

电化学传感器在腐蚀监测中的应用

Electrochemical sensors in corrosion monitoring

张洁¹, 庞雪辉^{1,2}, 隋卫平¹, 谭福能¹, 侯保荣²

(1. 济南大学化学 化工学院, 山东 济南 250022; 2. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

中图分类号: TP212

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)12-0096-06

材料发生腐蚀是一种自发现象, 然而近年来随着人类的发展, 各种环境下腐蚀对人类生产和生活造成的损失越来越严重。统计资料显示, 我国目前由于腐蚀受到的经济损失每年在 3 000 多亿元, 因此无论从社会效益还是从经济效益考虑, 都要把腐蚀造成的损失降低, 为此随时掌握材料的腐蚀状况, 对材料进行连续、准确的腐蚀监测、检测显得尤为重要。

腐蚀监测^[1]技术目前已经在工业领域得到很好的应用, 如冷却水系统^[2]、气体腐蚀^[3]、石油化工^[4, 5]、航空航天^[6]、钢筋混凝土^[7-9]等领域。由于腐蚀本身是个电化学反应的过程, 因此在众多的腐蚀监测系统中, 大多数依据的是电化学监测技术。随着监测技术的发展, 电化学传感器在此方面的应用越来越广泛。电化学传感器是基于待测物的电化学性质并将待测物化学量转变成电学量进行传感检测的一种传感器, 按所转换成的电学量, 电化学传感器主要分为 4 种: 电位型传感器, 电流型传感器, 电导型传感器以及其他电化学传感器。

1 电位型传感器

1.1 电位型传感器(potentiometric sensor)的原理及特点

电位型传感器是最早研究和应用的电化学传感器, 它是根据电极平衡时, 通过测定指示电极与参比电极的电位差值与响应离子活度的对数呈线性关系来确定物质活度的一类电化学传感器。电位型传感器直接检测的响应信号有平衡电位、pH、电导等与腐蚀产物浓度有关的热力学参量, 输出的电位值可根据能斯特方程计算出腐蚀产物的量从而反应腐蚀状况。20 世纪 60 年代末期快速发展并普及使用的离子选择电极、70 年代初提出的离子敏感场效应晶

体管^[10]和 80 年代末期提出的光寻址电位传感器^[11]是电位传感器的三种主要类型。

1.2 电位型传感器在腐蚀方面的应用

电位型传感器是现场腐蚀监测应用较多的方法之一, 例如海上构件物的水下部分经常采用牺牲阳极对易遭受腐蚀的部位进行防护, 从而可以直接测量牺牲阳极对被保护物的电位以实现连续、自动的监测。

孙虎元等^[12]成功研制了 PM-1 和 PM-2 型腐蚀监测系统, 该系统由 4 个部分组成: 腐蚀自动监测仪、长效腐蚀监测探头、腐蚀监测数据采集软件和腐蚀监测数据回放软件, 可以实时自动监测保护电位的变化规律, 可对各监测点的腐蚀状况进行评定和报警, 可对前期腐蚀监测结果进行回放, 重现腐蚀进程和分析处理。目前已通过验收在埭岛 CB22A 平台使用。

20 世纪 80 年代末德国亚琛工业大学土木工程研究所首先发明的梯形阳极混凝土结构预埋式耐久性无损监测传感系统, 它是由浇入混凝土的一组钢筋梯(图 1, 共 6 根 15 cm 钢筋棒)传感器、一个阴极和互连的引出结构的导线组成, 能够测量的是钢筋段腐蚀各阶段电学参数, 如电流、电位差和阳极间电阻值。阳极梯两侧的竖杆子由不锈钢制成, 并与 6 根阳极棒绝缘, 引出导线安装在竖杆中的方孔内并由树

收稿日期: 2010-01-28; 修回日期: 2010-04-28

基金项目: 国家科技支撑计划(2007BAB27B01); 中国博士后面上项目(20090461269); 山东省博士后自主创新项目(200902040); 中国科学院海洋研究所海洋腐蚀与防护研究发展中心开放课题(200901005); 济南大学博士基金(XBS0899)

