

# 耦合多电极矩阵传感技术在埋地腐蚀中的应用

黄颖军, 楼淼, 李莎莎, 芦玉峰

(西北核技术研究所, 西安 710024)

**摘要:** **目的** 介绍耦合多电极矩阵传感技术的工作原理及系统组成, 研究 16MnR 钢在轻集料混凝土和膨润土填埋环境下的腐蚀规律。**方法** 将腐蚀探头埋于轻集料混凝土和膨润土两种户外填埋环境中, 研究 16MnR 钢在两种环境中的腐蚀规律; 采用实验室包裹块形式进行干湿交替加速腐蚀, 研究加速试验方法的加速效果。**结果** 16MnR 钢在膨润土和轻集料混凝土中的年平均局部腐蚀速率分别为  $23.7 \mu\text{m/a}$  和  $0.11 \mu\text{m/a}$ ; 在干湿交替加速腐蚀条件下, 膨润土环境的平均腐蚀速率为  $109.1 \mu\text{m/a}$ , 轻集料混凝土环境的平均局部腐蚀速率为  $1.7 \mu\text{m/a}$ 。**结论** 16MnR 钢在膨润土环境下的局部腐蚀速率与环境温度的变化趋势相同; 轻集料混凝土对 16MnR 钢的腐蚀防护效果优于膨润土。采用干湿交替加速腐蚀方法, 16MnR 钢在轻集料混凝土和膨润土环境的腐蚀效果分别提高了 17 倍和 5 倍。

**关键词:** 耦合多电极矩阵传感技术; 埋地容器; 腐蚀速率; 在线监测; 轻集料混凝土; 膨润土

**中图分类号:** TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)08-0110-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.08.020

## Application of Coupled Multielectrode Array Sensors in Buried Corrosion

HUANG Ying-jun, LOU Miao, LI Sha-sha, LU Yu-feng

(North-west Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To introduce the operating principle and system composition of coupled multielectrode array sensors (CMAS), and study the corrosion law of 16MnR steels buried in light aggregate concrete and bentonite. **Methods** The corrosion monitors were buried in outdoor environments of light aggregate concrete and bentonite, to study the corrosion law of 16MnR steels in these two surroundings. The speedup of dry-wet alternate accelerated corrosion was studied in lab by burying the detectors in laboratory wrapped pieces. **Results** The annual average localized corrosion rate of 16MnR steels was  $23.7 \mu\text{m/a}$  and  $0.1 \mu\text{m/a}$  in bentonite and light aggregate concrete, respectively. The average localized corrosion rate of 16MnR steels in bentonite and light aggregate concrete was  $109.1 \mu\text{m/a}$  and  $1.7 \mu\text{m/a}$  respectively by dry-wet alternate accelerated corrosion. **Conclusion** The localized corrosion rate of 16MnR steels in bentonite changed with the environment temperature. The light aggregate concrete had better corrosion prevention effect than bentonite on 16MnR steels. The accelerated ratios of dry-wet alternate accelerated corrosion were approximately 17 and 5 in light aggregate concrete and bentonite, respectively.

**KEY WORDS:** coupled multielectrode array sensors; buried vessel; corrosion rate; on-line monitoring; light aggregate concrete; bentonite

收稿日期: 2015-04-22; 修订日期: 2015-05-12

Received: 2015-04-22; Revised: 2015-05-12

作者简介: 黄颖军(1987—), 男, 浙江人, 硕士, 工程师, 主要从事金属材料的腐蚀与防护研究。

**Biography:** HUANG Ying-jun(1987—), Male, from Zhejiang, Master, Engineer, Research focus: metal corrosion and protection.

目前,国内化工、核电等领域均对有毒有害物质采用密封容器封存填埋处理,如果此类容器发生腐蚀泄漏,将对环境和人类造成不可估量的危害<sup>[1-2]</sup>。因此,必须对埋地容器腐蚀状况进行实时监测,做到早发现早处理,将危害降到最低。目前,埋地容器的外腐蚀防护主要是通过通过在容器外涂装防腐涂层,并采用特殊填埋材料实施保护。国内外对于埋地管道外腐蚀监测技术报道很多(Pearson 检测法、管中电流测绘法、直流电位梯度法、密间隔极化电位法等)<sup>[3-4]</sup>,对埋地容器的外腐蚀监测技术鲜有报道。埋地容器由于结构特点与管道完全不同,因而将常规的埋地管道外腐蚀监测技术用于埋地容器外腐蚀监测未必可行。金属材料的腐蚀包括全面腐蚀和局部腐蚀,其中82%的腐蚀损耗由局部腐蚀引起<sup>[5-6]</sup>。因此,研究埋地容器局部腐蚀的在线监/检测方法,对于判断容器腐蚀状态和预防泄漏发生具有重要的意义。

