

耦合多电极矩阵传感技术在埋地金属 腐蚀监测中的应用

孙冬梅¹, 孙晓冬²

(1. 北京聚源达科技有限公司, 北京 100085; 2. Corr Instruments LLC, NV 89706, USA)

摘要: **目的** 采用耦合多电极矩阵传感器 (CMAS) 测量不同状态下的埋地金属腐蚀速率。**方法** 将腐蚀探头插入到含蒸馏水和 3.5% 模拟海水的饱和土壤中, 通过将探头向上提升, 测量金属在饱和土壤、水-空气界面、疏松土壤中的腐蚀速率。对两只腐蚀探头分别进行杂散电流干扰、阴极保护处理, 一只探头处于自由电位状态, 测量三只探头在土壤中的腐蚀速率。**结果** 在含蒸馏水和 3.5% 模拟海水的饱和土壤中, 测量的金属稳态腐蚀速率约为 2~15 $\mu\text{m/a}$, 金属在含海水饱和土壤中的腐蚀速率并未高于含蒸馏水饱和土壤。在土壤中形成充满水的空间里, 水-空气界面附近金属材料的腐蚀速率比饱和土壤中高 2 个数量级。杂散电流对埋地金属的腐蚀速率影响巨大, 与自由状态下的埋地金属相比, 受杂散电流干扰的埋地金属腐蚀速率提高 2 个数量级。在阴极保护电位为 -0.9 V 的情况下, 腐蚀速率约为 0.01 $\mu\text{m/a}$, 接近 CMAS 系统检测最低限。**结论** 耦合多电极矩阵传感器 (CMAS) 能够有效测试埋地金属不同状态下的腐蚀速率。

关键词: 埋地金属; 腐蚀监测; 杂散电流; 阴极保护

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.04.007

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)04-0039-06

Application of Coupled Multielectrode Array Sensors in Corrosion Monitoring of Metal Buried in Soil

SUN Dong-mei¹, SUN Xiao-dong²

(1. Beijing Polytech Inc, Beijing 100085, China; 2. Corr Instruments LLC, NV 89706, USA)

ABSTRACT: The paper aims to measure the corrosion rate of carbon steel buried in the soil with a coupled multielectrode array sensor. The corrosion probe was inserted into the saturated soil containing distilled water and 3.5% simulated seawater. The probe was raised during the measurement to measure the corrosion rate of metal in the saturated soil, near the water-air interface, and loose soil. The two probes were affected by stray current and cathodic production. One probe was kept under free potential. Three probes were inserted into the soil to measure the corrosion rate. The measurement results showed that the steady state corrosion rate measured in saturated soil containing sea distilled water and 3.5% simulated seawater was found to be approximately 2 to 15 $\mu\text{m/a}$. The corrosion rate of metal in saturated soil containing sea water was not higher than that of the saturated soil containing distilled water. However, the corrosion rate in a space filled with water was 2 orders of magnitude higher than those found in the densely packed soil saturated with water. It was demonstrated that the corrosion rate affected by stray current was increased by 2 magnitudes compared with the rate under free potential. Under the cathodic protection potential was -0.9 V,

收稿日期: 2019-10-10; 修订日期: 2019-11-27

Received: 2019-10-10; Revised: 2019-11-27

作者简介: 孙冬梅 (1981—), 女, 硕士, 主要研究方向为金属材料的腐蚀与防护。

Biography: SUN Dong-mei (1981—), Female, Master, Research focus: metal corrosion and protection.

the corrosion rate was approximate to 0.01 $\mu\text{m/a}$, which is close to the lowest limit of CMAS system detection. The coupled multielectrode sensor can measure the corrosion rate of buried metal under different conditions effectively.

