实海环境下钢壳混凝土结构局部电位监测 与参比电极稳定性研究

王海锋¹, 李新城¹, 秦铁男², 张馨予², 封加全², 宋神友³, 黄一¹, 徐云泽^{1,4}

(1.大连理工大学 船舶工程学院, 辽宁 大连 116024; 2.大连科迈尔防腐科技有限公司, 辽宁 大连 116024; 3.深中通道管理中心, 广东 中山 528400;

4.工业装备结构分析国家重点实验室,辽宁大连 116024)

摘要:目的 确定高纯锌、钛以及铂等3种参比电极在不同工况下的稳定性差异,以及不同参比电极针对沉 管的最佳使用位置。方法 以银/氯化银参比电极的监测电位数据为钢壳的实际电位基准,通过在不同区域设 计安装电位传感器,持续监测沉管不同区域的钢壳电位,以及 9 个多月的波动情况。结果 高纯锌参比电 极所监测数据的变化趋势与钢壳实际电位数据接近,且环境介质的改变对其监测电位数值的影响不大,电 位数据波动小。铂和钛参比电极在钢壳底面海泥/抛石耦合的服役环境下,其监测电位数据稳定,但是二者 在海水中监测电位时,对环境介质中的溶解氧浓度、金属离子等氧化性介质较为敏感,极易受到氧化性介 质的影响,导致测得的电位偏移剧烈。结论 高纯锌参比电极更适合应用于沉管侧面阴极保护电位的长期监 测,铂和钛参比电极更适用于钢壳底部保护电位的长期测量。

关键词:参比电极;稳定性;钢壳沉管;实海监测

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2023)07-0117-10 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2023.07.015

Local Potential Monitoring and Reference Electrode Stability of Steel Shell Concrete Structures in Marine Environment

WANG Hai-feng¹, LI Xin-cheng², QIN Tie-nan², ZHANG Xin-yu², FENG Jia-quan², SONG Shen-you³, HUANG Yi¹, XU Yun-ze^{1,4}

(1. School of Naval Architecture and Ocean Engineering, Dalian University of Technology, Liaoning Dalian 116024, China;

通讯作者:徐云泽(1989—),男,博士,副教授,主要研究方向为船舶与海洋结构物腐蚀与防护。

收稿日期: 2023-01-17; 修订日期: 2023-04-04

Received: 2023-01-17; **Revised:** 2023-04-04

基金项目:广东省重点领域研发计划(2019B111105002);国家自然科学基金(52001055)

Fund: The Key Research and Development Project of Guangdong Province (2019B111105002); The National Natural Science Foundation of China (52001055)

作者简介:王海锋(1999—),男,硕士研究生,主要研究方向为船舶与海洋结构物腐蚀与防护。

Biography: WANG Hai-feng (1999-), Male, Postgraduate, Research focus: corrosion and protection of ships and marine structures.

Corresponding author: XU Yun-ze (1989-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection of ships and marine structures.

引文格式:王海锋,李新城,秦铁男,等.实海环境下钢壳混凝土结构局部电位监测与参比电极稳定性研究[J].装备环境工程,2023,20(7):117-126.

WANG Hai-feng, LI Xin-cheng, QIN Tie-nan, et al. Local Potential Monitoring and Reference Electrode Stability of Steel Shell Concrete Structures in Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(7): 117-126.

2. Dalian Kingmile Anticorrosion Technology Co., Ltd., Liaoning Dalian 116024, China; 3. Shenzhen-Zhongshan Link Administration Center, Guangdong Zhongshan 528400, China; 4. State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Liaoning Dalian 116024, China)

ABSTRACT: The work aims to compare the stability of three reference electrodes made of high-purity zinc, titanium and platinum under various working conditions, and further determine where these electrodes should be positioned in the sinking tube for better performance. With the potential data measured through the Ag/AgCl reference electrode as the actual potential reference, the potential of the steel shell at different locations of the sinking tube was continuously monitored by the potential sensors installed in different areas for more than 9 mouths. The potential measured by the high-purity zinc reference electrode was close to the actual potential of the steel shell, and the change of the environment had little affect to the monitored results. Therefore, the high-purity zinc reference electrode could be used for the accurate measurement of the cathodic protection potential of steel shell surface. On the other side, the potential monitored by the platinum and titanium reference electrodes were stable under the environment of the sea mud/throwing stone at the bottom of the steel shell. However, the accuracy of these two electrodes could be easily affected by the oxidizing medias such as the dissolve oxygen, the metal ions, etc., resulting in large deviations in the measurement results. Therefore, high-purity zinc reference electrode with environment electrode is more suitable for long-term monitoring of cathodic protection potential on the side of the sinking tube, while platinum and titanium reference electrodes are more suitable for long-term measurement of protection potential at the bottom of the steel shell.