作者简介: 张洁(1986-), 山东高密人, 硕士研究生, 从事电化学传感器的研究, 电话: 13789845267, E-mail: zhangjie427@126.com; 庞雪辉, 通信作者, 电话: 15098712746, E-mail: pxh791118@163.com

脂固定，然后倾斜地安装于监测部位的混凝土保护层中，使每一根钢筋与混凝土表面保持不同的距离。当钢筋棒脱钝时，此钢筋棒与不锈钢之间的回路电学参数必定改变。但共同的阴极棒则由涂有氧化铂的钛棒制成，使其具有很高的正电位。因为电位不同的两种金属通过导线可以构成原电池(如图 2 所示)，电位差愈大，则腐蚀电流愈大。

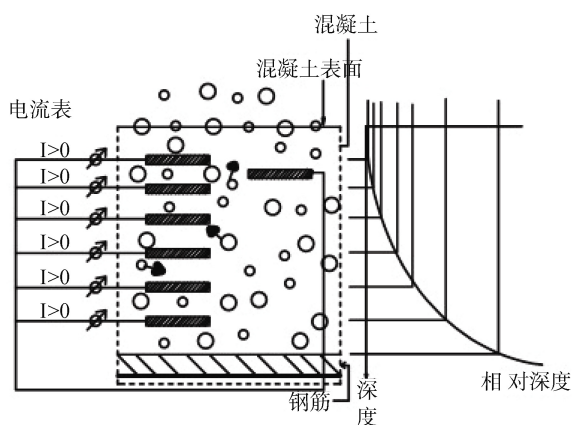


图 1 混凝土中的一组钢筋梯

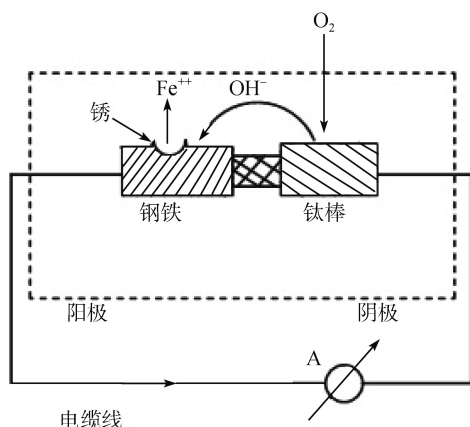


图 2 原电池示意图

梯形阳极系统已经投入市场，1990 年开始，该系统在各国陆续投入工程应用，但是这种传感器都存在阴阳极间距较大的问题，2003 年宋晓冰等^[19]发明了一种梯形阳极传感器，此传感器体积较小，且阴阳极间距较小，已获得国家专利。

2008 年，陈卿等^[20]对一种混凝土中预埋式梯形阳极传感器进行进一步研究，通过测量传感器中阳极的电位及其与阴极之间的宏电流，监测混凝土中的钢筋在含氯环境下的腐蚀危险性随时间变化的情况。实验室的测试表明，该梯形阳极传感器可较好地判断临界氯离子浓度侵入混凝土中的深度，从而可

以提前判断钢筋腐蚀的危险性。与以往宏电池监测系统相比，此梯形阳极传感器占用空间小，埋置于混凝土中对混凝土保护层、承载力等影响较小，阴阳极间距小，仅为几毫米，测试时受混凝土电阻影响较小。

另外，材料腐蚀过程中普遍产生氢，而产生的氢可能进入金属晶格导致金属裂开，尤其是在含硫的情况下，高合金钢氢脆会造成重大事故。氢的出现表明腐蚀正在发生或已经发生。因此对其含量的随时监测显得十分关键，而电位型氢传感器在此方面起到很大作用。

