线缆制品及其材料苏打盐土壤自然埋藏试验

王永红,李英志,鹿中晖,夏永生

(电信科学技术第五研究所,成都 610062)

摘要:将线缆制品及其材料自然埋藏于大庆苏打盐土中,周期性测量土壤环境的相关数据,研究试件腐蚀变化规律及原因。结果表明,各种线缆外护套的性能没有明显劣化;铅的腐蚀程度为中等,涂漆钢带的腐蚀程度较重,铝的腐蚀程度严重(发生穿孔)。金属严重腐蚀的主要原因是苏打盐土的pH值高达10,以及电阻率很低、土壤微生物含量较高。

关键词:苏打盐土;线缆;自然埋藏;土壤腐蚀 中图分类号:TG172.4 文献标识码:A 文章编号:1672-9242(2012)04-0008-07

Natural Burying Test of Cables and Their Materials in Soda Soil

WANG Yong-hong, *LI Ying-zhi*, *LU Zhong-hui*, *XIA Yong-sheng* (The Fifth Research Institute of Telecommunication Technology, Chengdu 610062, China)

Abstract: By means of natural burying cables and their materials in soda soil in Daqing site and periodically testing soil environmental factors and soil microbes, the rules and causes of corrosion were studied. The result indicated that after 12 years' burying all the cables' plastic jackets keep their performance well; Pb has a medium corrosion level; painted steel band is corroded seriously; and Al perforates. High pH level above 10, low soil conductance, and large amount of microbes in soda soil are the main causes of corrosion.

Key words: soda soil; cables; natural burying; soil corrosion

虽然随着科技的进步,材料腐蚀研究手段日益 创新,但受"相关性"这个瓶颈的制约,自然环境中的 腐蚀仍不能完全由室内试验模拟。为获得各类材料 在我国自然环境中的腐蚀数据,国家科技部在原有 "全国腐蚀网站"的基础上,启动了材料环境腐蚀野 外站建设,建立了大气、水、土壤三大环境下的试验 站,投放了各种材料进行试验研究。使用环境之一 为地下环境的通信光电缆,其耐腐蚀性是该试验研 究考察的一个方面,目前在各土壤试验站已积累了 12 a的长周期试验数据。

文中主要针对在大庆站苏打盐土环境中自然埋藏 12 a 的线缆用材料聚氯乙烯、聚乙烯、铅、铝、涂漆

收稿日期: 2012-03-27

基金项目:科技部基础性工作专项(2008FY240400);科技部国家科技基础条件平台建设项目(2005DKA10400) 作者简介:王永红(1944—),女,四川成都人,高级工程师,主要研究方向为线缆腐蚀与防护。

钢带和光电缆制品HEQ22,HYA,HOZL03,HYAT53,GYTA,GYTA53,RSY,分类总结它们的试验数据和结果,并结合试样周围的环境因素探讨材料的耐腐蚀性能和腐蚀原因。

1 试验方法

自然埋藏的试件的制备及试验按照全国土壤腐 蚀试验方法¹¹¹进行。同时还开展了加速腐蚀模拟试 验:1)去掉三种电缆的塑料外护套,让电缆的金属护 层直接与土壤接触;2)将两种线缆弯成圆圈后再埋 藏,模拟线缆受环境应力的影响^[2]。

2 试验结果与分析

2.1 金属材料

2.1.1 铅和铝

两种金属在苏打盐土中埋藏12 a期间,均有显著的腐蚀,其年平均腐蚀率随时间的变化曲线见图1。





由图1可见,铅埋藏12a期间,总体上,平均腐蚀 率随时间的增加而下降。平均腐蚀率随时间的变化 规律可以拟合为数学模型:

$$C=At^{B}$$
(1)

式中:C为腐蚀率, $g/(dm^2 \cdot a)$;A 和 B为常数;t为时间, a_{\circ}

通过拟合,铅的公式为:

C= 0.41*t*^{-0.37},相关系数*r* = 0.624 (2)

