

工业腐蚀监测

〔英〕工业部腐蚀委员会 编

李挺芳 译

内 容 提 要

本书是联合王国工业部腐蚀委员会为了普及、推广腐蚀监测技术而编写的实用性小册子,集中介绍了各种腐蚀监测技术的基本原理及其在工厂中的应用。这些方法包括传统的化学分析、无损检验、挂片、监测孔和电阻法,也包括涡流技术和近年发展的电位监测、零电阻电流表与阳极激发、极化阻力和交流阻抗等电化学方法,还介绍了声发射、热象显示、激光测膜、薄层激活和谐振频率测量等最新技术。书末附录简单叙述了所涉及的电化学原理。内容注重实际。如对应应用实例、探头设计及安装、仪器仪表、误差来源、费用等都有详细介绍。适合我国工厂、科研、设计部门从事腐蚀的工程技术人员、管理人员以及高等院校有关专业的师生参考。

全书由李挺芳译,邵景华校阅。

Department of Industry Committee on Corrosion

Industrial Corrosion Monitoring

London Her Majesty's Stationery Office

工 业 腐 蚀 监 测

李挺芳 译

责任编辑:李志清

封面设计:任 辉

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $5^{1/8}$ 字数111千字印数1—3,410

1986年9月北京第1版1986年9月北京第1次印刷

统一书号15063·3849定价1.10元

目 录

序

结 言	1
第一章 腐蚀监测的性质、意义及其发展	3
腐蚀监测的性质与意义	3
监测方法的发展	4
第二章 采用腐蚀监测的理由	10
引言	10
精确的经济估价问题	11
采用腐蚀监测技术的理由	12
第三章 腐蚀监测技术的应用	17
引言	17
选择依据	18
仪器复杂性	19
技术适用性	20
第四章 腐蚀监测技术的应用实例	23
例1 管道厚度监测	24
例2 冷却器泄漏监测	25
例3 工业冷却水中缓蚀剂加入量的控制	27
例4 零售容器材料的选择	28
例5 空泡腐蚀监测	29
例6 船舶冷却系统的腐蚀	30
例7和8 间歇加工过程中的腐蚀问题	32
例9 蒸馏塔的应力腐蚀破裂	35
例10 既定过程中的意外腐蚀	39
第五章 腐蚀监测技术综述	42

引言	42
技术方法	47
费用	55
实用要点	55
第六章 电阻法	59
概述	59
仪器装置	61
探头设计	63
安装及使用	65
误差来源	68
第七章 极化阻力技术	71
概述	71
理论基础及发展	72
监测仪表	76
探头设计	85
实际应用	87
误差来源	87
第八章 电位监测	94
概述	94
监测仪表	95
探头设计	95
电位监测的应用	97
适用范围	104
第九章 无损检验(NDE)技术	106
引言	106
光学法	107
磁粉法和染色渗透技术	108
涡流技术	109
超声技术	110
放射性显示技术	111

热象显示技术	112
声发射技术	113
探测块及类似器件	113
第十章 挂片试验、分析法和氢监测	115
引言	115
挂片试验	115
分析法和氢监测	119
第十一章 发展中的技术	124
引言	124
原电池测量: 零电阻电流表	124
原电池测量: 阳极激发技术	130
交流阻抗测量	132
谐振频率测量	135
应用激光测定氧化膜厚度	136
放射化学技术: 薄层激活技术	136
附录 腐蚀监测中涉及的电化学原理	138
引言	138
半电池和电位	139
可逆电位和极化	142
阳极反应	144
阴极反应	146
阳极反应和阴极反应的联合作用	147
反应速度和电化学方法	151
参考文献	153

绪 言

腐蚀监测可以定义为对设备的腐蚀或破坏所进行的系统测量，其目的在于弄清腐蚀过程和/或了解腐蚀控制的应用情况以及控制效果。腐蚀监测的原理并不新颖，但是在深入了解腐蚀机理之前，其实际应用只能局限在比较简单的场合。在许多情况下，腐蚀监测与电子技术有关，随着电子工业的发展，已使腐蚀监测原理应用到更复杂的场合。

现代的腐蚀监测实践经验大部分来自化学、石油化学、炼油、动力和食品工业。在这些工业中，腐蚀行为往往对许多变量都很敏感，并且，能随条件的变化而急剧变化。因此，腐蚀行为的模式可能很复杂。如果想对腐蚀行为进行系统、全面的了解，最重要的就是采用能够快速响应的技术。对于昂贵的装置，如果不控制腐蚀，常常会由于操作问题造成巨大而又明显的损失。这就强烈地促使人们去开发用以处理所得信息的技术和方法。这种特点必然会反映到本书中来，因为本书主要是基于腐蚀较复杂的情况下所得经验的基础上写成的。所以，在腐蚀问题不太复杂的其它工业中，尽管情况简化，也不能过分强调这些经验同样适用。