KEY WORDS: reference electrode; stability; steel shell sinking tube; marine monitoring

深中跨江通道工程是集"桥、岛、隧、水下互通" 为一体的超大型跨海交通基础设施,总长约 24 km, 是连接广东自贸区三大片区、沟通珠三角"深莞惠" 与"珠中江"两大功能组团的重要交通纽带^[11]。通道 是由多个沉管钢壳组成,其中钢壳底部将直接接触到 回填作用的抛石面,呈现海泥/抛石相耦合的复杂服 役环境,而沉管的侧面为纯海水环境,整个沉管结构 贯穿海水、海水海泥交界和海泥区,因此沉管结构一 旦安装完成,针对钢壳外壁的防腐系统几乎是不可修 复的。另外,由于工程耐久性的要求,沉管的防腐系 统的服役期限必须 100 a 以上,因此需要建立一套长 效的电位监测系统对钢壳的阴极保护状态进行监测。

在电位监测工程应用中,参比电极的作用主要是 完成被保护金属结构物的电位监测以及为自动控制 的恒电位仪提供控制信号,调节输出电流,使被保护 金属总处于良好的保护状态^[2-3]。为满足电位的精确 测量,要求参比电极材料的自身电化学稳定性优越, 在不污染介质的同时也不容易被环境介质影响,且在 长期使用过程中保持电位稳定,并具有良好的重现 性,不容易被外界电场所极化和干扰。此外,对于工 程中使用的参比电极,需要其有一定的机械强度和长 的使用寿命^[4-6]。根据原理的不同,可以将目前常用 的电极分成以下几类。

1)金属或气体与它们相应的离子溶液组成的电极。这类电极只有1个相界面,又称为第一类电极(如 Cu/饱和 CuSO4电极)。

2)在金属表面涂上一层该金属对应的难溶金属 盐,并且插入该难溶金属盐所对应的阴离子溶液中所 形成的电极。这类电极有 2 个相界面,又被叫作第二 类电极(如银/氯化银参比电极)^[7]。

3)将惰性金属插入到氧化态和还原态电对同时 存在的溶液中形成的电极。这类电极比较特殊,惰性 金属由于良好的稳定性,在电极反应过程中不发生氧 化还原反应,只起到传递电子的作用,这类电极称之 为惰性电极(如铂参比电极)^[8]。

目前海洋工程领域常用的参比电极是银/氯化银 参比电极。该电极由金属银、氯化银和含有氯化物的 溶液所组成,电极反应为Ag+Cl→AgCl+e^{-[9-11]}。 其具有耐极化性能优越、制作简单、电位稳定的特点, 但是由于本身属于第二类电极,电位稳定性跟所处环 境的氯离子浓度有很大关系。Wu等^[12]通过在银/氯化 银电极顶部涂覆 PVC 膜来控制不同离子的进入,发 现电极表面 AgCl 的比例会对参比电极的稳定性造成 影响。Troudt等^[13]也指出,长期的水下服役环境可能 会使电极表面的 AgCl 镀层脱落,造成电极失效。在 选择特定环境下的最佳参比电极时,要考虑诸多特 性。因为银/氯化银参比电极很难保证工程的百年服 役要求,深中通道项目需要寻找其他可行的长效参比 电极代替银/氯化银参比电极服役。

彭乔等^[14]提出高纯锌参比电极在海洋环境下可 以直接以海水为电解质,并有着足够负的稳定电位和 较高的交换电流密度,电阻率和极化率较低,常被用 作海水、淡海水环境下的参比电极。王祥鑫等^[15]通过 稳定性实验验证了高纯锌参比电极在通用型 FPSO 使 用的可行性。李柏林^[16]认为,高纯锌在海水中的腐蚀 速率约为 0.022 mm/a,在被用作阴极保护系统时, 腐蚀速率约为 1 mm/a,因此在保证了锌电极的有效 厚度之后,可以把高纯锌参比电极当作永久性参比电 极使用,来满足百年服役要求。金属钛在水溶液中会 迅速生成一层致密的氧化膜,即使氧化膜在外界因素 影响下遭到破坏也能立即进行修复,因此其具有良好 的电化学稳定性,又因为其具有较低的材料损耗率以 及较高的电催化活性,类似惰性金属,可以作为长效 参比电极使用。张丽萍等[17]研究发现,钛阳极可以通 过调整表面电催化活化氧化物的成分来实现各种环 境下的应用。黄永昌[18]指出, 钛基金属由于出色的电 化学稳定性,将成为未来最有前景的新型阳极辅助材 料。雒设计等[19]在对钛合金的热氧化行为进行研究后 发现,在热氧化处理后,钛合金的性能在不同方面都 有明显改善,但如何获得性能优秀的氧化膜还需进一 步研究。惰性金属铂,作为第三类电极,由于化学稳 定性好,已经逐渐被开发成工程用参比电极^[20]。刘荣 军等^[21]发现, 铂电极经 MWCNTs-Nafion 膜修饰后, 电化学性能显著提高,能够检测较低或微量浓度的物 质。Zhang 等^[22]发现,将 Pt 电极在 KCl 参比电解质 中浸泡一定时间,会形成稳定的金属-液结电位,其 稳定性将大幅提高,有望代替 Ag/AgCl 参比电极。