KEY WORDS: buried metal; corrosion monitoring; stray current. cathodic protection

腐蚀是金属和周围环境发生化学或电化学反应而被破坏的现象，是一种悄然进行的过程^[1]。腐蚀监测是实时监测工业设备的腐蚀状况。目前，腐蚀监测技术主要有离线监测和在线监测两种方法，主要包括：挂片法、电阻法、电感法、线性极化法等。失重法是传统的腐蚀监测手段，能够比较真实地反映设备的腐蚀情况，但由于监测周期长，测得的结果为一段时期内的平均腐蚀速度，不能及时反映设备在某一点的腐蚀速度。电阻法、电感法^[2]及线性极化法所测的腐蚀速率为均匀腐蚀速度，不能提供局部腐蚀信息。在实际的工业生产中，90%的设备失效是由非均匀腐蚀引起的^[3]。

目前，局部腐蚀速率的测试仍是个难题。美国西南研究院研发了用于测量局部腐蚀速率的耦合多电极矩阵传感器^[4-8]，该仪器通过直接测量金属被腐蚀部位产生的腐蚀电流，进而计算出局部腐蚀速率。这种方式降低了外界因素对测试结果的干扰。

1 耦合多电极腐蚀监测系统

耦合多电极腐蚀监测系统是目前唯一可实现在线监测局部腐蚀速率的在线腐蚀监测仪器，能够应用于多种领域的腐蚀监测，如石油石化、水处理、核电、化工、埋地管线等领域^[9-12]，其测量精度可达 0.01 m/a。

1.1 工作原理

耦合多电极腐蚀监测仪工作原理如图 1 所示^[13]。

微型电极为直径 1 mm 的丝状材质，每个微型电极之间采用绝缘材料绝缘密封，呈矩阵排列，相互之间完全电隔离。每个微型电极的末端安装一个零电阻电流计，通过耦合系统耦合。金属发生腐蚀时，腐蚀严重的电极丢失电子，腐蚀较轻或未被腐蚀的电极得到电子，阳极丢失的电子通过零电阻电流计流入阴极，在阴极和阳极之间产生微电流，即腐蚀电流。CMAS 技术采用 pA 级电流测量技术，即使有微弱的电流流经零电阻电流计，亦可被检测到。根据法拉第定律，通过计算腐蚀电流计算出局部腐蚀速率。

1.2 最大局部腐蚀速率和平均腐蚀速率

局部腐蚀又称为不均匀腐蚀，由电化学的不一致性，形成局部电池，主要原因有材料表面缺陷、异种金属接触、环境的不均匀性、应力集中等因素。对于发生局部腐蚀的系统来说，金属发生腐蚀的速率不同，腐蚀速率最大的部位即为腐蚀最严重的部位，一般采用最大局部腐蚀速率来推算最大局部腐蚀深度。在 CMAS 探头中，矩阵排列的电极模拟整片金属，发生腐蚀的微电极即为金属表面的阳极腐蚀点，最大阳极电流可以被认为是来自金属腐蚀最严重的点^[3]。通过测量最大阳极电流，计算出金属表面的最大局部腐蚀速率，从而可计算出金属的最大局部腐蚀深度。