耦合多电极矩阵传感器技术(CMAS)是近年来最成熟的局部腐蚀监测技术。由美国西南研究院开发的耦合多电极矩阵腐蚀监测仪,是目前唯一可实现局部腐蚀定量测量的仪器;该仪器检测灵敏度高,反应时间短,使用寿命可达10 a,可实现在液体、气体、土壤、混凝土、油水混合物等多种环境的腐蚀监测<sup>[7]</sup>。压实后的膨润土对水和污染物有良好的阻滞作用,轻集料混凝土由于能提供碱性环境,可有效减缓金属腐蚀。本实验选用上述两种材料作为填埋介质,通过耦合多电极矩阵腐蚀监测仪,对容器用16MnR钢在轻集料混凝土和膨润土户外填埋环境下的原位腐蚀状况,以及实验室干湿交替加速环境下的腐蚀状况进行在线监测,分析该技术用于埋地容器外腐蚀监测的可行性<sup>[8-9]</sup>。

## 1 耦合多电极腐蚀监测系统

耦合多电极腐蚀监测系统主要由探头、腐蚀监测仪、计算机及配套软件组成。该系统具备检测腐蚀速率、pH值、腐蚀电位、氧化还原电位(ORP)、温度和湿度的能力,每项功能都配有专用传感器。本文所用的S-36型耦合多电极腐蚀监测仪在检测腐蚀速率时测量范围为 $0.02 \mu\text{m/a} \sim 25 \text{ mm/a}$ ,反应时间为30 s,可用于测量9电极、16电极、25电极和36电极探头。

CMAS系统的腐蚀原理如图1所示<sup>[10]</sup>。金属在腐蚀过程中,由于电极表面微观成分并不均匀,必然存在氧化还原性能的差异,导致发生点蚀或间隙腐

蚀。此时,局部腐蚀电流会从腐蚀较严重的部位(阳极)向腐蚀相对较轻或者没有发生腐蚀的部位(阴极)流动。由法拉第定律可知,电流大小和质量损失为定量关系,通过零电阻电流计测量这些微弱的腐蚀电流,能够精确地采集到电极材料的局部腐蚀电流、局部腐蚀速率、平均腐蚀速率、腐蚀深度等数据信息,通过分析这些数据就可以较全面地分析材料局部腐蚀状况。CMAS系统正是利用了这一原理实现了对电极材料的局部腐蚀检测。在实际检测过程中,腐蚀检测探头是由多根与被测金属材质相同的丝束电极组成,电极之间一般用环氧树脂或聚四氟乙烯等绝缘材料隔开,电极顶端暴露在环境中,电极的尾端分别连接一个零电阻电流计(测量精确度可达pA级),所有电极最终耦合在一起,用于实现对每个电极单独采集腐蚀数据。

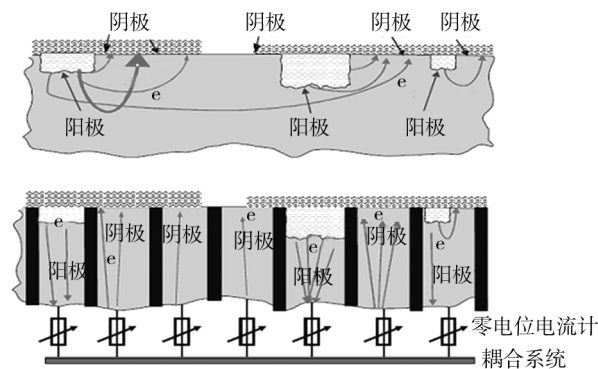


图1 耦合多电极腐蚀监测系统工作原理

Fig. 1 The operating principle of coupled multielectrode array sensors

## 2 实验

实验在新疆库尔勒地区开展,采用美国凯尔仪器公司生产的S-36型耦合多电极矩阵腐蚀监测仪测试腐蚀数据,探头选用9针的16MnR钢腐蚀探头,电极之间填充绝缘树脂,电极顶端裸露,用于和腐蚀环境直接接触。仪器采样周期为30 min,采样时间为30 s,以9个电极所测年局部腐蚀速率的平均值作为分析数据。实验采用室外填埋实时监测和实验室干湿交替加速实验两种方法,分别采用轻集料混凝土和200目柯尔碱膨润土作为填埋介质。轻集料混凝土养护周期为7 d;膨润土水的质量分数为26%,压实干密度为 $1.4 \text{ g/cm}^3$ <sup>[11]</sup>。室外填埋坑尺寸为 $100 \text{ cm} \times 100 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ ,实验室包裹块尺寸为 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 。干湿交替实验测试膨润土包裹环境时安装湿度探头

