护[J]. 油气储运, 2014, 33(1):56-60.
- [39]Machczyński W. AC-induced Corrosion Effects on Cathodically Protected Pipelines[C]// International Corrosion Engineering Conference. 2007.
- [40]SYT0032-2000. 埋地钢制管道交流排流保护技术指标[S]. 2000.
- [41]Liu Y C, Chen J F. Control scheme for reducing rail potential and stray current in MRT systems[J]. IEE Proceedings - Electric Power Applications, 2005, 152(3):612-618.
- [42]Pham K D, Thomas R S, Stinger W E. Analysis of stray current, track-to-earth potentials and substation negative grounding in DC traction electrification system[C]// Railroad Conference, 2001. Proceedings of the 2001 IEEE/ASME Joint. IEEE, 2001:141-160.
- [43]崔鼎新. 在电力线路电磁影响下管线上对地电压和电流分布[J]. 电网技术, 1977:92-99.
- [44]Chin D T. Corrosion by Alternating Current: Polarization of Mild Steel in Neutral

- Electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1983, 130(8):1714-1718.
- [45]Goidanich S, Lazzari L, Ormellese M. AC corrosion. Part 2: Parameters influencing corrosion rate[J]. Corrosion Science, 2010, 52(3):916-922.
- [46]Chin D T, Fu T W. Corrosion by alternating current: a study of the anodic polarization of mild steel in Na₂SO₄ solution[J]. Corrosion, 1979, 35(11): 514-523.
- [47]Xu L Y, Su X, Yin Z X. Development of a real-time AC/DC data acquisition technique for studies of AC corrosion of pipelines[J]. Corrosion Science, 2012, 61(4):215-223.
- [48]翁永基, 王宁. 碳钢交流电腐蚀机理的探讨[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(4): 270-274.
- [49]杜晨阳, 曹备, 关荫顺. 交流电干扰下-850mV(CSE)阴极保护电位准则的适用性研究[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(9):655-659.
- [50]朱敏, 杜翠薇, 李晓刚,等. 交流电频率对 X65 钢在 CO₃²⁻/HCO₃⁻溶液中腐蚀行为的影响[J]. 材料工程, 2014(11):85-89.
- [51]杨燕, 李自力, 文闯,等. 中性环境中 X70 钢的交流腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(4):291-294.
- [52]杨燕. X70 钢交流腐蚀行为及机理研究[D]. 中国石油大学(华东), 2013.
- [53]朱敏. 交流电作用下 X80 钢在高 pH 值溶液中的应力腐蚀开裂行为及机理研究[D]. 北京科技大学, 2015.
- [54]曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [55]姜子涛, 杜艳霞, 董亮,等. 交流电对 Q235 钢腐蚀电位的影响规律研究[J]. 金属学报, 2011, 47(8):997-1002.
- [56]唐红雁, 宋光铃, 曹楚南,等. 用极化曲线评价钢铁材料土壤腐蚀行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(4):285-292.
- [57]Fu A Q, Cheng Y F. Effects of alternating current on corrosion of a coated pipeline steel in a chloride-containing carbonate/bicarbonate solution[J]. Corrosion Science, 2010, 52(2):612-619.
- [58]Zhao J M, Zuo Y. Anodic Polarization Behaviors of Carbon Steel in Bicarbonate Solution[J]. Electrochemistry, 2005, 11(1):27-31.
- [59]Lu Z, Huang C, Huang D, et al. Effects of a magnetic field on the anodic dissolution, passivation and transpassivation behaviour of iron in weakly alkaline solutions with or