大多数情况下，局部腐蚀与均匀腐蚀存在着一定的相关性。当金属发生腐蚀时，被腐蚀金属作为阳极

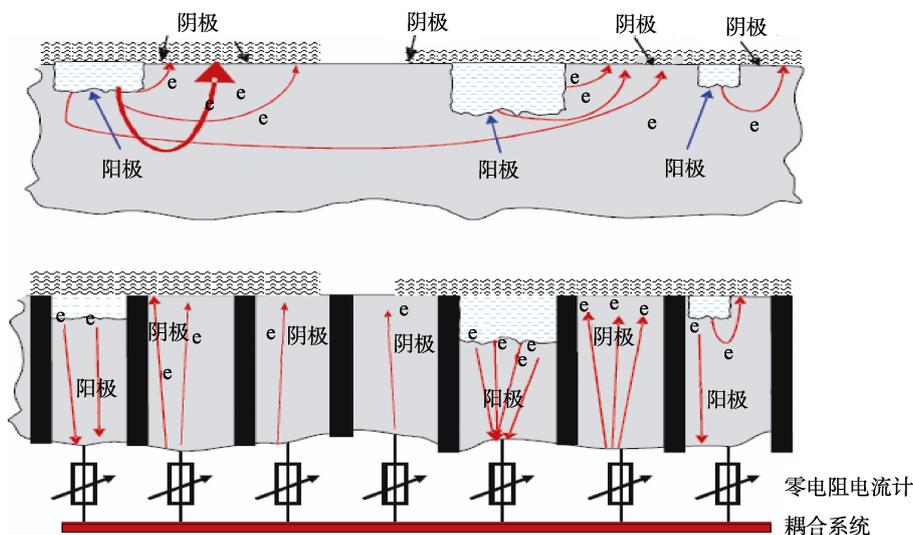


图 1 耦合多电极腐蚀监测系统工作原理
Fig.1 Working principle of CMAS

丢失电子，未被腐蚀的金属作为阴极得到电子。在计算腐蚀速率时，阴极电流可以忽略，只计算阳极电极的电流。因此，平均腐蚀电流可以用式（1）计算^[3]：

$$I_{avg} = \sum I_i^a / n, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

式中： I_{avg} 为平均阳极电流； I_i^a 为第 i 号电极的阳极电流； n 为探头中电极数量。如果 I_i^a 为阴极电流，其值记为 0。该公式不适用于均匀腐蚀，仅适用于局部腐蚀和非均匀腐蚀。

2 实例应用

本次实验采用 C1018 碳钢作为埋地金属，腐蚀探头的微型电极材质从同一块金属上加工而成，以保证金属的一致性。开始实验前，先用 600 目的砂纸将探头端面打磨光滑，再采用丙酮清洗，去除杂质。

2.1 埋地管线外腐蚀监测

金属构件在土壤中的腐蚀一直是许多领域关注的问题，例如长输管道、核废料处理等。Xiaodong Sun^[13]利用 CMAS 系统测量金属在土壤中的腐蚀速率，实验如图 2 所示。实验所用的塑料容器尺寸为 35 cm×25 cm×17 cm，在距离容器底部 13.5 cm 处设置排水孔。实验时，将蒸馏水或 3.5%模拟海水加入土壤中，排水孔以下的土壤为饱和土壤，排水孔以上的土壤为不饱和土壤。使用饱和和甘汞电极（SCE）作为参比电极，使用铝棒（Al）作为阴极保护系统中的牺牲阳极。

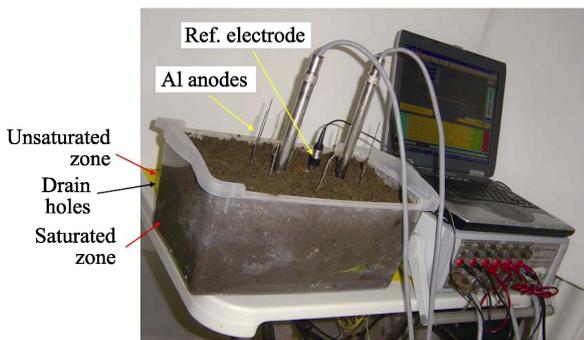


图 2 金属在土壤中腐蚀监测示意
Fig.2 Corrosion monitoring of metal in soil

探头插入到含有蒸馏水的饱和土壤中的腐蚀速率如图 3 所示。可以看出，探头暴露在空气中时，腐蚀速率约为 4 nm/a。在含有蒸馏水的饱和土壤中时，腐蚀速率立即增加到 0.8 mm/a，随后腐蚀速率在几分钟内急剧降低，并在 2 h 内趋于 10 μm/a。随后的 10 天中，腐蚀速率保持在 5~15 μm/a 之间。

10 天后，将探头向上提拉。此时，在探头下方形成一段空隙，空隙中充满了周围土壤中的蒸馏水。探头向上提拉时，腐蚀速率迅速增加至 130 μm/a，并

持续增加。探头离开土壤时，腐蚀速率增加至 350 μm/a。为了测试金属在含有 3.5%海水饱和土壤中的腐蚀速率，将腐蚀探头重新打磨。土壤为从花园中新挖掘的湿润疏松土壤。将探头插入到新鲜土壤中，腐蚀速率约为 0.1~0.2 μm/a，如图 4 所示。