Kuamr 等^[13]研制的固态电位型氢传感器是由 γ -MnO₂/HUP/乙炔黑电极和 $(\alpha$ 和 $\beta)$ PbO₂/HUP/乙炔黑电极组成的伽伐尼电池。HUP 代表磷酸氢铈酰电解质，其制备方法 Lyon 等^[14]已有描述，电池结构是在参比电极和工作电极(Pt 黑)间夹了一层 1mm 厚的 HUP 电解质，结果证明传感器能定量测量含氢低于 1% 的氢气，反应时间为几秒(高压)到几分钟(低压)。这种仪器可根据测试部件的要求而制成不同形状，已广泛应用于探测电镀、阴极保护等产生的氢原子以及评价缓蚀剂的相关性能。

Morris 等^[15]制了一种固态电位型传感器，用来测定商品管线钢中的氢，从而检测钢的腐蚀状况。传感器测得的钢中氢分压与氢浓度和钢开裂程度有关。它是一种以 Nafion 高分子为电解液的固态电位型传感器来测管线钢中的氢，其电池构成为： $H_2(g)$ 、 $H_2O(g)$ 、Pd | PFSA | 参比混合物、C、不锈钢。Nafio⁺指聚氟磺酸离子，高分子电解液用全氟磺酸(PFSA)膜为氢离子导体，铂黑涂在 PFSA 膜的表面，参比混合物由 Fe(II) 和 Fe() 的硫化物和氢氧化物组成的，C 代表不锈钢和参比混合物之间的石墨片。利用此传感器可得氢浓度和氢扩散及钢中的 P_{H_2} 之间的关系。

电位型氢传感器直接检测的信号包括平衡电位、pH、电导等与特定组分浓度相关的热力学参数，由于热力学平衡不可能很快建立，因此易受外来因素干扰，使得电位型传感器在响应速度、选择性和灵敏度等重要性能指标方面受到限制。

2 电流型传感器

2.1 电流型传感器的原理及特点

电流型传感器是靠检测工作电极与对电极之间

的短路电流为输出信号的电化学传感器,通过电极表面或其修饰层内氧化还原反应生成的电流随时间的变化来分析腐蚀状况的。电流型传感器又分为电流型气体传感器、电流型生物传感器等。在腐蚀检测方面电流型气体传感器应用较为广泛而生物传感器在医药领域的研究更为活跃。与电位型传感器相比,电流型传感器具有以下优点:(1)电极的输出直接和被测物浓度呈线性关系,不像电位型电极那样和被测物浓度的对数呈线性关系;(2)电极输出值的读数误差所对应的待测物浓度的相对误差比电位型电极的小;(3)电极的灵敏度比电位型电极的高。

2.2 电流型传感器在腐蚀方面的应用

万小山^[16]设计制作了能对水下大型钢铁构筑物直接测试的小孔限流型腐蚀传感器,并成功地在塘沽集装箱码头泊位裸露钢管桩上进行了现场测试。本传感器直接以大型金属构筑物为工作电极进行测试能更真实地反映测试对象的腐蚀状况和机制。2004年,万小山等^[17]研制了一种适用于材料海水腐蚀试验站网金属挂片腐蚀监测的电化学传感器,并设计了弹性固定装置,实验证明该传感器能如实的反映试片的腐蚀状况。

此外,利用电流型传感器检测氢对金属腐蚀的方法也渐渐成熟,1962年 Devanathan 等^[21]提出了一种电化学方法来研究氢对金属的渗透。其主要结构系由金属箔双面电极及其两侧的两个电解槽组成,箔的一侧处于自由腐蚀或阴极充氢状态,另一侧(表面镀了活性层催化剂 Pd)则在 0.1mol/LNaOH 溶液中处于阳极钝化状态。采用恒电位仪对阳极侧施加一个氧化电位,能将由充氢侧扩散过来的原子氢氧化,其氧化电流密度就是原子氢扩散速率的直接度量。

1973年,Delucci 等^[22]通过使用 Ni/NiO 电极代替恒电位仪作为一个稳定的不极化电极,能够消除用于控制阳极电位的复杂电子设备,发明了“Barnacle”电极,仪器中的 Ni/NiO 电极能够将钢铁表面维持在适当的电位,有足够的产生所需的电流。它附着于钢铁外壁,到达钢铁表面的氢原子被 NiO 电极产生的驱动电位所氧化,氧化过程中产生的电流即为氢渗透率。