虽然现阶段国内外研发的参比电极的种类繁 多^[23-29],但对于实际海洋工程的长期阴极保护系统中 参比电极稳定性的相关研究相对较少,在银/氯化银 参比电极无法满足长效服役要求时,参比电极选择上 的研究不足。针对高纯锌、铂、钛 3 种电极作为长效 参比电极的研究也大多停留在实验室阶段,并没有对 其稳定性进行实海验证。本文将针对深中通道沉管钢 壳实际防腐工程中计划采用的高纯锌电极、钛电极、 铂电极 3 种长效参比电极服役期间的稳定性和耐久 性问题,以 E32 管节为监测对象,设计并开展了长期 实海监测实验,通过观测 E32 管节的电位,得到 3 种参比电极在不同工况下的稳定性差异,以及不同参 比电极针对沉管的最佳使用位置。

1 试验

1.1 试验环境及沉管设计

深中通道项目在钢壳沉管预制完成后,需要将部 分管节在船坞港池内坐底寄存一段时间。在港池内坐 底寄存期间,管节侧面直接与海水接触,而管节底面 直接与回填碎石面接触,为海水/海泥/抛石耦合作用环 境,与沉管实际服役工况近似。因此,选择船坞港池 作为试验环境,并针对 E32 管节实际服役的 3 种不同 环境(纯海水区、海水海泥混合区、纯海泥区)选择 不同位置放置试验参比电极。

试验监测对象为深中通道实际项目中的E32管节, 管节长 123.8 m,宽度从 53.6 m 渐变至 55.5 m,高 10.6 m,由 1 900 多个独立的密封隔舱组成,管节的模 型以及实际工程图如图 1 所示。管节表面焊有牺牲阳 极的锌块,并涂有涂层,传感器所监测的电位为锌块 以及涂层的耦合电位,在涂层未破损的情况下,为牺 牲阳极锌块的电位。



a 模型





1.2 监测系统设计

1.2.1 传感器结构

针对沉管的不同监测位置,将传感器设计成漂浮 式和磁吸式2种结构进行安装。钢壳侧面的传感器采 用的是磁吸式结构,使用非金属 FRP 外壳,底部磁 铁嵌入参比电极封装结构内,磁铁表面采用环氧涂层 进行防腐,直接吸附在钢壳侧面的安装位置,跟随钢 壳一起下水。传感器内部结构以及实物模型如图2所 示。由于钢壳底部的传感器需要保证参比电极能够尽 可能贴近钢壳底面,且不被沉管重量压坏,故将钢壳 底面电位监测系统设计为漂浮式结构,如图3所示。



a 实物模型





图 2 沉管侧面磁吸式传感器实物模型和内部结构 Fig.2 Physical model and internal structure diagram of magnetic sensor on the side of the sinking tube: a) physical model; b) internal structure









model; b) internal structure

采用有机浮体材料作为浮力体,底部采用混凝土块作为配重,悬挂采用可调节长度的凯夫拉纤维绳。利用沉管碎石垫层的垄沟结构,将传感器整体安装在碎石 垄沟内,传感器安装高度略高于垄沟,在沉管下沉后, 传感器在正浮力作用下使其贴在钢壳底面。

每组传感器中均包含待测的 3 种参比电极类型 以及银/氯化银海水参比电极。其中,粉压式银/氯化 银海水参比电极是通过一定比例将准备好的银粉和 氯化银粉均匀混合;然后倒入到特定形状的模具里, 在通过压力机压制成形之后,在高温烧结炉中缓慢升 温对电极芯进行烧结;之后再用砂纸对电极芯工作面 逐级打磨、无水乙醇除油,蒸馏水冲洗;最后放置在 0.1 mol/L 的盐酸溶液中活化 24 h 制作而成。该电极 负责确定 E32 管节的实际保护电位,为待测的其他 3 种参比电极作基准参照。高纯锌参比电极由纯度是 99.999%的高纯度锌制备而成的,通过加工把锌料制 成棒状结构,与电缆电连接后整体灌胶密封,然后用 砂纸对锌电极工作面逐级打磨,无水乙醇除油,冲洗, 晾干,得到高纯锌参比电极。金属铂和金属钛直接在 海洋环境中作为参比电极使用并不常见,但由于钢壳 防腐监测的百年耐久性及无法更换的实际需求,因此 选择表面处理后金属铂/钛作为准参比电极,经校对 后进行工程使用。沉管用的4种参比电极实物如图4 所示。