(轻集料混凝土环境),水的质量分数为26%,浸泡液体采用当地桶装水。在检测户外埋地环境腐蚀状况时,16MnR钢腐蚀探头在膨润土填埋环境的腐蚀数据从2013年7月测至2014年12月,轻集料混凝土填埋环境的腐蚀数据从2013年7月测至2014年7月。

### 3 结果与分析

#### 3.1 室外填埋实时监测数据分析

耦合多电极探头在膨润土填埋环境下的年平均腐蚀速率测试数据如图2所示。由图2可知,16MnR钢裸钢探头在膨润土中的腐蚀速率和库尔勒地区全年气温变化规律基本一致(具体环境数据由网络提供),呈现出良好的周期性波动。2013年7月—9月,探头受高温影响,出现了较多的信号波动,年平均腐蚀速率在30~100  $\mu\text{m}/\text{a}$ 波动,但整体呈上升趋势;2013年9月—2014年1月,随着环境气温降低,土壤开始结冻,液态水凝固,一定程度上阻隔了空气中的 $\text{O}_2$ 进入土壤,同时也降低了腐蚀离子交换速度,导致阴极反应变慢,年平均腐蚀速率逐渐降低到3  $\mu\text{m}/\text{a}$ ;2014年1月—7月,随着气温回暖,冻土开始融化,液态水增多,腐蚀离子含量和氧含量回升,年平均腐蚀速率又逐渐上升至25  $\mu\text{m}/\text{a}$ ,并在7月—9月高温期上升到50  $\mu\text{m}/\text{a}$ ,后又随气温下降。从整条数据曲线变化规律看,16MnR钢裸钢在膨润土填埋环境下的平均局部腐蚀速率基本随环境温度在3~100  $\mu\text{m}/\text{a}$ 波动,年度累计腐蚀量为23.7  $\mu\text{m}$ ,说明在防腐涂层遭到破坏后,16MnR钢基体在膨润土填埋环境下依然具备较低的腐蚀速率,体现了柯尔碱膨润土作为回填材料时对埋地容器良好的防腐作用。CMAS系统在连续监测过程中数据较稳定,说明该技术具备在膨润土

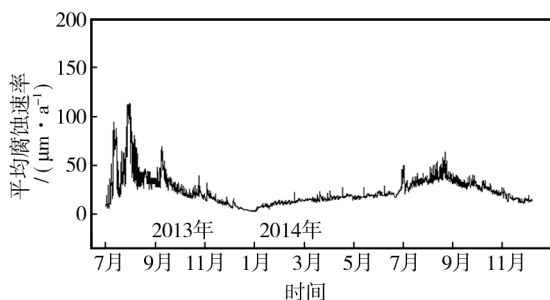


图2 16MnR钢在膨润土填埋环境下的腐蚀速率

Fig. 2 The corrosion rate monitoring data of 16MnR steels in bentonite

填埋环境下实施长期监测金属容器腐蚀状况的能力,有望成为预防埋地容器金属基体破损失效的技术手段。

耦合多电极探头在轻集料混凝土填埋环境下的年平均腐蚀速率测试数据如图3所示。由图3数据可知,16MnR钢裸钢探头在轻集料混凝土中的年平均局部腐蚀速率为0.1  $\mu\text{m}/\text{a}$ ,腐蚀非常缓慢,随气温变化的波动也不明显,是作为回填材料的绝佳选项。轻集料混凝土属高碱性环境,16MnR钢处于碱性环境中在表面能形成了一层十分致密的钝化膜,钝化膜牢牢吸附在钢基体表面,使基体阳极反应难以进行,阻止了16MnR钢的腐蚀;此外,由于混凝土属于高电阻材料,对阳极和阴极之间的腐蚀电流有很强的抑制作用,因而能有效降低钢材的腐蚀速度<sup>[12-15]</sup>。轻集料混凝土对16MnR钢裸钢的腐蚀防护效果较好,可有效延长填埋容器使用寿命,填埋前对容器进行防腐涂装后,再用轻集料混凝土进行填埋将更大程度地发挥该填埋介质的防腐效果,延长埋地容器安全年限。