铝在苏打盐土中埋藏仅5a就腐蚀严重,多处穿 孔,如图2所示。



图 2 铝埋藏 5 a 后腐蚀穿孔 Fig. 2 Al perforated after 5 years' burying

由于穿孔后,铝管的内、外表面均会受到腐蚀, 而依照公式计算腐蚀率时,通常只使用试件的外表 面暴露面积,这样得到的铝管腐蚀率随时间的变化 趋势并不符合 C=At[®]数学模型。将穿孔的数据剔除 后,重新得到公式:

C=0.031*t*^{-0.823},相关系数*r*=0.938 (3)

综合上述结果,铅在苏打盐土中的腐蚀程度为 中等,铝则严重腐蚀。铝的腐蚀孔都发生在小区域 内,具有微生物腐蚀的特点,蚀坑中的腐蚀产物为不 定型的白色胶状物Al(OH)₃。

2.1.2 涂漆钢带

从图3中可以看出,涂漆钢带在苏打盐土中经 12 a埋藏后,拉伸强度、断裂伸长率显著下降。这是 漆膜脱落,钢带受强碱性土壤腐蚀而穿孔(如图4所 示)所致。

2.2 护套材料

2.2.1 聚氯乙烯

用聚氯乙烯护套料加工成的塑料片试样埋藏 12 a后,各性能的变化如图5所示。从图5可见,聚 氯乙烯各种性能与原始值相比,拉伸强度保持较好, 断裂伸长率降低,电性能保持良好,质量损失明显增 大,吸水率增大。



图3 涂漆钢带经12 a埋藏后机械性能的变化





11-21-2

聚氯乙烯护套料中添加的增塑剂较多,埋样现 场观察到塑料片周围土壤呈现黑色,推测是增塑剂 等添加剂和填料严重流失所致。增塑剂的迁移析 出,使聚氯乙烯的拉伸强度和电性能都保持较好,但 断裂伸长率降低。随着失重逐年增加,聚氯乙烯吸 水率变大,性能劣化。



图5 聚氯乙烯性能随时间的变化

Fig. 5 Change of PVC performances with time

2.2.2 聚乙烯

time

图6为聚乙烯塑料片经12a埋藏后,各性能的变 化曲线。从图6中可以看出,聚乙烯塑料片的各种 性能与原始值相比,机械性能和电性能都保持较好, 但吸水率变大。

聚乙烯自身塑性良好,无需加入过多的增塑剂 进行改性,因此与PVC相比,长期埋设后,其性能变 化相对稳定⁽³⁾。

2.3 线缆制品

2.3.1 机械性能

2.3.1.1 线缆外护层

图7是四种电缆、两种光缆及热可缩管在苏打盐土中经12a埋藏后,外护套力学性能的变化。 HEQ22型电缆使用聚氯乙烯作为外护套材料,而 HYA,HOZL03,HYAT53型电缆和GYTA,GYTA53型





HYA

b 断裂伸长率

GYTA



光缆使用低密度聚乙烯作外护套材料,RSY热可缩 管的外护套材料是交联聚乙烯。图7显示,各线缆 试件的拉伸强度和断裂伸长率与原始值相比较,都 保持较好。

200

100

0

HE022

HOZL03

HYAT53

2.3.1.2 电缆铠装及内护套

从表1和表2可以看出,三种电缆铠装层及内护 套的力学性能都基本保持较好。

2.3.2 耐环境应力开裂性能

不同型号、厂家的HYAT53和HOZL03型电缆、

GYTA53型光缆埋藏12a后,将聚乙烯护套剥出并制 样,进行耐环境应力开裂试验,结果均为大于192h 不开裂(国家标准为大于96h不开裂)。

28.1

RSY

12.4

2.3.3 粘接护套剥离强度对比

GYTA53

GYTA和GYTA53型光缆、HYA型电缆在苏打盐 土中埋藏12a后,粘接护层剥离强度的变化趋势见 表3。每种光、电缆的粘接护层剥离强度降低幅度都 不大,即便过了12a,均仍远高于技术条件标准(不 小于0.8 N/mm)。