在工艺技术较简单的基础工业中，可以认为，即使是响应较慢的技术（包括对腐蚀试样进行系统曝露或者通过设备检查这种常规观测进行系统分析等简单技术）也能适用于腐蚀速度变化相对较小，也较慢的简单情况。这些慢响应技术还可以用来补充快响应技术。此外，在判断复杂情况下的数

据时必须要有腐蚀和监测技术的专门知识，但在腐蚀问题较简单的情况下，需要专门知识就少得多。

因而，认为腐蚀监测技术只适合于技术性很强的工业这种普遍印象是不正确的。在那些不需要高级技术装备（尽管使用这些高级技术装备可使生产更方便）的其他工业中，一系列问题同样能采用腐蚀监测技术。然而，在复杂情况下应用监测技术的经验以及从这些经验产生的置信度，的确为腐蚀监测技术在整个工业中的推广应用提供了依据。

第一章 腐蚀监测的性质、意义及其发展

腐蚀监测的性质与意义

腐蚀监测的原理是从工厂检验技术和实验室腐蚀试验技术两个不同的方面发展起来的，其最初目的是对工厂装置和设备在两次停车之间的腐蚀行为进行评定或预测。现在认为，腐蚀监测有两个尽管相关而且在一定程度上重复，然而在本质上是有差别的目的。第一是为了获得生产装置操作状态的有关信息，以便制定合理的维护保养工作制度，减轻停车期间的检查负担。当然，也是为了避免由于生产装置意外损坏引起的计划外停车。第二是为了获得腐蚀过程和操作参数之间相互联系的数据，以便对问题进行判断，改善腐蚀控制，使装置更有效地运行。

这两个目的不仅相互有关，而且腐蚀监测技术中某些有用的技术可以应用于这两种目的中任何一种。能指出所存在的全部问题的有效技术并不多，但在正常情况下，这些技术都可以提供有价值的信息。当然，各种技术都有其局限性，它们之间应当是互相补充而不是互相取代的。

毫无疑问，采用腐蚀监测技术的动机曾经是并且事实上仍然是经济上的原因。随着生产装置一体化趋势的发展，一个有关的简单单元设备意外损坏，会招致巨大的经济损失。这种经济观点是不会淡薄的。然而，当前人们对于工业中人身安全的关注在日益增强，对环境问题的认识也普遍提高。

通过谨慎地实施腐蚀监测，可以使上述两个方面的可靠性增加，提高可靠性所得的好处尽管不易度量，但是相当可观。

监测方法的发展

直到大约20年以前，实验室腐蚀研究几乎还都是测定给定时间内试样重量的变化或者进行某种等效测定。缩短实验时间并使实验周期反映腐蚀速度随时间的变化，有时候是可行的，但非常不方便，而且这种方法试验起来枯燥乏味，还不能直接了当地说明问题。近来，为了测量瞬时腐蚀速度，发展了各种电化学技术，并找到了在大范围内研究金属特性的方法。这些技术在使用上方便得多，并且，在某些情况下，为了澄清失重法试验所得杂乱无章的结果，这些技术显得特别优越。例如，现在认识到，在许多情况下，腐蚀速度不是高就是低^①，在试验期间，当腐蚀形态从一个极端变到另一个极端，或者，有关表面经受每一种形态变化时，就出现介于两者之间的腐蚀速度值。再如，试验条件变化时，或者，在试样制备时表面上的细微变化，都会对随后的腐蚀产生非常明显的影响，除非这些条件在电化学意义上被控制住。由于在这方面做了工作，现在，对大多数腐蚀过程相对说来已经有了清楚的了解，至少一般地说是如此。

直到最近，工厂中的腐蚀测量仍然按照经典的实验室试验模式进行。这些方法只能在停车时装入和取出试样，或者，在停车时对生产装置的有关部件进行详细检查。在工厂条件下，有两个特性使得这种方法比实验室工作更困难。首先，试验周期（两次停车之间的间隔）取决于生产需要或维

① 对于活化-钝化体系，其腐蚀速度就常常如此——译注。

修需要，并且可能与腐蚀试验的合适时间相差甚远。第二，在这段生产时间内，某个设备内部的条件可能明显变化，特别是从工艺的观点看，有些因素并不重要，因而没有进行记录，但是，这些因素对腐蚀试验可能是极其重要的。因此，过去的工厂腐蚀测量只是整段时间内总腐蚀的累计，但这段时间可能并不适合，并且，在此期间由于条件变化却又不能预知，腐蚀速度也许已经发生很大变化了。所以，由这种工厂试验所得的结果常常难以解释，或者，在表面看来相同的生产设备中试验，两次结果也许完全不同，这都是不足为奇的。