1.2.2 传感器布置

由于深中通道实际沉管钢壳服役环境的特殊性, 需要分别对纯海水、海水海泥交界、纯海泥3种区域 内的钢壳电位进行监测,并对比分析参比电极的测量 稳定性。传感器位置如图5所示,为了更清楚地表明 传感器位置,图例忽略了传感器和管节的实际体积 差。本次长期实海监测试验在 E32 钢壳侧面设置 4



图 4 4 种参比电极表面以及实物 Fig.4 Surfaces and physical diagram of four reference electrodes



a 不同监测区域的传感器位置



b 相对于 E32 管节的传感器位置



组传感器,其中 A_1 、 A_3 传感器位于纯海水区,安装 在管节侧面的上方; A_2 、 A_4 传感器位于海水海泥交 界区,安装在侧面靠近底部的位置。底部设置 4 组传 感器,其中 B_4 传感器距离码头最远。每组传感器中 均包含待测的 4 种参比电极类型,以此保证每组传感 器中的试验对象处于相同的试验工况。

钢壳所有监测传感器的测量电缆在沉管下水后, 按照规定路径汇总至锚固点处集中绑扎,再将其由沉 管顶面牵引至码头上的监测机柜中。钢壳管节下水 后,监测机柜将实时记录各个参比电极下管节的电位 并采样,采样间隔为 20 min,采样结果存储在后台软 件端。试验时长为 279 d,规定通过银/氯化银参比电 极测得的钢壳电位为钢壳实际局部电位,通过分析在 不同位置参比电极下钢壳局部电位的浮动来分析不 同参比电极的稳定性差异。试验结束后,以1 d 为 1 个周期,计算 1 个周期内电位监测数据的极差。以此 极差作为数据 1 d 内的振幅,通过分析试验周期内不 同位置参比电极下钢壳的阴极保护电位的平均振幅 和最大振幅来分析不同参比电极的稳定性差异。试验 周期结束后,施工人员下水将传感器取出,并记录各 个传感器所处的试验环境工况。监测柜以及监测软件 如图 6 所示。



b 软件界面 图 6 监测机箱以及监测软件运行图 Fig.6 Diagram of the monitoring chassis and the monitoring software: a) monitoring chassis; b) software interface

2 结果与分析

2.1 钢壳侧面纯海水区电位监测结果与分析

海水环境中 A₁、A₃ 传感器监测的沉管钢壳在各 参比电极下的阴极保护电位如图 7 所示。其中,钢壳 的实际电位通过 Ag/AgCl 固体参比电极测得,测得的 钢壳局部电位的波动表示由环境引起的电位波动,通 过对比分析钢壳在其他 3 种参比电极下的局部电位 与钢壳实际局部电位的波动程度来判断该参比电极 的稳定性好坏。





由图 7 可知,高纯锌参比电极测得的钢壳保护电 位数据基本稳定,与实际电位相比,电位波动略大一 些。对于铂参比电极,在大多数时间里,测得的钢壳 电位稳定在-1 300 mV (vs. Pt 参比电极)左右,但是 在环境因素影响较大时,测得的电位稳定性较差。这 是由于铂参比电极对环境介质中的饱和溶解氧、金属 离子等氧化性介质较为敏感,并且容易与海水中的无 机阴离子络合,海水中的有机物也容易影响电极的稳 定性。当其处于表层海水介质时,极易受到氧化性介 质的影响,导致测得的电位偏移剧烈^[30-32]。对于钛参 比电极,充足的氧含量能使钛表面生成一层致密的氧 化膜抑制腐蚀,但在海水环境下的稳定性较差,可能 与海水中较高的 F⁻浓度有关。一方面,氟离子的离 子半径较小,可以很容易穿过钝化膜表面,与钛进行 络合,进而溶解钝化膜,造成钛合金的腐蚀;另一方 面,在氟离子的作用下,钛的钝化膜即使能在损伤 后完成修复再钝化,其抑制腐蚀的能力也大幅下降, 并且含有氟离子的海生物也因为金属钛较好的生物 相容性而附着在钛表面,从而影响钛参比电极的稳 定性^[35-36],导致测得的电位偏移剧烈。

试验周期内, 计算求得 A₁、A₃ 传感器电位的平均 振幅和最大振幅见表 2。可以看出, 高纯锌参比电极 的监测数据比较稳定, 平均振幅在 10 mV 左右。铂和 钛参比电极稳定性较差, 其中铂电极下的监测电位的 平均振幅在 50 mV 左右, 单日最大振幅可达 322 mV。 钛参比电极下的监测电位的稳定性最差, 平均振幅在 40 mV 左右, 单日最大振幅更是达到了 400 mV。

表 2 沉管侧面 A1、A3 传感器监测的钢壳在 3 种参比 电极下电位的平均振幅和最大振幅

Tab.2 Average amplitude and maximum amplitude of the potential of the steel shell under the three reference electrodes monitored by A1 and A3 sensors on the side of the sinking tube monitor

			mV
传感器 位置	高纯锌电极所监 测电位的平均 /最大振幅	铂电极所监测 电位的平均 /最大振幅	钛电极所监测 电位的平均 /最大振幅
A_1	11.3/25.0	45.6/322.2	65.6/448.3
A_3	7.3/24.2	49.8/138.2	42.6/463.3