电流型气体传感器就是根据 Devanathan-Stachurski 电化学电池以及 Barnacle 电极原理研制而成的。Ando 等^[23]将一种质子导电性的固体电解质(5%Yb₂O₃-SrCeO₃)用于电池,设计了新型的探测高

温下钢铁中渗透原子氢的仪器。它通过将电池与沉积了铂层的钢和无定形金属铜填充物连接在一起,可用于精确地测量高温下氢在普通碳钢和 2.25Cr-Mo 钢中的扩散系数及其含量,从而可预测氢对化工设备的侵蚀影响。

Tan 等^[24]把 9%的氧化钇-氧化锆(YSZ)片夹在两层铂膜中间制成一种电流型固态氢传感器。该传感器一铂膜上覆有一层组分为 7CuO·10ZnO₃·Al₂O₃的多孔催化剂,因此在高温下能催化氧化氢气。该工作给出了在混合气体中传感器的输出信号和氢浓度关系的理论模型,并通过在氧气、氢气、氮气的混合气体中测定氢含量的方法来测试传感器的灵敏度。试验结果显示,传感器在 688~773 K,含氢量为 0~0.145%的混合气中都有良好的反应性和灵敏性,该传感器尚处于实验室研究阶段。

杜元龙等^[25]以 Devanathan-Stachurski 电池为基础,研制成功了新型的原子氢渗透速率测量传感器,它是一种密封型 Devanathan-Stachurski 结构的原子氢/金属氧化物燃料电池传感器。利用对氢吸附性强的钯银合金作为敏感阳极,阴极为金属氧化物粉末电极。两个电极表面之间有浸透了碱液的隔膜与电极相接触。以原电池“钯银合金(原子氢)/碱性电解液/金属氧化物”的短路放电电流作为原子氢扩散速率的度量^[26]。这种传感器响应时间短,信号输出强,灵敏度高,能直接接触腐蚀介质而本身无明显的腐蚀。

综上,对于电流型氢传感器和电位型氢传感器都能提供材料中氢的浓度和活度信息,能够反映出氢渗透的瞬时状况,可连续记录测量结果,使用限制较少,但对温度变化十分敏感。

3 电导型传感器

电导型传感器是因腐蚀使传感器的电阻发生变化,从而记录电阻的变化得到腐蚀量的一种检测方法,目前在腐蚀防护方面应用较少。

这种方法在液相或气相介质中均可适用,在实海实验中可用于大气区和海水全浸区的腐蚀监测。目前用于腐蚀监测的电阻探针已经商品化,并大量用于工业生产,主要用于检测全面腐蚀的腐蚀速率。如国内克拉玛依石油化工厂正在使用的 MS3500E 电阻探针,胜利炼油厂自己研制的 DF 型电阻探针腐蚀监测仪。

4 其他腐蚀电化学传感器

近来,一种新的局部腐蚀实时监/检测方法—耦合多电极矩阵传感器技术在实验室和工业中的应用越来越广泛。1996年,Fei等^[27]首先将耦合多电极矩阵用于金属的腐蚀研究,2001年,Yang等^[28]将其与传感器技术结合,制成了耦合多电极矩阵传感器(coupled multi-electrode array sensors, CMAS)。耦合多电极矩阵传感器技术作为局部腐蚀在线监/检测手段,灵敏度高,数据处理简单,测量时无须对被测体系的电极施加可能改变腐蚀电极过程的外界扰动,这些都使得耦合多电极矩阵系统在局部腐蚀在线监/检测中起着举足轻重的作用^[29]。