表1 HEQ22 电缆中铠装钢带、内衬层塑料带及铅护套的机械强度

Table 1 Mechanical performances of steel band for armoring, plastic liner, and Pb jacket of HEQ22

	铠装钢带			内衬层塑料带				铅护套		
时间/a	拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%		拉伸强	拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%		断裂
	外层	内层	外层	内层	外层	内层	外层	内层	强度/MPa	伸长率/%
0	323	324	41.3	42.7	26.4	28.9	251	282	15.6	37.9
1	333	332	42.1	42.0	32.9	33.2	238	273	18.5	21.5
3	340	338	33.7	38.7	31.5	34.0	211	224	20.4	25.8
5	337	342	33.7	30.0	32.9	34.4	230	220	19.7	26.8
8	333	333	40.3	39.3	28.5	29.1	250	244	20.8	23.0
12	268	269	37.7	40.7	29.1	26.9	275	273	20.6	29.0

表 2 HYAT53 电缆皱纹钢护套及 HOZL03 型电缆铝护套的 机械强度

 Table 2
 Mechanical performances of HYAT53wrinkled steel

 jacket and HOZL03Al jacket

	HYAT53电约	览皱纹钢护套	HOZL03电缆铝护套		
时间/a	拉伸强	断裂伸	拉伸强	断裂伸	
	度/MPa	长率/%	度/MPa	长率/%	
0	242	16.7	70.0	35.2	
1	255	13.9	73.5	35.0	
3	284	15.5	74.4	37.2	
5	231	15.1	72.9	38.7	
8	233	16.2	73.2	38.0	
12	163	14.7	66.9	39.2	

2.3.4 电缆开孔模拟试验

2.3.4.1 腐蚀形貌

为模拟现场使用环境中电缆塑料外护套损伤后,金属护套(涂漆钢带、皱纹钢带、铝护套)暴露在 土壤中的腐蚀性能,在HEQ22,HYAT53,HOZL03电 缆的塑料外护套上开环形的孔(俗称环口)和长方形 的孔(俗称窗口),对孔内的金属护层做保留涂层和 去掉涂层两种处理^[4]。

观察取回的试件,可见:塑料外护套开孔并去掉 涂层的HEQ22型电缆,环口和窗口处的涂漆钢带布 满锈斑,有几处穿孔;HYAT53型电缆,环口、窗口处 的皱纹钢带生锈,多处穿孔;HOZL03型电缆,环口、窗 口处的铝护套上有白色的腐蚀花斑;塑料外护套开孔 但保留石油膏的HYAT53型电缆,皱纹钢带少许生 锈,有1~2个穿孔;塑料外护套开孔但未去掉沥青涂

表3 粘接护层剥离强度

Table 3 Stripping strength of bonded jackets

试样	埋藏	护套与铝带(钢带)间	铝带搭缝间剥离
种类	时间/a	剥离强度/(N·mm ⁻¹)	强度/(N·mm ⁻¹)
	0	4.97	3.72
	1	6.33	3.55
GYTA	3	5.83	3.75
型光缆	5	5.34	2.45
	8	3.78	3.04
	12	3.14	3.45
	0	3.66	
	1	4.20	
HYA型	3	2.91	
电缆	5	2.33	
	8	2.72	
	12	2.43	
	0	8.61	
	1	10.01	
GYTA53	3	4.52	
型光缆	5	6.38	
	8	6.24	
	12	5.97	

层的HOZL03型电缆,铝护套光亮,无明显腐蚀;塑料 外护套未开孔的电缆,内部金属护套都完好无腐蚀。 2.3.4.2 机械性能变化

从图8可见,外护层完好的电缆,其金属护套拉 伸强度、断裂伸长率(图8中的A)大于开孔的电缆 (图8中的B和C);保留涂层的电缆,其金属护套拉 伸强度及断裂伸长率(图8中的B)大于去掉涂层的 电缆(图8中的C)。