- without halides[J]. Corrosion Science, 2006, 48(10):3049-3077.
- [60]El-Naggar M M. Cyclic Voltammetric Studies of Carbon Steel in Deaerated NaHCO_3 Solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(9):911-918.
- [61]Tang Z, Hong S, Xiao W, et al. Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system[J]. Corrosion Science, 2006, 48(2):322-342.
- [62]Fernandes S Z, Mehendale S G, Venkatachalam S. Influence of frequency of alternating current on the electrochemical dissolution of mild steel and nickel[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1980, 10(5):649-654.
- [63]杜新燕, 秦风, 黄淑菊,等. 氯离子浓度对土壤腐蚀速率的影响[J]. 广东化工, 2011, 38(9):41-42.
- [64]王惠明, 史萍. 图像纹理特征的提取方法[J]. 中国传媒大学学报自然科学版, 2006, 13(1):49-52.
- [65]刘益新, 郭依正. 灰度直方图特征提取的 MATLAB 实现[J]. 电脑知识与技术, 2009, 5(32):9032-9034.
- [66]焦蓬蓬, 郭依正, 刘丽娟,等. 灰度共生矩阵纹理特征提取的 MATLAB 实现[J]. 计算机技术与发展, 2012, 22(11):169-171.
- [67]高程程, 惠晓威. 基于灰度共生矩阵的纹理特征提取[J]. 计算机系统应用, 2010, 19(6):195-198.
- [68]王守琰, 宋诗哲. 基于分形的金属材料海水腐蚀形貌图像分析诊断系统[J]. 金属学报, 2004, 40(1):94-98.
- [69]许述剑, 翁永基, 李相怡. 图像分维对腐蚀坑分布特征的表征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(2):109-113.
- [70]Sarkar N, Chaudhuri B B. An sufficient approach to estimate fractal dimension of texture images[J]. Pattern Recognize, 125(9):1035-1041.
- [71]马晓路, 刘倩, 胡开云,等. MATLAB 图像处理从入门到精通[M]. 中国铁道出版社, 2013:76-79.

攻读硕士期间获得的学术成果

(1) 攻读硕士期间发表的学术论文

- [1]寇杰, 付禹. 交流杂散电流密度对 X80 钢的腐蚀行为研究[J]. 腐蚀与防护, 2016.(录用)

(2) 攻读硕士期间参与竞赛情况

- [1] 第六届中国石油工程设计大赛综合组, 全国一等奖
[2] 第五届中国石油工程设计大赛地面单项组, 全国三等奖

致 谢

时光荏苒，岁月如梭，七年前，我背满求知的渴望来到中国石油大学（华东）开始求学生涯。还记得彼时的灿烂星空，温润空气，沙滩海浪。一路走来，有艰辛与泪水，更多的是坚实和温暖。又要重新背起行囊，开始人生的又一段旅途，我想将所有的温暖和祝福，送给一路走来陪伴我、帮助我的同学和朋友们，是你们的无私关爱与支持让我的研究生生涯画上圆满的句号。

首先，我要感谢我的导师寇杰教授。从论文选题、方向确定、实验方案制定、小论文发表和论文定稿，每一个环节都给予我耐心的指导和无私的帮助。课题组内按期汇报使得老师可以及时帮助我发现问题，并为我解决问题提出新的思路。寇老师严谨的治学态度、耐心无私的指导，深深地感染我，使我受益匪浅。

同时，我要衷心的感谢李自力老师在提供实验器材和实验后期观察设备上对我的帮助；感谢杨超同学从始至终的指导与帮助，指点并帮助我解决了许多研究过程中遇到的难题；感谢崔淦师兄在论文开题时给予我的帮助；感谢张守鑫师兄在论文结构和答辩注意事项上给予我的帮助。是他们严谨的治学态度，认真踏实的做事风格，耐心无私的指导帮助，使我顺利完成论文，并深深影响我的做人做事准则，温柔而有力量，宽容且有标准。笔轻字浅，道不尽我的尊敬与感激，唯愿生活不疑真心。我回忆中黄岛每一个朝阳和繁星下的校园，都有你们认真的笑脸。

此外，我要感谢和我一起学习生活的师兄、师姐、师弟、师妹、同级的小伙伴们和我的舍友，感谢他们在我实验过程中给予我的理解和帮助。

最后，我要特别感谢我的家人，是你们坚定的话语、毫无保留的关爱、理性的指引使我克服了很多困难，少走了许多弯路，让我能沐浴阳光继续前行。

七年的校园生活接近尾声，能够成为母校的学子是我一生的骄傲与幸运，我将带着这七年积蓄的能量继续前行，唯真唯实。感恩母校对我的教育和培养，祝愿母校越来越好！