试验方法最早的改变就是控制试验周期，使得不受生产设备操作的制约。其办法就是接入一个小试验罐或者在傍路中接入试验性热交换器，这样，可使试样曝露到工艺物料中但又能够通过切断傍路随时取出。然而，并不能总是确信傍路中的条件完全有代表性。第二种方法要好得多，这就是采用某种设计，使得在生产设备正常运行的同时能装入和取出试样。在典型的情况下，将试样固定在一根穿过填料密封箱的棒上，这根棒可以通过一个大开度阀而插入到工艺物料中。如果将试样抽出来，该阀可以关闭，以取下试样组件。这样的整个系统，利用市场买得到的“热龙头”（“hot-tapping”）系统，甚至可以在生产装置运行时进行安装。

还有另外一系列方法，都允许在生产装置运行时进行测量。例如，超声方法的发展就允许在生产设备运行时定期测取厚度值，甚至设备温度约达 500°C 时也可以进行测量。另一种可供选择的稍为古老的方法就是电阻测量法。把一根丝、棒或一段管子与一个标准样一起装入生产设备内，该标准样被保护起来以免受到腐蚀性环境的腐蚀，但又要与被测

试样一起曝露在同一温度下。这两个样品作为惠斯登电桥的两个臂，于是就能进行电阻测量。试样厚度的变化可以通过其电阻的变化来确定。这些方法与前面两种方法相比，可以进行更频繁的测定，但采用普通的超声法，操作者必须爬到设备上进行定点测量；此外，这些方法只有当腐蚀相当均匀时才有用。要想获得足够高的灵敏度以便在短时间内确定腐蚀速度，这在任何情况下都是困难的。

最有希望的就是那些能够以电信号方式对腐蚀速度进行几乎是“瞬时”测量的方法了。这种电信号可与常规仪器相耦接，从而做到报警，甚至可以对生产装置的操作进行控制。这一类技术有双重的优点。它既能跟踪腐蚀速度相当迅速的变化（腐蚀速度与生产装置运行条件有关），又能利用腐蚀数据以正好相同的方式对生产装置进行控制，正如多年来利用温度和压力测量进行生产控制一样。

对于工厂来说，实验室所用的电化学技术初看起来不是非常合适的。如果在实验室测量电位，正常情况下，常常要用一个精确而又易损坏的参比电极，并且，用高阻抗电表测量电位比用一个毫伏表更好。由于参比电极只能通过非常小的电流，因此，系统的高阻抗要求采用屏蔽电缆以避免虚假的信号。这种小心的保护措施对于基础化学研究是需要的，但是，对大多数腐蚀试验来说，这些措施并不需要，因为采用很简单的技术和仪表就已经能满足要求了。事实上，进行较粗略的测量常常已经足够了，因而，用一个不那么精确的参比电极进行试验就可以了。这样，设计电极系统比较容易，这种电极系统看起来非常象一个热电偶，而且也很坚固。通常的电化学技术是测量腐蚀电位，很多情况下采用一小块白金作参比电极已经足够了。

另一种更先进的方法是极化阻力法。根据极化阻力法的原理所设计的各种仪器可以在市场上买到，使用正确时，能给出可靠的结果。

过去几年中，由于电子学的发展使测量技术有了很大提高。特别是程序控制单元的发展，使得能够进行多探头测量及记录，而价钱相宜。这样一种控制单元能够得到来自生产装置各部分腐蚀数据的瞬时反馈。这种反馈信号可以输送到该生产装置的控制室和/或计算机，以便对必要的工艺参数进行控制，进而控制腐蚀。

图 1-1概括表明了腐蚀监测的目的和大致方法。

最近几年，腐蚀监测的研究及应用虽然有了明显的发展，但仍处于萌芽状态，因此，可靠地预测未来情况并非易事。然而，任何一个确定的方法看来都需要经历三个阶段。第一阶段，向专家提供素材，告诉他该生产设备运行情况如何，并且可以向他提示腐蚀控制方法（这种方法取决于对腐蚀因素或者所涉及的腐蚀过程类型的识别），这样，他就能指出，例如，腐蚀只是在温度、酸度或氯化物含量超过某一定值时才能发生等。操作人员喜欢尽量少受到一些限制，并且，很愿意将该装置内的条件作出明显改变——只要这样做不致影响工艺过程即可。因而，假如他不懂得各种可能的参数中是哪一个是控制着腐蚀，那么，他就不大可能使生产人员确信：他们应该把所有这些参数都控制在所建议的范围内。然而，如果能够指出某个具体参数是一个重要的参数，而且，在所讨论的那套生产装置内该参数有一个实际的门槛值，那么，装置的操作者就能找到一种措施去改善生产装置的参数控制，从而使腐蚀减到最小。