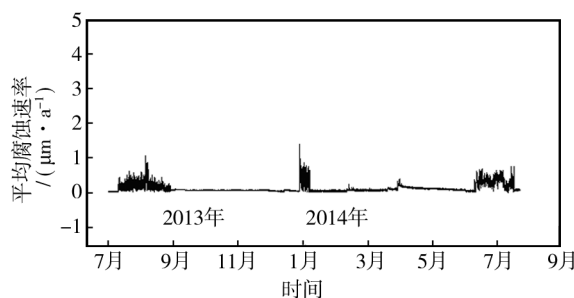


图3 16MnR钢在轻集料混凝土填埋环境下的腐蚀速率

Fig. 3 The corrosion rate monitoring data of 16MnR steels in light aggregate concrete

#### 3.2 实验室干湿交替加速实验数据分析

经过多次实验,最后确定膨润土包裹块中干湿交替实验周期为:浸泡3 d,干燥12 d。实验前,先陈腐1 d。腐蚀速率从浸泡时开始测定,如图4所示。由图4可得,浸泡初期,包裹块相对湿度维持在35%左右,膨润土表现出了良好的阻水性,腐蚀速率稳定在15  $\mu\text{m}/\text{a}$ 左右;浸泡2 d后,包裹块阻水性失效,相对湿度急剧上升,并在第3 d达到最大值56.8%,腐蚀速率缓慢上升至60  $\mu\text{m}/\text{a}$ ;浸泡2 d后进行干燥,相对湿度开始持续下降,腐蚀速率在干燥开始的4 d无明显变化,在干燥第7 d,腐蚀速率开始急剧上升,在24 h内从70  $\mu\text{m}/\text{a}$ 急剧上升到460  $\mu\text{m}/\text{a}$ (相对湿度为33.6%),并在3 d内回到200  $\mu\text{m}/\text{a}$ ,并在后续5 d逐



渐下降至  $40 \mu\text{m/a}$  左右。可见,相对湿度最大时腐蚀速率并未达到最大值,而是在干燥 5 d 后(相对湿度为 33.6%)平均腐蚀速率达到最大值。腐蚀速率与  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , 腐蚀离子等诸多因素有关,浸泡 3 d 时由于长时间浸泡导致包裹块内氧含量较低,制约了腐蚀的发生;在干燥第 6 d,包裹块相对湿度虽然降至 33.6%,但此时包裹块由于表面出现龟裂,腐蚀离子和  $\text{O}_2$  大量渗入到包裹块内部,使腐蚀速率达到最大。采用干湿交替的方法,在一个周期内(15 d)的平均腐蚀速率可达  $109.1 \mu\text{m/a}$ ,相比于埋地测试的  $23.7 \mu\text{m/a}$ ,提高了约 5 倍,为后期研究 16MnR 钢在柯尔碱膨润土埋地环境下的腐蚀产物和腐蚀规律提供了一种简单有效的加速腐蚀方法。

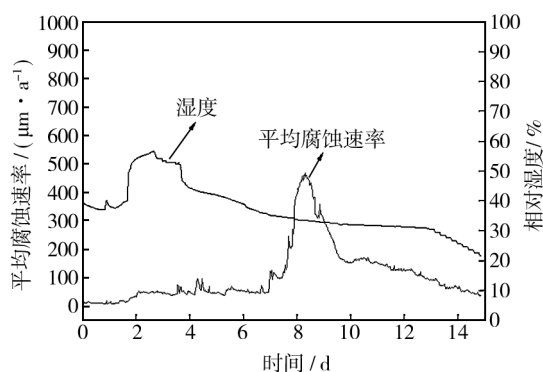


图4 16MnR 钢在膨润土包裹块中干湿交替加速腐蚀实验数据

Fig. 4 The corrosion rate data of 16MnR steels in bentonite by the method of dry-wet alternate accelerated corrosion