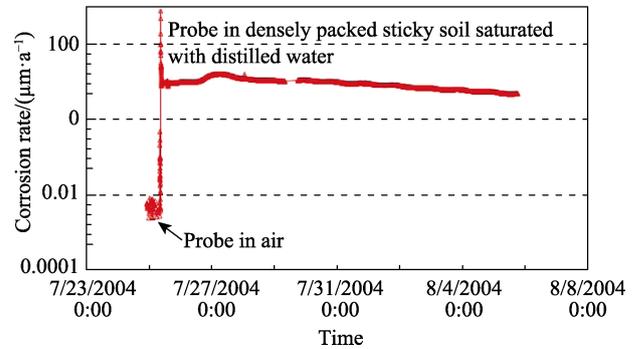


图 3 探头在含有蒸馏水的饱和土壤中的腐蚀速率
Fig.3 Corrosion rate of probe in saturated soil containing distilled water

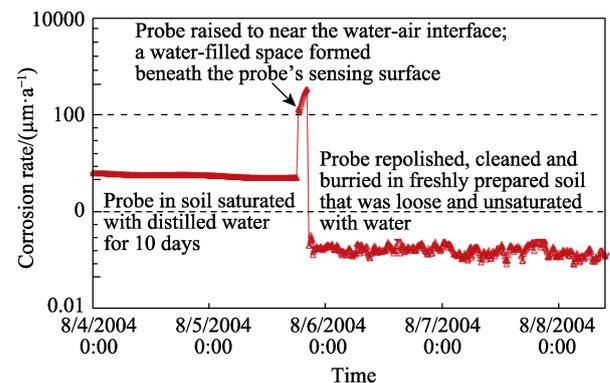


图 4 探头在疏松湿润的土壤中的腐蚀速率
Fig.4 Corrosion rate of probe in loose and moist soil

将 3.5% 模拟海水溶液添加至土壤中，使土壤达到饱和，排水孔以下的土壤密实粘结。探头在该土壤中的腐蚀速率如图 5 所示。探头插入到土壤中时，腐蚀速率急剧增加至 600 μm/a，几分钟后，腐蚀速率急剧下降，几天后腐蚀速率趋于稳定。

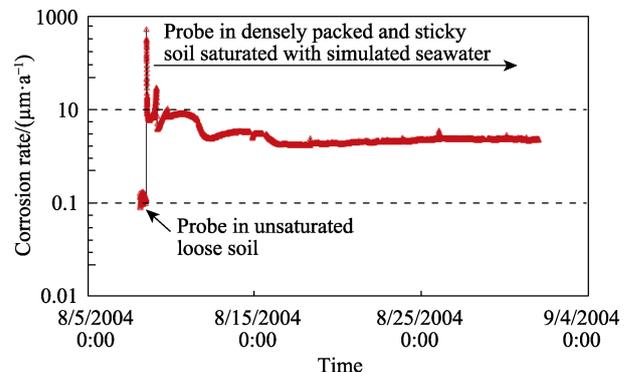


图 5 探头在浸入 3.5%模拟海水饱和土壤中的腐蚀速率
Fig.5 Corrosion rate of probe immersed in saturated soil containing 3.5% simulated seawater

实验最初的预计是在含模拟海水饱和土壤中的腐蚀速率应该大于含蒸馏水饱和土壤，然而，实际测得数据表明，探头在含模拟海水饱和土壤中的平均腐蚀速率要低于含蒸馏水饱和土壤，如图6所示。这可能是由于土壤化学和物理性质的多样性造成的。在含模拟海水饱和土壤中，探头腐蚀界面接触环境没有含蒸馏水饱和土壤中的腐蚀性强。此外，这种与预期不符的结果表明，在含蒸馏水与含模拟海水饱和土壤的腐蚀速率受到质量传递的控制，溶解盐（主要是氯化钠）能够提高土壤的导电性，并改变金属腐蚀表面的特性，更有利于局部腐蚀。如果腐蚀过程受到质量传递的控制，腐蚀产物（如金属离子）从腐蚀点及反应物（例如O₂），到腐蚀点的迁移受到土壤中物质的低扩散速率限制，增加氯化物含量，不会改变稳态腐蚀速率。

