

95-464

工厂设备的腐蚀检测与监控

吴 荫 顺



联合国开发计划署
北京腐蚀与防护科技培训咨询中心
国家科委

一九八八年十二月印制

目 录

- § 1 工业腐蚀检测与监控的任务
- § 2 工厂设备的腐蚀监测技术
 - § 2.1 外观检查
 - § 2.2 挂片
 - § 2.3 电阻探针
 - § 2.4 线性极化探针
 - § 2.5 电探探针
 - § 2.6 氢探针
 - § 2.7 警戒孔监视(腐蚀裕量监测)
 - § 2.8 无损检测技术
 - § 2.8.1 超声检测
 - § 2.8.2 涡流检测
 - § 2.8.3 热象显示技术
 - § 2.8.4 射线照相术
 - § 2.8.5 声发射监测
- § 3 工业腐蚀监测装置
- § 4 工业腐蚀监测技术的选择和应用
 - § 4.1 工业腐蚀监测技术的选择
 - § 4.2 工业腐蚀监测位置的确定
 - § 4.3 工业腐蚀监测的应用实例

工厂设备的腐蚀检测与监控

§ 1 工业腐蚀检测与监控的任务

众所周知，意外的和过量的腐蚀经常使工厂设备发生各种事故。由于停车停产、设备效率下降、产品污染以及对人身生命的危害，造成了严重的直接损失和间接损失。因此，就提出了在工厂设备连续运转的条件下如何监视设备内部的腐蚀状态和掌握腐蚀发展规律及腐蚀速度的课题。

腐蚀监测在石油生产和炼制、化学工业以及动力工业、食品工业和大量使用冷却水系统的工业部门越来越受到重视，因为这些部门遭受的腐蚀损失是十分惊人的。目前，有的炼油厂正在努力通过腐蚀监测以期延长设备大修周期。显而易见，仅从减产停车时间挽回产品和产量损失一项，其经济效益就极为可观。

目前，工业生产中的发展趋势之一就是建设综合性的大型联合企业。只要这些工厂中的个别设备装置发生意外的腐蚀事故，就可能影响到整个工厂的有效运转。防止这类事故，节约开支，增加经济收益是工厂设备腐蚀监测的主要目的之一。此外，还必须考虑腐蚀监测在安全性（包括人身安全和环境保护），节约资源和能源等方面的重要意义。

工业腐蚀的检测与监控，即所谓工业腐蚀监测，就是对设备腐蚀或损坏作系统测量。图1示意地表明了工业腐蚀监测的目的。

简言之，工业腐蚀监测的主要任务是：

①作为一种诊断方法，在不停车条件下了解正在运转的设备中的实际状态，即通过在线测量，提供腐蚀行为的信息，发现腐蚀问题。

监测腐蚀变化规律。

②通过在线测量，监测和判断所采用的防腐蚀措施的效果，改进腐蚀控制技术，使设备更安全、更有效地运转。

③提供操作和管理信息。通过腐蚀监测可以提供腐蚀速度随时间变化的资料，获得腐蚀参数与某生产工艺参数之间的相互关系。由此可推算设备的剩余寿命，确定停车维修时间和检修的内容，或者确定设备的更换时间。也可以根据腐蚀监测信息去控制设备操作，以便腐蚀行为维持在允许范围内。还可以提供一个可供事后分析设备工作异常的记录，帮助查明腐蚀原因。

④腐蚀监测技术可作为设备装置控制系统的一部分。将监测信号通过反馈装置或其它方式可直接利用监测系统控制生产设备或其一部分，使其按预期的最佳能力运转，避免设备在危险状态下运转或过早失效，进一步改善生产能力。随着计算机技术在过程控制中的推广应用，将会加速这种进展。

⑤腐蚀监测技术可作为管理系统的一部分，它把设备的腐蚀损坏状况及其对生产的影响纳入企业经营指标的范畴。通过提供信息以补充其他的检验技术，改进维修技术，协调生产计划，改善产品质量，降低投资和操作费用。对于高温、高压、易燃、易爆的特殊设备，及时发现危险工作点，保障人身和工厂的安全。防止由于腐蚀破坏导致泄漏排污，保护环境不受污染。

工厂设备的腐蚀检测与监控技术的经济效益是十分惊人的。尽管由于各种原因，难以精确估价通过腐蚀监测投资而获得的具体经济收益。一般认为，在工业设备上成功的腐蚀监测将可带来相当于监测投资成本的数拾倍、上百倍甚至更多的经济效益（包括增加的利润和节