如图3所示,金属之所以发生局部腐蚀,是由于其表面组织的不均匀引起的。这种组织的不均匀在金属表面形成局部的电位差,即在金属表面形成微小的电化学腐蚀阳极区和阴极区,电子从阳极区流向阴极区,电流从阴极区流向阳极区,金属不断腐蚀破坏^[30,31]。如果将金属表面分割成足够微小的部分,各部分彼此独立,并通过外电路用导线将这些分开的部分耦合起来组成一个通路,这样金属腐蚀反应的阳极区和阴极区便得到模拟,腐蚀产生的电子将通过耦合的外电路从阳极流向阴极,那么金属局部腐蚀速率就可以通过测定这个外电流得到(各微小部分横截面积已知)。与丝束电极相似,每个电极与公共耦合结点之间通过电阻相连,从腐蚀电极流

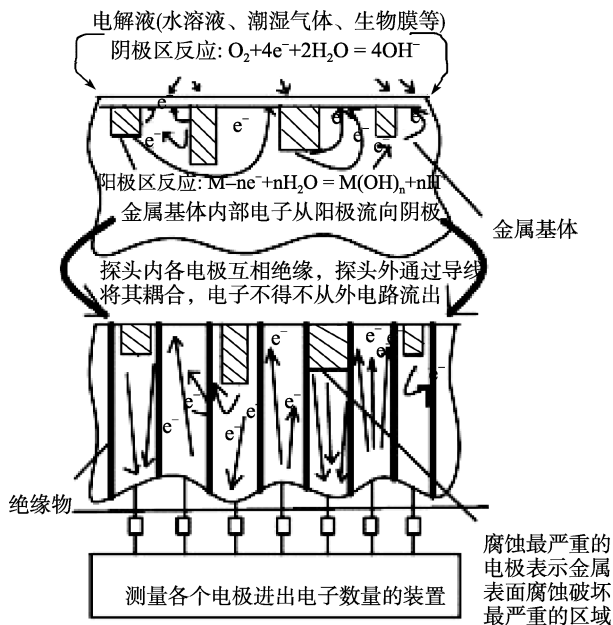


图3 耦合多电极矩阵传感器的工作原理

出的电流在通过电阻时产生一个小的压降(μV 级),各电阻压降通过高灵敏度多通道电压表测得,电压与电阻之比即为电流^[32]。耦合多电极矩阵传感器已被用于研究1008碳钢(GB 08F)、110铜(GB T2)、316L不锈钢(GB00Cr17Ni4Mo2)在模拟海水中的缝隙腐蚀行为^[30]。

基于电化学交流阻抗法(EIS)的腐蚀电化学传感器:该技术测量电荷转移或极化的阻力,其与被监控表面的腐蚀速度成正比。EIS的结果必须通过一个反应界面模拟电路来解释。范国义等^[33]采用同种材料三电极体系,以热电厂实际使用的铜管制作传感器,利用电化学线性极化技术和交流阻抗技术测量铜管的年腐蚀速率。经过半年现场试用表明,该在线监测系统可以帮助现场工作人员及时了解凝汽器铜管的腐蚀结垢状况,为现场腐蚀结垢监测,进而指导生产提供有益信息。

基于电化学噪声法(EN)的腐蚀电化学传感器:通过EN检测的腐蚀包括测量腐蚀过程中发生在金属表面的电流和电压的微小变化。根据电压和电流的相对变化可测量平均腐蚀速度。韩磊等^[34]基于电化学噪声技术建立了适合现场应用的铝合金大气腐蚀测量系统,研制了铝合金大气腐蚀传感器,构建了零阻电流(ZRA)模式的EN测量系统和软件。该系统由传感器和测量系统两部分组成,传感器^[35]由三块紧密排列的铝合金电极构成,当薄液膜同时覆盖三个电极时,可进行零阻电流模式的电化学噪声测试,ZRA模式EN测量对腐蚀体系无外加扰动,并可同时记录电位和电流噪声信号,三块电极中两块构成耦合的工作电极,另一块作为参比电极如图4所示。