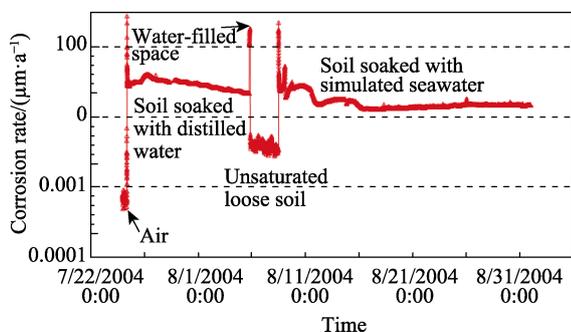


图6 整个实验过程的腐蚀速率
Fig.6 Corrosion rate of the whole test process

2.2 阴极保护下的腐蚀监测

造成埋地管线腐蚀的另一个因素是杂散电流。随着国民经济的飞速发展，高压输电网、变电站、带电轨道交通等设施的大规模建设，埋地管线与这些带电设施必然出现并行或交叉的情况。带电设施的直流电或交流电回流不完全，部分电流经过土壤进入埋地管线，在管线流经一段距离后流出，杂散电流从埋地管线流出的部位发生杂散电流腐蚀，加剧了管道的电化学腐蚀^[14]。

采用实验室装置对埋地金属进行杂散电流干扰条件下的腐蚀速率测试，对埋地金属进行阳极极化处理，提高埋地金属的电位（vs. SCE）至-0.65 V，模拟装置如图7所示^[15]。本次实验共采用3个腐蚀探头，1号探头处于阴极保护状态，保护电位为-0.9 V；2号探头收到模拟杂散电流干扰；3号探头处于自由电位状态，采用饱和甘汞电极作为参比电极。3只探头在实验过程中的腐蚀电位如图8所示，可以看出，处于阴极保护条件下的1号腐蚀探头的电位为-0.95 V，探头处于足够保护状态下，腐蚀速率约为0。2号探头处于杂散电流干扰下，其腐蚀电位升高，约为

-0.65 V。3号探头的自由腐蚀电位约为-0.7 V。相对应的，从图9中可以看出，2号腐蚀探头的腐蚀速率比3号腐蚀探头高2个数量级，而3号腐蚀探头由于处于阴极保护，其腐蚀速率趋近于0。

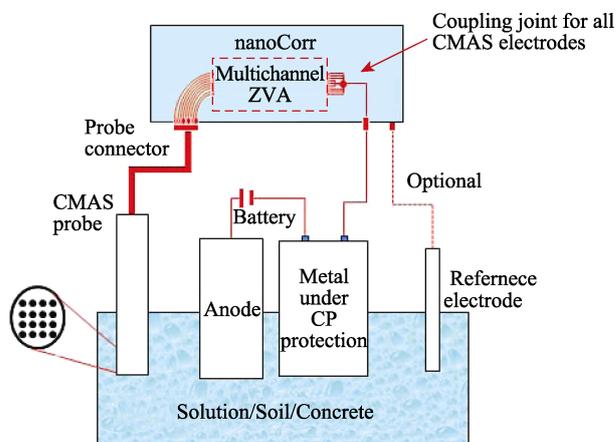


图7 埋地金属腐蚀速率测试示意
Fig.7 Schematic diagram of metal corrosion rate monitoring in soil

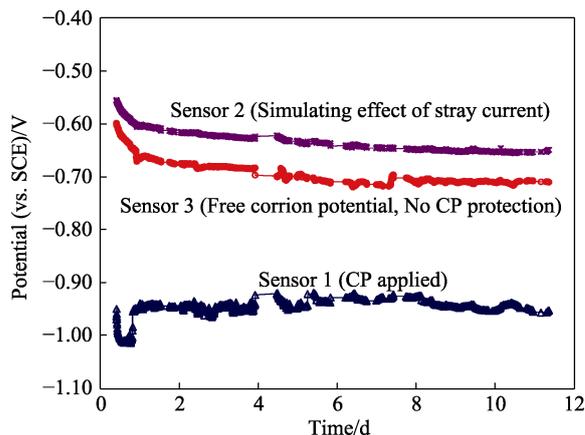


图8 不同条件下三只探头的腐蚀电位
Fig.8 Corrosion potential of three probes under different conditions