口抗张强度 口族张强传长率 120 100 教会公理 80 60 20 1 a 3.4 5 a 8.0 12 a n 铝护套 150 聖法以聖 100 ABC 3.4 5 a 8 n 12.4 1 a 1 皱纹钢带 150 送待出料 100 50 AB 5 a 8 л 1.0 3.0 12 a · 内层储器 $150_{\rm F}$ 芝香公理 100 50 AB 1.a 3.4 5π S.a. 12.4 a 外层钢带

A-外护层完好; B-塑料外护套上开孔但保留涂层; C-塑料外护套上开孔且去掉涂层

图8 开孔试验的金属护套机械性能对比



模拟试验结果表明,从外到内的各保护层对内 部金属的防蚀作用都很重要,防线"崩溃"得越多,金 属腐蚀越严重。因此,保护好作为"第一道防线"的 塑料外护套具有很重要的意义,一旦其受到损伤,金 属护套就很容易大面积腐蚀,甚至穿孔,使电缆受潮 或进水,严重的就会报废,给企业带来巨大损失。因 此,电缆在生产、运输和铺设的时候,就应该小心谨 慎,尽量保持外护套的完好。

2.3.5 环境应力模拟试验

光电缆在铺设过程中常常会受到较强的外应力 而弯曲,为考察聚乙烯外护套耐环境应力性能的变 化,将GYTA型光缆和HYA型电缆分别按规定的曲 率半径 r=120 mm 和 r=135 mm 弯曲成圆圈(如图9所示),接头处用热可缩管密封,并在试件上刻痕,埋藏 在苏打盐土中,模拟其使用时的受力情况。按周期 取出后的试件依照试验规程进行制样和试验,结果 表明,聚乙烯外护套表面及刻痕处的耐环境应力性 能仍为大于192 h不开裂。



图9 耐环境应力开裂模拟试验试件

Fig. 9 Specimen for simulative ESCR test

2.4 金属腐蚀影响因素分析

2.4.1 土壤环境

大庆站苏打盐土的理化性能分析数据见表4。 分析表4可知:

1) 土壤含氧量低,对铝影响大。曾测得大庆站 苏打盐土中,w(水)最高达31.9%~33.5%,土壤基本 处于水饱和状态,通气性差,含气率为0,含氧量很 低。铝在土壤中具有氧的传递发生困难、保护性氧 化铝膜受破坏时不易自我恢复的特征^[5],氧化铝膜被 破坏的地方就会造成点蚀,甚至穿孔。

2)高w(Cl⁻)和w(SO4²⁻),土壤腐蚀性强。铝在 碱性土壤中的点蚀特征与Cl⁻和SO4²⁻有关,土壤中含 有较多的Cl⁻和SO4²⁻,可起阴极去极化剂的作用而加 速铝的腐蚀⁶⁶。由于Cl⁻具有很小的半径和很强的负 电性,铝表面吸附Cl⁻比较集中的地方,在氧化膜间 就会产生很强的局部电场,促使Al³⁺由铝表面从氧化 膜上通过,从而破坏铝在腐蚀过程中阳极的钝化状 态,使铝的离子化一腐蚀的阳极过程得以顺利进 行。大庆站苏打盐土中,w(Cl⁻)为0.0051%,土壤的 强碱性促使AlCl₃的水解过程加剧,造成铝穿孔。

3)含盐分高,土壤腐蚀性强。大庆站苏打盐土 中的盐分含量高^[7],特别是碳酸钠含量高(w(CO₃²⁻)= 0.0344%,w(HCO₃⁻)=0.0573%),碳酸钠水解后呈碱

рН	w(水)/%	w(有机质)/%	$W(\mathrm{NO}_3^-)/\%$	$_W(\mathrm{Cl}^-)/\%$	$W({\rm SO_4^{2-}})/\%$	$W(CO_3^{2-})/\%$	$W(\mathrm{HCO}_3^-)/\%$	w(全盐)/%
10.1	20.8	1.25	0.0161	0.0051	0.0070	0.0344	0.0573	0.1753