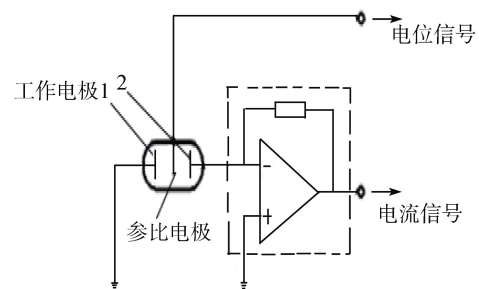


图4 ZRA模式EN测量的理论电路

研究表明,通过电位和电流噪声信号和噪声电阻变化可以对铝合金大气腐蚀过程进行有效检测。电化学噪声技术相对于诸多传统的腐蚀监/检测技术具有明显的优良特性^[36-40],但其数据处理复杂,测量信号剧

烈波动和漂移, 测量结果可信度低, 使其很难进行实时在线监 / 检测, 且其通用性仍有较多异议^[41-46]。

基于谐波调制分析法(HA)的电化学传感器: 该方法将交互的电压震荡应用于一个传感器的三个探针, 反馈回总电流。其不仅能分析基本频率, 而且能分析谐波震荡。该方法可以计算线性极化法中所用的一个电化学参数, 这一参数通常是假定值。因此, HA 与线性极化法联用时可以提高腐蚀测量的准确性。

5 展望

随着电化学检测技术的发展, 电化学传感器在腐蚀监、检测中发挥着越来越重要的作用, 然而腐蚀现象是一种复杂随机的过程, 因此对电化学传感器的性能要求更加严格。各电化学腐蚀传感器的研制都应以适合快速、简单、方便的现场应用为主要原则, 研制能够连续、自动检测腐蚀情况的传感器。电化学传感器虽然精度高, 制作简单, 但一般都要与传统的电化学检测技术(如使用恒电位仪和昂贵的金属钯或镍等)联合应用, 因此在工业应用中受到限制; 故应发展没有恒电位仪、参比电极或通过伽伐尼电偶的极化(即昂贵和易损耗的电极)的新一代智能化在线监测电化学传感器。由于腐蚀环境的复杂多变, 增强传感器的抗干扰性能, 提高传感器的选择性, 延长传感器的寿命也是有待解决的问题之一。电化学传感器商品化仪器还很少, 因此, 研究开发能有效、及时、准确的监测腐蚀状况的传感器, 在实际工况条件下, 易于制造和使用的传感器, 是当今国际上的发展趋势, 相信随着科学技术的发展, 一些新型的实验技术将会给电化学传感器注入更新的活力。

参考文献:

[1] 吴荫顺. 金属腐蚀研究方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 190-191.
[2] 宋诗哲, 尹立辉, 武杰, 等. 模拟循环冷却系统黄铜管的腐蚀电化学[J]. 化工学报, 2005, 56(1): 121-125.
[3] 赵亮, 余刚, 张学元, 等. 硫化氢腐蚀监测用钯合金膜氢传感器[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(5): 280-283.
[4] 谭小川, 刘丽川. 涡流技术用于油罐底板腐蚀检测的探讨[J]. 后勤工程学院学报, 2003, (4): 13-15.
[5] 谭小川, 刘丽川, 柳明. 涡流新技术在油罐底板腐蚀检测中的应用[J]. 无损检测, 200, 26(10): 494-496.
[6] 尚柏林, 宋笔锋, 万方义. 光纤传感器在飞行结构健康检测中的应用[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2008, 3: 7-10.
[7] 李学金, 林文山. 钢筋腐蚀光纤传感器的研究[J]. 测控技术, 2001, 20(8): 10-13.