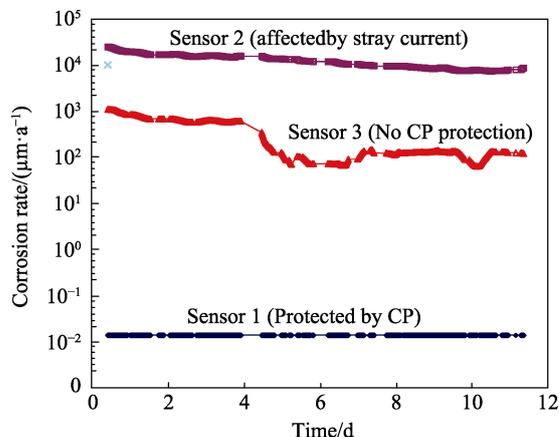


图9 不同条件下三只探头的腐蚀速率
Fig.9 Corrosion rate of three probes under different conditions

将腐蚀探头与铝棒阳极连接, 进行阴极保护, 如图 10 所示。探头在阴极保护前、阴极保护中、断开阴极保护后的腐蚀速率如图 11 所示。探头连接阴极保护后, 电化学电位从 -0.72 V 降低至 -0.83 V, 腐蚀速率由 $3 \mu\text{m/a}$ 降低至 1.3 nm/a , 表明碳钢金属被完全保护。当断开阴极保护后, 保护电位恢复到 -0.72 V, 腐蚀速率恢复至 $2.2 \mu\text{m/a}$ 。

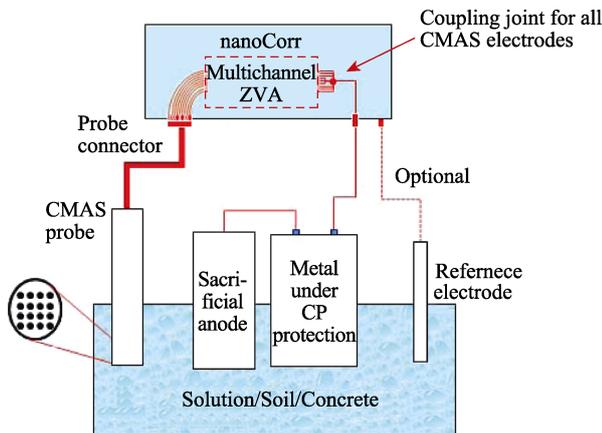


图 10 牺牲阳极阴极保护状态下的腐蚀速率测试

Fig.10 Schematic diagram of corrosion rate measurement during cathodic protection with sacrificial anode

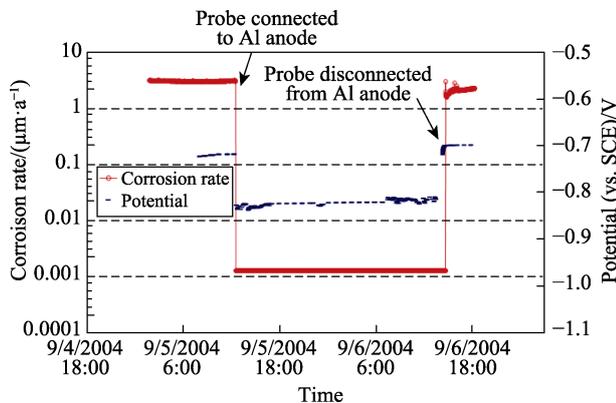


图 11 牺牲阳极阴极保护连接前、中、断开的腐蚀速率

Fig.11 Corrosion rates before, during and after cathodic protection with sacrificial anode

3 结论

采用耦合多电极矩阵传感器 (CMAS) 能够有效测量埋地金属的腐蚀速率, ASTM G217-16 对耦合多电极矩阵传感器 (CMAS) 的原理、计算规则、结果判定作出了详细的说明。

1) 在浸入蒸馏水或模拟海水的饱和密实土壤中, 金属的稳态腐蚀速率约为 $2\sim 15 \mu\text{m/a}$ 。

2) 在水-空气界面附近充满水的空间中, 金属材料的腐蚀速率比饱和土壤中的腐蚀速率高 2 个数量级。

3) 杂散电流能够使金属的腐蚀速率提高 2 个数量级。

量级。

4) 当阴极保护电位达到 -0.9 V 时, 腐蚀速率接近于 $0.01 \mu\text{m/a}$, 接近 CMAS 系统检测最低限, 认为金属没有发生腐蚀。