性,使土壤pH高达10.1。从表4可见,除上述两种阴 离子外,该土壤中 $w(NO_3^-)$ 为0.0161%, $w(C\Gamma)$ 为 0.0051%, $w(SO_4^-)$ 为0.0070%,对碳钢、铝、铅等的电 化学腐蚀起促进作用,加速了金属的腐蚀。

4) 电阻率低, 土壤腐蚀性强。一般而言, 金属 腐蚀速度与土壤电阻率呈负相关关系。当电阻率低 于 20 Ω·m时, 土壤对金属的腐蚀最强¹⁸。多次测得 大庆站苏打盐土的电阻率为 3.9~11.8 Ω·m, 这种低 电阻率的土壤对金属具有较强的腐蚀作用。

2.4.2 土壤微生物

大庆站苏打盐土中的微生物分析数据见表5。 以试件周围土和背景土之间的腐蚀微生物菌量比值

Table 5Microbe content of soda soil

个/g

样品种类	硫酸盐还原菌	中性硫化菌	嗜酸硫化菌	异养菌	真菌
背景土	1.5×10^{2}	1.4×10^{3}	0	4.9×10^{5}	3.0×10^{2}
铝管周围土	2.0×10^{3}	1.1×10^{3}	0	8.9×10^{5}	7.5×10^{1}
铅管周围土	0	1.1×10^{3}	0	8.0×10^{5}	1.2×10^{1}
涂漆钢带周围土	2.0×10^2	1.4×10^{3}	0	5.7×10^{5}	5.5×10^{1}

作为指标¹⁰¹,比值越大,微生物在腐蚀中的参与度越 大。大庆站苏打盐土中的铝管遭受微生物腐蚀,从 表5中可以看出,铝管周围土中的硫酸盐还原菌量 比背景土高出1个数量级。此外,该苏打盐土有机 质含量最高为1.25%(见表4),微生物将有机质分解 成有机酸,造成试件周围土局部环境呈酸性¹⁰⁰,使铝 管5a后就穿孔。

表6总结了造成铝在大庆站苏打盐土中穿孔的 主要原因。

表6 铝在苏打盐土中穿孔的主要环境因素

Table 6 Main environmental factors causing Al to perforate in soda soil

第一因素	第二因素	第三因素	第四因素
硫酸盐还原菌	土壤透气性	Cl-	有机质

3 结论

 各种线缆外护套在大庆苏打盐土中埋藏12a
 后,主要力学性能保持较好,但开孔试验中的电缆的 内部金属护套遭受了不同程度的腐蚀。 2)在大庆苏打盐土中,铅的腐蚀程度为中等, 铝的腐蚀程度严重(发生穿孔),涂漆钢带腐蚀程度 较重。金属平均腐蚀率随时间的变化规律基本遵循 公式 C=At^e(穿孔除外)。

3)大庆苏打盐土的高pH值、高可溶性盐含量、 高含水量、低电阻率及土壤微生物的活动,促进了金 属的腐蚀。

参考文献:

- [1] 全国土壤腐蚀试验网站. 材料土壤腐蚀试验方法[M]. 北 京:化学工业出版社,1990.
- [2] 王永红, 鹿中晖, 李英志, 等. 草甸土中线缆及材料土壤 自然埋藏试验[J]. 现代传输, 2010(5):56-64.
- [3] 王永红,钟泽成,李雅琴,等. 电缆、光缆及材料土壤腐蚀 研究[J]. 现代有线传输, 1998(1):49.
- [4] 王永红, 鹿中晖, 李英志. 线缆的土壤埋藏试验研究[J]. 现代传输, 2006(6):22-26.
- [5] 徐应麟. 铝包通信电缆的腐蚀与防护[M]. 北京:人民邮电 出版社,1980:91.
- [6] ITU-T. Handbook on Outside Plant Technologies for Publik Networks ITU[K]. Geneva, 1992.(余不详)