混凝土包裹块前 7 d 为混凝土养护固化过程,养护结束后直接浸泡,混凝土包裹块的腐蚀速率数据如图 5 所示。养护期间平均腐蚀速率随着每日浇水和干燥过程出现相应波动,但是整体呈下降趋势,腐蚀速率从  $15 \mu\text{m/a}$  逐渐降至  $2 \mu\text{m/a}$ ;第 8 d 开始浸泡,但浸泡 7 d 平均腐蚀速率一直维持在  $2 \mu\text{m/a}$  左右。养护开始时混凝土呈浆液状态,浆液中  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  等腐蚀成分含量充足,裸钢表面刚放入浆液中时活性最大,腐蚀最剧烈,导致腐蚀速率上升至  $15 \mu\text{m/a}$ ;包裹块经过 0.5 d 固化后,结构开始变得致密,减缓了腐蚀离子和  $\text{O}_2$  的进入,同时裸钢在和混凝土浆液反应后形成了致密的钝化膜牢牢吸附在电极表面,导致平均腐蚀速率迅速下降至  $5 \mu\text{m/a}$ ;在随后 6 d 的养护过程中,包裹块进一步致密化,形成了大量密封孔,阻碍了  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  的进入,导致腐蚀速率进一步下降(养护加水过程中平均腐蚀速率因水含量的变化出现小

的波动);浸泡过程中,由于腐蚀状态已经固定,钝化膜保护效果明显,导致后期浸泡期间腐蚀速率一直维持在  $1.7 \mu\text{m/a}$ ,相比于户外埋地时的腐蚀速率提高了约 17 倍。可见,16MnR 钢在轻集料混凝土环境下采用干湿交替加速腐蚀的方法可有效提高腐蚀速率,但由于轻集料混凝土对 16MnR 钢良好的防护效果,使得最终的腐蚀速率依然很低,可见该埋地材料防护性能良好。

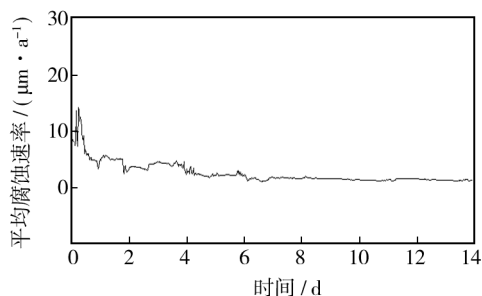


图5 16MnR 钢在轻集料混凝土包裹块中干湿交替加速腐蚀实验数据

Fig. 5 The corrosion rate data of 16MnR steels in light aggregate concrete by the method of dry-wet alternate accelerated corrosion

## 4 结论

耦合多电极腐蚀监测技术在户外实地检测和实验室干湿交替环境下都具备对 16MnR 钢进行局部腐蚀速度在线监测的能力。研究表明:1) 16MnR 钢裸钢在膨润土埋地环境下的平均局部腐蚀速率基本随环境温度波动,年平均局部腐蚀速率仅为  $23.7 \mu\text{m/a}$ ,体现出膨润土对 16MnR 钢良好的防护效果;2) 轻集料混凝土对 16MnR 钢裸钢的腐蚀防护效果良好;3) 采用干湿交替加速腐蚀的方法,膨润土包裹环境下 16MnR 钢的平均腐蚀速率提高了约 5 倍,轻集料混凝土环境下的局部腐蚀速率提高了 17 倍,但腐蚀速率依然很低。

## 参考文献

- [1] 袁涛,王晓宇,栗再新,等.核废物处理途径的探讨[J].科学技术与工程,2004,4(10):861—867.  
YUAN Tao, WANG Xiao-yu, LI Zai-xin, et al. Discussion of Radioactive Waste Disposal Approach[J]. Science Technology and Engineering, 2004, 4(10): 861—867.
- [2] 刘志全,李丽和,李秀金,等.石油化工污染土壤中萘的生态风险评价[J].中国环境科学,2006,26(6):746—