第二阶段就是应用腐蚀监测系统去改善生产装置本身的

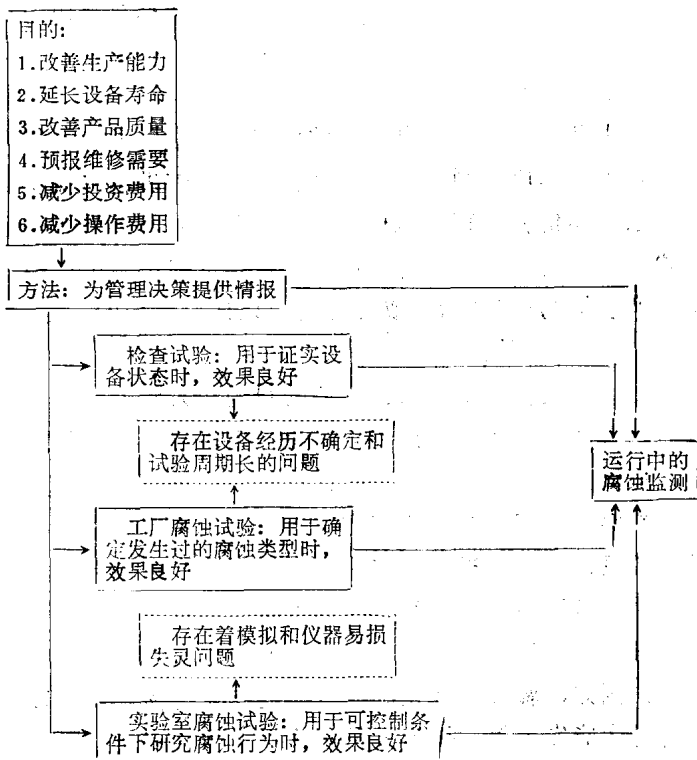


图 1-1 腐蚀监测的目的

操作状况。这里，电化学技术有独特的优点：它很容易在控制屏上显示腐蚀状况，也很容易提供报警系统。正如已经叙述过的那样，一旦某个传感元件以电信号方式提供信息时，依靠常规的仪表和技术，我们就能通过各种各样的方式利用这些信息。将一台装有打印机构的装置安设在控制室，它可以频繁地对所有的点进行多次反复的扫描，但通常只记录那些正在发生腐蚀的点。这种装置偶尔也打印出所有的点以作

检查，这时，用黑色表示那些受到保护的点，用红色表示那些正在腐蚀的点，于是就能迅速划出需要作出处理的注意范围。在信息直观显示方面的现代开发工作能使这种腐蚀监测技术获得重大进展。

第三种可能性就是完全排除人为因素，让腐蚀监控器去控制保护系统。有两个例子，表明这种做法已应用了一段时间。一个是阳极保护，在这种情况下，通过测量电位来控制保护电流；另一个例子是阴极保护，其中一种技术也是通过测量电位来控制电流。最近的发展就是利用腐蚀监控器操纵控制阀来注入缓蚀剂。显然，这种原理还可以进一步地引申。一种可能性就是利用腐蚀监测技术与计算机配合对生产装置进行控制。编计算机程序时，不可避免地要用到与设备材质有关的大量制约因子，这些制约因子往往用压力、温度、浓度等来表示。由于这些变数和腐蚀速度之间不呈简单关系，选择制约因子当然应该谨慎，也就是对于每一个变数来说，应该假设当它处于极限条件时，所有其它变数至少都处于其范围的有利端。于是，利用腐蚀监测器通知计算机去操纵该生产装置，以使腐蚀不发生，就能使生产装置在材料的允许极限条件下很好工作，与目前材料所能应用的条件相比，其潜力得到了更充分的发挥。这样，可以减少设备投资费，或强化生产，增加生产能力。这两者都能产生一种令人兴奋的经济刺激，促使人们更进一步发展所必需的各种系统。

另一个更进一步的可能性就是通过对腐蚀监测信息，包括停车检查所得的其它信息进行系统的数据处理，以便改善维修计划。这种应用涉及的范围已经十分广泛了，但是，利用计算机数据处理的能力，有可能使这种应用获得显著进展。此外，巨大的经济效益也是促进这种应用发展的动力。