2.2 钢壳侧面海水海泥交界区电位监测结 果与分析

通过在试验结束后对传感器进行拆除以及分析 试验数据可知, A₂、A₄传感器在 2020 年 10 月 15 日 左右逐渐开始被淤泥掩盖。海水海泥交界区域 A₂、 A₄ 传感器监测的沉管钢壳在各参比电极下的电位如 图 8 所示。由图 8 可知,高纯锌参比电极稳定性明显 好于纯铂和纯钛参比电极。纯铂参比电极电位监测数 据在 2020 年 10 月 15 日左右开始出现正向偏移,偏 移至-550 mV (vs. Pt 参比电极)左右,在-450~ -650 mV (vs. Pt 参比电极)区间内波动。钛参比电 极的监测数据在该试验阶段也有同样的电位偏移和 振幅减小的现象。结合 A₁、A₃ 传感器监测数据分析 可知,这可能是由于传感器 A₂和 A₄ 传感器布置于海 水海泥交界区,在监测期间传感器由于潮汐运动逐渐 被回淤淤泥掩埋导致的。铂参比电极被淤泥掩埋后, 减少了与海水中氧化性介质的接触,使得铂参比电极 所监测的钢壳保护电位数据更加稳定。钛参比电极在 淤泥环境中氧化膜不易损坏,稳定性相较于海水环境 中有了很大提升。



图 8 沉管钢壳侧面同一传感器下各参比的阴极保护电位 Fig.8 Cathodic protection potential of each reference electrode under the same sensor on the side of the sinking tube steel shell: a) A₂ sensor; b) A₄ sensor

试验周期内,计算求得 A₂、A₄ 传感器电位的平 均振幅和最大振幅见表 3。根据振幅可以看出,高纯 锌参比电极监测的电位数据与实际电位较为一致,且 在试验周期内比较稳定。铂和钛参比电极在未被淤泥 覆盖前的海水环境下波动较大,但被淤泥掩埋后稳定 性较好,振幅也大幅减低。

表 3 沉管侧面 A₂、A₄传感器监测的钢壳在 3 种参比电极下电位的平均振幅和最大振幅 Tab.3 Average amplitude and maximum amplitude of the potential of the steel shell under the three reference electrodes

-	-	· · ·	
		monitored by A_2 and A_4 sensors on the side of the sinking tube monitor	
			mV

传感器 位置	高纯锌电极所监测 电位的平均 /最大振幅	铂电极所监测电位的 平均/最大振幅 (被掩埋前)	钛电极所监测电位的 平均/最大振幅 (被掩埋前)	铂电极所监测电位的 平均/最大振幅 (被掩埋后)	钛电极所监测电位的 平均/最大振幅 (被掩埋后)
A_2	8.5/28.3	66.2/662.7	48.2/125.3	9.7/22.1	10.2/29.2
A_4	13.9/48.2	37.3/303.5	54.2/313.4	12.1/18.3	9.7/24.2

2.3 钢壳底部海泥区电位监测结果与分析

底部海泥区域 B₁—B₄ 传感器监测的沉管钢壳在 各参比电极下的监测电位如图 9 所示。由图 9 可知, 钢壳底面各个位置处保护电位的数据及变化趋势基 本一致,且数据稳定,波动较小,监测数据在整个 周期的平均振幅在 10 mV 左右。对于高纯锌参比电 极,钢壳底部各个位置处的保护电位的数据及变化 趋势基本一致,但波动幅度与其他区域相比较大, 平均振幅在 24 mV 左右,这可能与海泥区氧含量减 少以及海泥中丰富的微生物如硫酸盐还原菌(SRB) 有关。由于锌在海水中受到的是氧的去极化腐蚀, 控制步骤主要为氧扩散,在海水环境波浪搅拌的作 用下,充分的含氧量保证了高纯锌的钝化,而高纯 锌又具有足够负的稳定电位以及较高的交换电流, 在一定程度上保证了海水环境中高纯锌参比电极 的稳定性。底部海泥区较低的氧浓度不利于高纯锌 钝化膜的形成,另外 SRB 的生长也会对钝化膜造 成一定程度的破坏,致使高纯锌的腐蚀速率增大, 而微生物的腐蚀产物疏松多孔,对于高纯锌腐蚀的 抑制作用不大,进一步导致了海泥区域钢壳电位的 漂移^[33-34]。