[8] 黎学明, 陈伟民. 混凝土结构中钢筋腐蚀监测的光纤传感技术[J]. 压电与声光, 1999, 21(1): 12-15.
[9] 刘凯, 封伟伟, 路新瀛. 桥梁腐蚀与耐久性监测[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(4): 178-180.
[10] Bergveld P. Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements[J]. **IEEE Trans Biomed. Eng.** 1970, 17(1): 70-71.
[11] Hafeman D G, Parce J W, McConnell H W. light— addressable potectiometric sensor for biochemical system[J]. **Science**, 1988, 240: 1182-1185.
[12] 孙虎元, 王在峰, 黄彦良. 海洋腐蚀检测的发展现状及趋势[J]. 海湖盐与化工, 2004, 34(2): 33-34.
[13] Kumar R V, Fray D J. A electrochemical hydrogen sensor for detecting molecular hydrogen [J]. **Sensors and Actuators**, 1988, 15: 185-186.
[14] Lyon S B, Fray D J. Electrochemical detection of hydrogen using a solid-state probe [J]. **Solid State Ionics**, 1983, 9(10): 1 295-1 296.
[15] Morris D R, Wan L. A Solid-state potentialmetric sensor for monitoring hydrogen in commercial pipeline steel [J]. **Corrosion**, 1995, 51(4): 301-311.
[16] 万小山, 田斌, 宋诗哲. 水下钢铁构筑物腐蚀检测电化学传感系统研制[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(3): 181-186.
[17] 万小山, 尹波, 曾圣湖, 等. 金属腐蚀检测电化学传感器的研制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(1): 52-55.
[18] Per Goettermann. Dura crete probabilistic performance based durability design of concrete structure: general guidelines for durability design and redesign [R]. Report No. BE9521347/R14, 2000.
[19] 刘洪德. 广州人保大厦南北塔楼连体结构高支模系统设计[J]. 广东土木与建筑, 2003, 10: 39-40.
[20] 陈卿, 宋晓冰, 翟之阳. 混凝土中钢筋腐蚀监测传感器的试验[J]. 工业建筑, 2008, 38(5): 57-60.
[21] Devanathan M A V, Stachursk Z. A new method of permeation hydrogen measurement [J]. **Proc R Soc**, 1962, 90-102.
[22] Mansfeld F, Jeanjaquet S, Roe D K. Barnacle electrode measurement system for hydrogen in steels [J]. **Materperf**, 1982, 2(2): 35-38.
[23] Shigeru A N D O, Yamakawa K. A ceramic sensor for prediction of hydrogen attack [J]. **IS IJ**, 1991, 31(2): 184-188.
[24] Tan Y, Tan T C. Characteristics and modeling of a solid state hydrogen sensor [J]. **Electrochem Soc**, 1995, 142(6): 1 923-1 929.
[25] Yuan long Du, Xue yuan Zhang. Repair and maintenance for the offshore and marine industries [R]. Proceedings of the 1986 conference on inspection, Singapore: Jan. 1986. 27.
[26] 杜元龙, 张尔茹, 陆征, 等. 原子氢渗透速率测量传感器 [P]. 中国专利, G01N27/407, CN1061849A, 1992-06-10.
[27] Fei Z, Kelly R G, Hudson J L. Spatiotemporal patterns on dectode arrays[J]. **Phys Chem**, 1996, 100: 18 986-18 991.
[28] Yang L T, Sridhar N. Coupled muhielectrode array systems and sensors for real time corrosion monitoring— A review[C]. **Corrosion**. Houston, TX: NACE Intemational.