(下转第38页)

表1 不同老化温度下的回归参数值

Table 1 Regression parameter values at different aging tempera-

参数	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
а	-0.118	-0.124	-0.141	-0.147
b	-0.013	-0.015	-0.017	-0.020
R	0.991	0.981	0.997	0.994
Κ	0.013	0.015	0.017	0.020
В	0.889	0.883	0.868	0.863





封件贮存时的性能临界值,可得氟橡胶密封件在 25℃下的贮存寿命t=7559d,约为20.71a,取安全系 数为1.5,则贮存寿命为13.8a。

4 结论

从材料评估的角度,结合贮存与使用条件,采用 热氧加速老化试验方法,研究了贮存时间对氟橡胶 密封材料压缩永久变形的影响,以及老化前后的红 外光谱特性,得出以下结果。

25 ℃下,氟橡胶密封材料压缩永久变形与老
 化时间的动力学方程为ln(1-ε)=-0.133-0.0063t^{0.368}。

2)以 ε ≤26%作为密封件贮存时的性能临界
 值,当安全系数为1.5时,可预测氟橡胶密封材料的

贮存寿命约为13.8 a。

3) 红外光谱分析表明,氟橡胶在热氧条件下的 老化机理为分子断裂和交联。

4)非正常老化因素引起的变形对橡胶密封圈 的性能影响很大,这种影响在一定程度上会突然降 低橡胶的密封效果。

参考文献:

- [1] 彭兵,肖风亮,李翔宇.橡胶密封制品[M].北京:化学出版 社,2009.
- [2] 杨高潮,巨增奖,任丽颖,等. 氟橡胶低温性能研究[J]. 特 种橡胶制品,2010(5):29—31.
- [3] 穆志韬,邢耀国.固体发动机密封技术的研究现状与发 展[J].机床与液压,2004(5):6-7.
- [4] 吴国庭. 密封材料空间环境失效分析[J]. 中国空间科学 技术,1997(6):40—43.
- [5] 刘登瑞. 航天飞机的故障和风险[J]. 质量与可靠性, 1999 (5):21--24.
- [6] 肖琰,魏伯荣,杜茂平.橡胶加速老化试验及贮存期推算 方法[J]. 合成材料老化与应用,2007,36(1):40—43.
- [7] GB/T 3512—2001, 硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速 老化和耐热试验[S].
- [8] GB/T 7759—1996,硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和 低温下压缩永久变形测定[S].
- [9] GB/T 2941—91,橡胶试样环境调节和试验的标准温度、 湿度及时间[S].
- [10] 张凯,黄渝鸿,马艳,等.丁基橡胶密封材料贮存寿命的 预测[J].四川化工,2004(7):47.
- [11] 林总君,高劼.不同温、湿度条件下硅橡胶密封圈贮存寿
 命研究[J]. 海军航空工程学院学报,2009,24(2):237—
 240.
- [12] 熊渲. 硅橡胶密封材料贮存寿命的预测[J]. 宇航材料工 艺,1996(2):83—87.
- [13] 赵丽嵩,刘兵吉.导弹密封皮碗的可靠寿命试验与评估[J].上海航天,1999(2):20-23.
- [14] 魏浩. 高温加速老化试验温度对F108硫化胶老化性能预 测结果的影响[J]. 特种橡胶制品,2009,30(5):48—49.

(上接第14页)

- [7] 王永红, 鹿中晖, 李英志. 线缆金属材料在土壤中腐蚀行 为研究[J]. 现代有线传输, 2004(4): 82.
- [8] 胡士信. 阴极保护工程手册[M]. 北京:化学工业出版社, 1999:51.
- [9] 曹楚南.中国材料的自然环境腐蚀[M].北京:化学工业出版社,2005:90.
- [10] 吕人豪. 全国土壤腐蚀试验网资料选编(第二集)[G]. 上海:上海交通大学出版社,1992:108—110.