钢壳底面 4 个装备铂参比电极和钛参比电极的 传感器测得的保护电位监测数据类似,且监测数据相 对稳定,数据波动不大,其中铂参比电极的平均振幅 为 19 mV 左右,钛参比电极的平均振幅为 20 mV 左 右。这与底部传感器被淤泥掩埋有一定关系,铂参比 电极电极被掩埋后,被动地与氧化性介质隔绝,监测 数据相比海水介质时更加稳定。钛参比电极在淤泥环 境下,氧化膜不容易损坏,稳定性好,二者的监测数 据与单纯海水环境相比,振幅大幅降低,可作为长效 参比电极用于钢壳沉管底部阴极保护电位的长期定 性监测。试验周期内, B₁—B₄传感器电位的平均振幅 和最大振幅见表 4。

在实际工程应用中,由于底部海泥区域环境的不同,虽然不会对钛/铂参比电极的稳定性造成太大影响,但是由于其在不同海泥环境下的电位不一致,对 于沉管钢壳保护电位的统一性和准确性也是不利的。 对此问题,可以预先进行试验标定,通过选取不同工况下的海泥为试验环境,以氯化银为标准参比电极, 其监测数据作为钢壳的实际保护电位,对钛参比电极 和铂参比电极进行标定,依次排除掉在使用钛/铂参 比电极时由于环境不同导致的保护电位误差,从而确 保沉管保护电位的统一性和准确性。

表 4 海泥环境下三种参比电极监测电位的 平均振幅和最大振幅

Tab.4 Average and maximum amplitude of the potential monitored under three reference electrodes in the mud environment

			III V
传感器 位置	高纯锌电极所	铂电极所监测	钛电极所监测
	监测电位的平	电位的平均/最	电位的平均/最
	均/最大振幅	大振幅	大振幅
B ₁	18.4/73.7	16.3/20.1	18.8/24.5
B_2	20.3/48.9	16.2/25.3	20.3/22.4
\mathbf{B}_3	30.4/52.8	16.6/28.1	19.6/28.4
\mathbf{B}_4	20.8/78.4	20.7/26.4	21.3/26.4

3 结论

1)高纯锌参比电极在侧面的纯海水环境中服役时,测得的钢壳电位数据较为稳定,与钢壳实际电位相比波动不大,平均振幅为5mV左右。在海泥海水 交界区域环境下的稳定性略差于纯海水,平均振幅在 8mV左右。在底部的耦合环境下,由于海泥区氧含 量减少,以及丰富的微生物(如硫酸盐还原菌)的腐 蚀作用,使有关电位监测浮动相对较大,平均振幅为 24mV,故高纯锌参比电极更适合应用于沉管侧面阴 极保护电位的长期监测。

2) 铂参比电极在海水环境中服役时,对环境介 质中的饱和溶解氧、金属离子等氧化性介质较为敏 感,极易受到氧化性介质的影响,导致测得的电位偏 移剧烈,无法应用于沉管侧面阴极保护电位的长期定 性监测。但在沉壳底部的海泥环境下具有良好的稳定 性,这可能与其在被海泥掩埋后,被动地与氧化性介 质隔绝有关,故更适用于钢壳沉管底部阴极保护电位 的长期监测。

3) 钛参比电极服役时,能够在表面形成致密的 钝化膜抑制腐蚀,但是该钝化膜很容易被海水中离子 半径较小的 F⁻击穿,导致耐腐蚀性能降低。由于钛 合金有很强的生物相容性,富含氟离子的海生物很容 易附着在钛表面,从而对海水环境下的钛参比电极的 稳定性造成破坏。但是在底部的海泥环境下,F⁻浓 度大幅度降低,保证了钛钝化膜的完整性,以及破 损后的再修复能力,使参比电极的稳定性更好,故 钛参比电极更适用于钢壳沉管底部阴极保护电位的 长期监测。

参考文献:

 大连科迈尔防腐科技有限公司. 深中通道 E32 管节外 壁防腐健康监测实体工程应用项目实施方案[R]. 大连: 大连科迈尔防腐科技有限公司, 2021.
 Dalian Kemer Anti-corrosion Technology Co., Ltd.Implementation plan of E32 pipe section outer wall anti-corrosion health monitoring entity engineering application project of deep middle channel[R]. Dalian: Dalian Kemer Anti-corrosion Technology Co., Ltd., 2021.
 曲本文, 刘兴章, 陈志强, 等. 国内参比电极现状简述

[J]. 全面腐蚀控制, 2017, 31(6): 25-27.
QU Ben-wen, LIU Xing-zhang, CHEN Zhi-qiang, et al.
The Domestic Current Situation of the Reference Electrode is Briefly[J]. Total Corrosion Control, 2017, 31(6): 25-27.