参考文献:

- [1] 柯伟. 中国腐蚀调查报告[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
KE Wei. Investigation Report of Corrosion in China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] 袁军国. 腐蚀监测技术在镇海炼化公司的应用[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2002, 19(6): 49-53.
YUAN Jun-guo. Application of Corrosion Monitoring Technologies in Zhenhai Refining & Chemical Co., Ltd[J]. Electrochemical Corrosion and Protection, 2002, 19(6): 49-53.
- [3] YANG L. Techniques for Corrosion Monitoring[M]. UK: Woodhead Publishing in Materials, 2008: 200-201.
- [4] SUN X D. Real-time Monitoring of Corrosion in Concrete, Utilizing Coupled Multielectrode Array Sensors[C]// Corrosion 2005. Houston: NACE International, 2005.
- [5] SUN X D, YANG L. Real-time Monitoring of Localized and General Corrosion Rates in Drinking Water Systems Utilizing Coupled Multielectrode Array Sensors[C]// Corrosion 2006. California: NACE International, 2006.
- [6] SUN X D. Online Monitoring of Undercoating Corrosions Utilizing Coupled Multielectrode Array Sensors[C]// Corrosion 2004. Louisiana: NACE International, 2004.
- [7] YANG L, PABALAN R T, DUNN D S. The Study of Atmospheric Corrosion of Carbon Steel and Aluminum Under Salt Deposits Using Coupled Multielectrode Array Sensor[C]// Abs 465 204th Meeting. The Electrochemical Society Inc, 2003.
- [8] BROSSIA C S, YANG L. Studies of Microbiologically Influenced Corrosion Using a Coupled Multielectrode Array Sensor[C]// Corrosion 2003. California: NACE International, 2003.
- [9] YANG L, DUNN D S. Evaluation of Corrosion Inhibitors in Cooling Water System Using a Coupled Multielectrode Array Sensor[C]// Corrosion 2002. Colorado: NACE International, 2002.
- [10] DORSEY M H, YANG L, SRIDHAR N. Cooling Water Monitoring Using Coupled Multielectrode Array Sensors and Other On-line Tools[C]// Corrosion 2004. Louisiana: NACE International, 2004.
- [11] YANG L, SRIDHAR N, GRISE S L, et al. Real-time Corrosion Monitoring in a Process Stream of a Chemical Plant Using Coupled Multielectrode Array Sensors[C]// Corrosion 2004. Louisiana: NACE International, 2004.
- [12] RAYMOND C, RONALD R. Corrosion Monitoring of a Water Based Rolling Facility with Coupled Multielec-

- trode Array Sensors and the Correlations with Other Process Variables: Conductivity, pH, Temperature, Dissolved Oxygen and Corrosion Potential[C]// Corrosion 2008. Louisiana: NACE International, 2008.
- [13] YANG L, DUNN D S, PAN Y M. Real-time Monitoring of Carbon Steel Corrosion in Crude Oil and Brine Mixtures Using Coupled Multielectrode Sensors[C]// Corrosion 2005. Houston: NACE International, 2005.
- [14] SUN X D. Real-time Monitoring of Corrosion in Soil Utilizing Coupled Multielectrode Array Sensors[C]// Corrosion 2005. Houston: NACE International, 2005.
- [15] 曹阿林, 朱庆军, 侯保荣, 等. 油气管道的杂散电流腐蚀与防护[J]. 煤气与热力, 2009, 29(3): 32-35.
- CAO A-lin, ZHU Qing-jun, HOU Bao-rong, et al. Stray Current Corrosion on Oil and Gas Pipeline and Its Protection[J]. Gas & Heat, 2009, 29(3): 32-35.
- [16] SUN Xiao-dong. Online Monitoring of Corrosion under Cathodic Protection Conditions Utilizing Coupled Multielectrode Sensors[C]// Corrosion 2004. Louisiana: NACE International, 2004.