第二章 采用腐蚀监测的理由

引 言

采用腐蚀监测的原因多种多样，但是，很难得到所必须的资料，来从严格的经济观点对采用腐蚀监测的好处作出有意义的评价。只有几个例子有这种可靠的经济数据，但这些情况属于例外，其原因将在下文叙述。既然从经济观点对采用腐蚀监测的理由作全面评价不切实际，那么，最好就是通过大量的定性论证来说明其理由。

首先，在腐蚀被公认为是个问题的主要工业中，使用腐蚀监测技术是一件理所当然的事情。在这些工业中，腐蚀专家或材料专家清楚地认识到，监测技术是他们与腐蚀作斗争的技术武库中的重要部分，但更恰当地说，包括高级管理部门在内的其它一些业务部门，都承认腐蚀监测是控制腐蚀的一种可靠而有效的手段。

再者，腐蚀监测能够解决那些用其它方法难以解决或不可能解决的腐蚀问题。更为常见的是，腐蚀监测技术可使腐蚀问题的解决较为简单，或者成为实施解决时的重要因素。

此外，当经济数字可以得到时，可见的收益常常是非常可观的。而在技术上获得成功的大多数情况下，经济收益虽然不能定量，但也可以看到确实的经济效果。

最后，虽然有时候不能要求纯技术机构完全相信腐蚀监测是一项有经济价值的技术，但是，在一个有科学和工业两方面见识的专家看来，腐蚀监测却是一项有发展前途并且能

获得重大利润的技术。这种潜力的开发，包括更广泛地利用现有技术，发展新的或改进的技术，改进数据处理以及合理地利用所得的数据等。

腐蚀监测显然不是一种灵丹妙药，现有的技术又具有明显的局限性。但是，如果在一定的适用范围内使用这些技术，就很少出现失败。毫无疑问，扩大应用腐蚀监测技术，对许多工业部门是极为有益的。

精确的经济估价问题

从一般的经济观点发展腐蚀监测技术所存在的一个困难就是保密性，它限制了将腐蚀监测推广应用到许多有典型事例的领域。在这些领域中，腐蚀监测的应用效果本来是可以公开而无须保密的。这种状况使得对腐蚀监测的应用效果进行精确的经济估价很困难。这往往是由于泄露真相可能造成为难的局面。不过，其原因一般也很简单，因为腐蚀监测只要应用成功，就能成为有价值的“专利技术”。在某些情况下，可供出售并拥有专利权的工艺之所以成功，部分原因就是依靠监测技术。还有一些情况，就是由监测所得到的知识提供了一种重要的竞争优势。

然而，进行精确经济估价所存在的更为普遍的问题，在于不能完全得到所需的经济情报。现有的会计系统很少能适应这项工作，它不能恰当地分离各项费用。为了达到这种目的而建立一个特殊的会计系统，可能花钱很多，而在其它方面又没有用处。甚至，假如建立了这种系统，也只能分离出未来费用这一项，要对前前后后的情况做可靠的比较是不可能的。无论如何，腐蚀监测通常只是为解决某给定问题所作大量工作中的一个部分，即使总利益确实知道了，要将腐蚀

监测费用所换来的那部分经济收益算出来，这里面有一个看法问题，实际上也很难客观地加以区分。因而，哪怕有一点可靠性来计算腐蚀监测费用和节省额，都是相当罕见的。所以，那些十分熟悉特殊情况背景的人，虽然能够意识到半定量论据的重大意义，却很难作出一个使其他人完全信服的经济估价。

第四章中的某些例子之所以被选入，是因为事实上已经得到了较详细的经济数据。那些例子并没有代表性。在某些情况下，只是由于潜在的节省额非常大，并且数额可靠，这才是选用这些例子的意图。作者并不建议用这些例子中监测所取得的利润来代表其它大多数应用中所取得的利润。

采用腐蚀监测技术的理由

在逐项考察各种技术之前，分析一下采用监测技术的某些原因并阐述早期对各种目的所作的评价将有所裨益。实施腐蚀监测所要求的信息与所需测试仪器的复杂性有关，也与专家的解释需要达到什么程度有关。对于一项给定的应用，原则上可能经历所讨论过的各个阶段，但是，最花钱的开发工作并不总是合理的。

图 2-1 是腐蚀监测所起作用及对其成效作出判断的几项提要。

1. 作为一种诊断方法

不停车监测最普遍的用途就是提供信息，以便解决腐蚀问题。为此，了解有关腐蚀行为的特性（即腐蚀速度是均匀的还是随时间而变化）是非常有价值的。往往会出现这样的情况：