- [3] 崔之健, 史秀敏, 李又绿. 油气储运设施腐蚀与防护
 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2009.
 CUI Zhi-jian, SHI Xiu-min, LI You-lv. Corrosion and
 Protection of Oil and Gas Storage and Transportation Facilities[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009.
- [4] 董亮, 吴桐, 吴昉赟, 等. 长效铜/饱和硫酸铜参比电极的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(6): 1-6.
 DONG Liang, WU Tong, WU Fang-yun, et al. Progress of Permanent Copper/Saturated Copper Sulfate Reference Electrode[J]. Corrosion & Protection, 2020, 41(6): 1-6.
- [5] 张玲玲, 杜敏, 颜民. 工程用参比电极的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(6): 433-435.
 ZHANG Ling-ling, DU Min, YAN Min. Research Progress of Reference Electrode for Engineering[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006, 18(6): 433-435.
- [6] 苗燕. 深海用全固态参比电极的研究[D]. 重庆: 重庆 大学, 2003.

MIAO Yan. Research on All Solid-State Reference Electrode Used in Deep Marine[D]. Chongqing: Chongqing University, 2003.

 [7] 谢德明,童少平,曹江林.应用电化学基础[M].北京: 化学工业出版社,2013.
 XIE De-ming, TONG Shao-ping, CAO Jiang-lin. Fundamental Knowledge of Applied Electrochemistry[M]. Bei-

jing: Chemical Industry Press, 2013.

- [8] 华彤文. 普通化学原理[M]. 2 版. 北京: 北京大学出版 社, 1993.
 HUA Tong-wen. Principles of General Chemistry[M]. 2nd ed. Beijing: Peking University Press, 1993.
- [9] 王金龙, 王佳, 贾红刚, 等. Ag/AgCl 固体参比电极研究与应用的现状与进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(2): 81-89.
 WANG Jin-long, WANG Jia, JIA Hong-gang, et al. The State of the Art and Advance of the Research and Application of Solid Silver-Silver Chloride Reference Elec-

cation of Solid Silver-Silver Chloride Reference Electrodes[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(2): 81-89.

[10] 尹鹏飞,马长江,许立坤. 工程用 Ag/AgCl 参比电极性

能对比研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(3): 27-29.

YIN Peng-fei, MA Chang-jiang, XU Li-kun. Comparative Study on Performance of Engineering Ag/AgCl Reference Electrode[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(3): 27-29.

 [11] 董罡, 徐建梅, 罗望, 等. 海洋环境用 Ag/AgCl 固体多 孔电极的制备工艺与性能[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(12): 871-877.
 DONG Gang, XU Jian-mei, LUO Wang, et al. Preparation

and Properties of Ag/AgCl Porous Electrode for Marine Environment[J]. Corrosion & Protection, 2019, 40(12): 871-877.

- [12] WU Yi-min, CHEN Lin-chi. Fabrication of a PVC-Based Solid-State Ag/AgCl Reference Electrode[C]// 2019 IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN). Fukuoka: IEEE, 2019.
- [13] TROUDT B K, ROUSSEAU C R, DONG, et al. Recent Progress in the Development of Improved Reference Electrodes for Electrochemistry[J]. Analytical Sciences, 2022, 38(1): 71-83.
- [14] 彭乔,殷正安,郭建伟.高纯锌参比电极电化学行为研究[J]. 全面腐蚀控制, 1995, 9(3): 22-25.
 PENG Qiao, YIN Zheng-an, GUO Jian-wei. Study on Electrochemical Behavior of High Purity Zinc Reference Electrode[J]. Total Corrosion Control, 1995, 9(3): 22-25.
- [15] 王祥鑫,张学辉,吴雨,等.通用型 FPSO 参比电极研究[J]. 全面腐蚀控制, 2021, 35(12): 36-40.
 WANG Xiang-xin, ZHANG Xue-hui, WU Yu, et al. Study on Reference Electrode for Universal FPSO[J]. Total Corrosion Control, 2021, 35(12): 36-40.
- [16] 李柏林. 锌参比电极的研究[J]. 舰船科学技术, 1984, 6(3): 62-73.
 LI Bai-lin. Study on Zinc Reference Electrode[J]. Ship Science and Technology, 1984, 6(3): 62-73.
- [17] 张玉萍,鞠鹤,蔡天晓. 外加电流阴极保护用钛阳极
 [J]. 装备环境工程, 2011, 8(5): 96-99.
 ZHANG Yu-ping, JV He, CAI Tian-xiao. Titanium Anodes for Impressed Current Cathodic Protection[J].
 Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(5): 96-99.
- [18] 黄永昌. 钛基金属氧化物电极[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(5): 251.
 HUANG Yong-chang. Titanium-Based Metal Oxide Electrode[J]. Corrosion & Protection, 1999, 20(5): 251.
- [19] 雒设计,李丹,李宁. 钛及钛合金热氧化行为的研究现状[J]. 热加工工艺, 2021, 50(10): 17-21.
 LUO She-ji, LI Dan, LI Ning. Research Status of Thermal Oxidation Behavior of Titanium and Titanium Alloy[J]. Hot Working Technology, 2021, 50(10): 17-21.
- [20] 郑重,周远翔,李永印. 锅炉电极材料交流腐蚀特性与选型研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2023,43(1):202-208.
 ZHENG Zhong, ZHOU Yuan-xiang, LI Yong-yin. AC Corrosion Behavior of Several Metallic Materials as Can-

didate for Boiler Electrode[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2023, 43(1): 202-208.