- 2006 .
- [29] Yang L T, Sridhar N, Brossia C S, *et al* . Evaluation of the COUpied multielectrode array sensor as a real-time corrosion monitor[J] . **Corrosion Science**, 2005, 47: 1794-1809 .
- [30] Sun X D, Yang L T . Real-time monitoring of Crevice corrosion propagation rates in simulated seawater using coupled muhielectrode array sensor[C]. **CORROSION/2006** . Houston, TX: NACE International, 2006 .
- [31] Sun X D, Yang L T . Real-time monitoring of localized and genend corrosion rates in drinking water systems utilizing coupled muhielectrode array sensor [C]. **CORROSION/2006** . Houston, TX: NACE International, 2006 .
- [32] Sun X D . Real-time monitoring of corrosion in soil utilizing coupled mutielectrode array sensors[C]. **CORROSION/2005** . Houston, TX: NACE International, 2005.
- [33] 范国义, 曾为民, 马玉录. 循环冷却水腐蚀在线监测系统的研究与应用[J]. 化工装备技术, 2006, 27(4): 49-51.
- [34] 宋诗哲, 尹立辉. 黄铜管腐蚀检测传感器的研制[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(1): 52-54.
- [35] 韩磊, 宋诗哲, 张正. 电化学噪声技术在铝合金大气腐蚀检测中的应用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(6): 471-474.
- [36] 张正. 飞行器用铝合金大气腐蚀的电化学检测研究[D]. 天津:天津大学, 2008.
- [37] Chen J F, Bogaerts W F . Electrochemical emission spectroscopy for monitoring uniform and localized corrosion [J] . **Corrosion**, 1996, 52(10): 753-785 .
- [38] Pistorius P C . Design aspects of electrochemical noise measurements for uncoated metals electrode size and sampling rate[J] . **Corrosion**, 1997, 53(4): 273-283 .
- [39] Magaino S I, Kawaguchi A, Hirata A, *et al* . Spectrum analysis of corrosion potential fluctuations for localized corrosion of Type 304 stainless steel[J] . **Electrochem Soc**, 1987, 134(12): 2 993-2 997 .
- [40] Puget Y, Trethewey K, Wood R J K . Electrochemical noise analysis of polyurethane coated steel subjected to erosion. Corosion[J]. **Wear**, 1999, (233/235): 552-567.
- [41] Bevilaqua D, Acciafi H A, Benedetti A V, *et al* . Electrochemical noise analysis of bioleaching of bomite(Cu₅ FeS₄)by acidithiobaeillus ferrooxidans [J] . **Hydrometallurgy**, 2006, 83: 50-53.
- [42] Yang L T, Sridhar N, Brossia C S, *et al* . Evaluation of the Coupied multielectrode array sensor as a real-time corrosion monitor[J] . **Corrosion Science**, 2005, 47: 1 794-1 809 .
- [43] Legat A, Zevnik C . The electrochemical noise of mild and stainless steel in various water solutions[J] . **Corrosion Science**, 1993, 35: 1 661-1 666 .
- [44] Cotti R A . Simulation of electrochemical noise due metastable pitting[J] . **Corr Sci Eng**, 2000, 3: 4-6 .
- [45] Tan Y J, Aung N N, Liu T . Novel corrosion experiments using the beam electrode(I)—Study electrochemical noise signatures from localized corrosion process[J] . **Corrosion Science**, 2006, 48: 23-38 .
- [46] 张宝宏, 丛文博, 杨萍 . 金属电化学腐蚀与防护[M] . 北京: 化学工业出版社, 2005 .

(本文编辑: 康亦兼)

(上接第 77 页)

Prediction of effects of marine environmental factors on steel corrosion rates with three-layer BP neural network

LAN Zhi-gang^{1,2,3}, HOU Bao-rong¹, BAI Gang⁴, SONG Ji-wen², CHEN Sheng-li², TAN Zhen², ZHANG Jie²

(1. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. CNOOC Energy Technology & Services Limited, Beijing Branch, Beijing 100027, China; 3. Graduate School, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 4. CNOOC Limited Beijing 100010, China)

Received: May, 4, 2010

Key words: corrosion factors; prediction of corrosion rate; three-layer BP neural network; prediction of corrosion on marine environmental

Abstract: We introduced the methodology to study relationship between steel corrosion and marine environmental factors and to predict of steel corrosion rates with three-layer BP neural network. With the *in situ* measurements of pHs, water temperatures, dissolved oxygen, salinities and bio-fouling, the effects of marine environmental factors on steel corrosion were analyzed and sorted in a descending sequence. With a three-layer BP neural network, the corrosion rates of steel in seawater were predicted with an error of 6.95% in submerged zones and 4.2% in tidal zones. The results show that prediction with the neural network was feasible, producing good prediction accuracy and value.

(本文编辑: 刘珊珊)