750.  
LIU Zhi-quan, LI Li-he, LI Xiu-jin, et al. Ecological Risk Assessment of Naphthalene in the Soil of a Petrochemicals-contaminated Site[J]. China Environmental Science, 2006, 26(6): 746—750.
- [3] 时乔伟, 孙雷. 埋地钢质管道外腐蚀检测技术[J]. 石油天然气学报, 2009, 31(4): 371—373.  
SHI Qiao-wei, SUN Lei. Technology of External Corrosion Protection of Buried Steel Pipelines[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2009, 31(4): 371—373.
- [4] 黄颖军, 楼森, 芦玉峰, 等. 埋地环境下容器外腐蚀检测技术浅析[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 122—126.  
HUANG Ying-jun, LOU Miao, LU Yu-feng, et al. Analysis of Detection Technology for the External Corrosion of Buried Vessel[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 122—126.
- [5] 白新德. 材料腐蚀与控制[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.  
BAI Xin-de. Corrosion and Control of Materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005.
- [6] 朱相荣, 王相润. 金属材料的海洋腐蚀与防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.  
ZHU Xiang-rong, WANG Xiang-run. Corrosion and Protection of Metals in Marine Environment[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1999.
- [7] 郑立彬, 兰云峰, 周伟, 等. 耦合多电极矩阵传感器在循环冷却水系统的应用[J]. 材料与冶金学报, 2013, 12(2): 145—148.  
ZHENG Li-bin, LAN Yun-feng, ZHOU Wei, et al. Coupled Multielectrode Array Sensors Application of the Cooling Water System[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2013, 12(2): 145—148.
- [8] 郭军科, 于金山, 彭翔, 等. 加速腐蚀实验研究碳钢的大气腐蚀行为[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 68—73.  
GUO Jun-ke, YU Jin-shan, PENG Xiang, et al. Study on the Atmospheric Corrosion Behavior of Carbon Steel using Accelerated Corrosion Test[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 68—73.
- [9] 王晶晶, 董士刚, 叶美琪, 等. 环氧涂层室外暴晒和室内加速老化试验相关性研究[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 36—39.  
WANG Jing-jing, DONG Shi-gang, YE Me-qi, et al. Correlation between Outdoor-exposure and Indoor-accelerated Aging Test for Epoxy Coating[J]. Surface Technology, 2006, 35(1): 36—39.
- [10] 陈建设, 杨栋, 付东宇, 等. 耦合多电极矩阵传感器在局部腐蚀监/检测中的应用[J]. 材料与冶金学报, 2008, 7(3): 233—238.  
CHEN Jian-she, YANG Dong, FU Dong-yu, et al. Coupled Multielectrode Array Sensors for Localized Corrosion Monitoring[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2008, 7(3): 233—238.
- [11] 楼森, 芦玉峰, 周萌, 等. Zn, Al 合金涂层在膨润土中的加速腐蚀实验研究[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 32—34.  
LOU Miao, LU Yu-feng, ZHOU Meng, et al. Study on Accelerated Corrosion Experiments of Zn, Al Alloy Coatings in Bentonite[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 32—34.
- [12] 李富民, 袁迎曙, 耿欧, 等. 混凝土中钢筋腐蚀速率的理论模型[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2009, 37(8): 83—87.  
LI Fu-min, YUAN Ying-shu, GENG Ou, et al. Theoretical Models of Corrosion Rate of Steel Bars Embedded in Concrete[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2009, 37(8): 83—87.
- [13] 李兰强, 董士刚, 杜荣归, 等. 一维阵列电极法研究钢筋在混凝土中的腐蚀行为[J]. 电化学, 2010, 16(1): 60—64.  
LI Lan-qiang, DONG Shi-gang, DU Rong-gui, et al. Studied Corrosion Behaviors of Reinforcing Steel in Concrete by a Single-dimensional Array Electrode[J]. Electrochemistry, 2010, 16(1): 60—64.
- [14] 胡金丰, 李国希, 邓恺, 等. 用丝束电极研究混凝土中钢筋腐蚀的不均匀性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 88—92.  
HU Jin-feng, LI Guo-xi, DENG Kai, et al. Study on Non-uniform Corrosion of Rebar Embedded in Concrete by Wire Beam Electrode[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(2): 88—92.
- [15] 林翠, 赵晴, 杜楠, 等. 碳钢在混凝土模拟溶液中的腐蚀测试研究[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 44—47.  
LIN Cui, ZHAO Qing, DU Nan, et al. Corrosion Measurement of Carbon Steel in Simulated Concrete Solution[J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 44—47.

(上接第 80 页)

- [18] 赵斌, 吴建生, 孙坚, 等. TiAl 基合金高温气体渗氮[J]. 金属学报, 2001, 37(8): 837—840.  
ZHAO Bin, WU Jian-sheng, SUN Jian, et al. High-temperature Gas Nitridation of TiAl Based Alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(8): 837—840.
- [19] THONGTEM S, THONGTEM T, MCNALLAN M. High Temperature Nitridation and Oxidation of Ti Based Alloys[J]. Surface and Interface Analysis, 2001, 32(1): 306—309.