 [21] 刘荣军, 刘学斌, 罗志辉, 等. 多壁碳纳米管-Nafion 膜 修饰铂电极的电化学性质[J]. 分析测试学报, 2015, 34(2): 205-209.

LIU Rong-jun, LIU Xue-bin, LUO Zhi-hui, et al. Electrochemical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes- Nafion Coated Platinum Electrode[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(2): 205-209.

- [22] ZHANG J K, ZHAO D, YANG H, et al. Stability Study of Pt as Reference Electrode for ISFETs Operating in Reference Electrolyte[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 479: 012042.
- [23] HU Jin-bo, STEIN A, BÜHLMANN P. Rational Design of All-Solid-State Ion-Selective Electrodes and Reference Electrodes[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016, 76: 102-114.
- [24] 黄旭东,张井合,胡凯凯,等.集成Ti/TiO₂敏感电极和 液接式 Ag/AgCl参比电极的 pH 微纳传感器[J]. 微纳电 子技术, 2022, 59(3): 250-256.
 HUANG Xu-dong, ZHANG Jing-he, HU Kai-kai, et al. PH Micro-Nano Sensor Integrating Ti/TiO₂ Sensitive Electrode and Liquid-Junction Ag/AgCl Reference Electrode[J]. Micronanoelectronic Technology, 2022, 59(3): 250-256.
- [25] NAGY K, EINE K, SYVERUD K, et al. Promising New Solid-State Reference Electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(1): L1-L2.
- [26] TORRES-GONZÁLEZ V, ÁVILA-NIÑO J A, ARAUJO E. Facile Fabrication of Tailorable Ag/AgCl Reference Electrodes for Planar Devices[J]. Thin Solid Films, 2022, 757: 139413.
- [27] LEE J S. An Application of a Porous Charcoal Junction to a Reference Electrode in Acidic and Alkaline Solutions[J]. Electrochemistry, 2020, 88(3): 143-145.
- [28] KOMODA M, SHITANDA I, HOSHI Y, et al. Fabrication and Characterization of a Fully Screen-Printed Ag/AgCl Reference Electrode Using Silica Gel Inks Exhibiting Instantaneous Usability and Long-Term Stability[J]. Electrochemistry, 2019, 87(1): 65-69.
- [29] 杨莉, 徐兵, 王海, 等. 适用于钢筋混凝土腐蚀监测的 长效 MnO₂ 参比电极的研制[J]. 电化学, 2017, 23(1): 36-44.
 YANG Li, XU Bing, WANG Hai, et al. Preparations of MnO₂ Reference Electrodes for Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete[J]. Journal of Electrochemistry, 2017, 23(1): 36-44.
- [30] 卢阿平, 郭津年, 徐斌, 等. 海水和海泥中长效参比电极的研究[J]. 海洋科学, 1990, 14(4): 15-22.
 LU A-ping, GUO Jin-nian, XU Bin, et al. Investigation of Long Effective Reference Electrode in Seawater and Subsea Mud[J]. Marine Sciences, 1990, 14(4): 15-22.
- [31] 刘凯,高学鲁,李力.海水中痕量铂族元素的赋存形态 及螯合树脂富集研究进展[J].应用生态学报,2017,

28(10): 3424-3432.

LIU Kai, GAO Xue-lu, LI Li. Advances in Trace Platinum Group Elements Speciation and Preconcentration of Chelate Resins in Seawater[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2017, 28(10): 3424-3432.

- [32] 付志国. 导管架外加电流阴极保护系统关键技术研究
 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
 FU Zhi-guo. Research on Key Technologies of Impress Current Cathodic Protection System for Jacket Platform[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [33] 刘奉令,张胜涛,张杰,等.海泥中 SRB 对纯锌阳极腐 蚀行为的影响[J]. 材料研究学报,2010,24(4):411-418.
 LIU Feng-ling, ZHANG Sheng-tao, ZHANG Jie, et al. Effects of SRB on Corrosion of Pure Zinc Anode in Marine Sediment[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2010, 24(4):411-418.
- [34] 王增娣. 高纯锌参比电极稳定性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2006.
 WANG Zeng-di. Research on Stability of High Purity Zinc Reference Electrode[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2006.
- [35] 王璐. 钛/钛合金钝化行为与机理研究[D]. 北京: 北京 科技大学, 2020.
 WANG Lu. Insight into Behavior and Mechanism of Passivatior of Titanium and Titanium Alloys[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.
- [36] 赵平平. 钝化膜对钛合金不同腐蚀形态的影响机制研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
 ZHAO Ping-ping. Study on the Influence of Passive Film on Different Corrosion Forms of Titanium Alloys[D].
 Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.

责任编辑:刘世忠