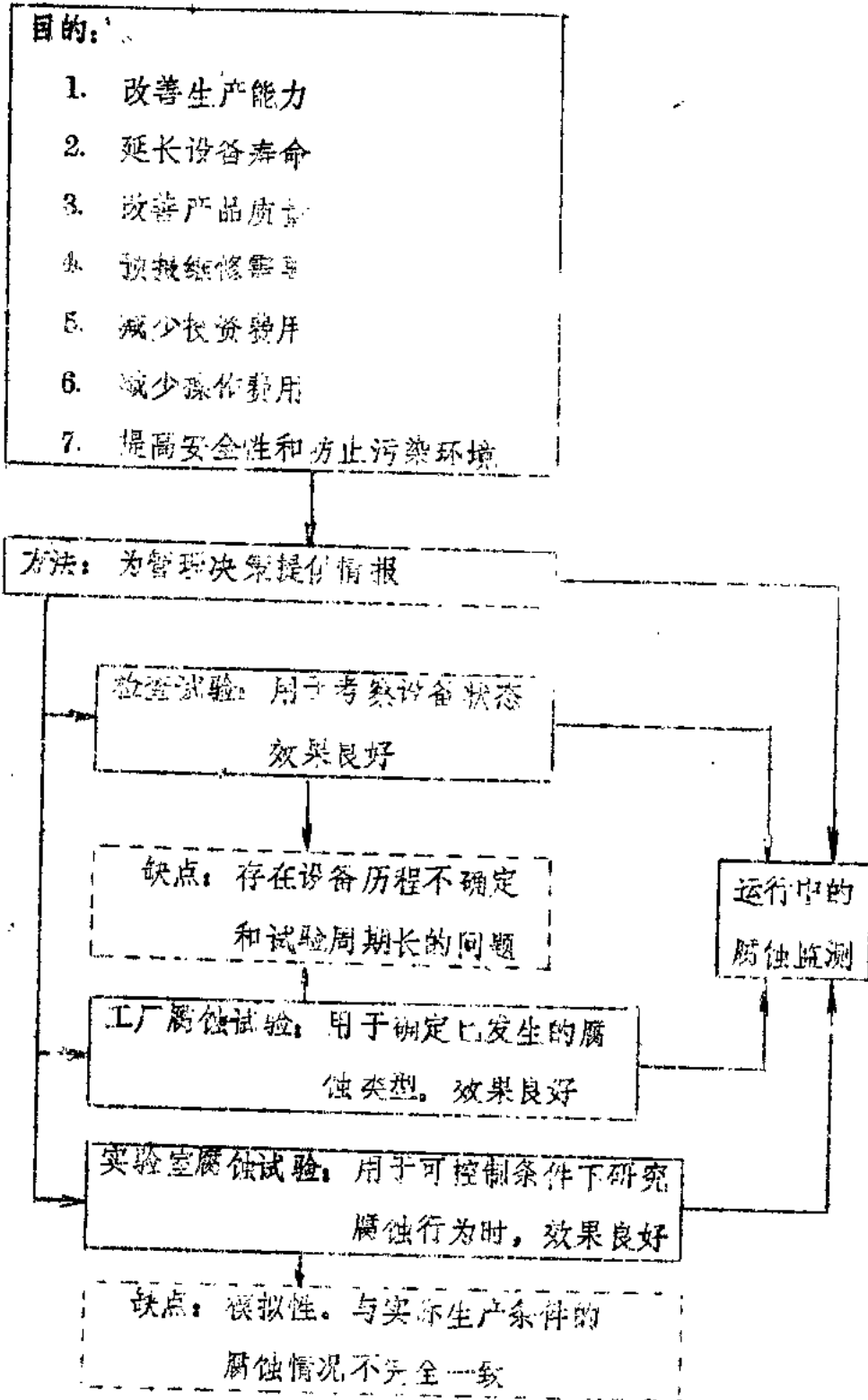


图1 工业腐蚀检测与监控的目的

省额)。

§ 2. 工厂设备的腐蚀监测技术

工业腐蚀监测技术是从通常的工厂检验技术和实验室腐蚀试验技术两个不同方面发展起来的。它不仅仅是为了对工厂设备和装置在两次停车之间的腐蚀行为作评定或预测，更多的是为了前述各项任务。

现在已有一系列腐蚀监测技术可供工业部门选用。各种方法提供的信息参数是不同的，它们可以测定总腐蚀量、腐蚀速度、腐蚀状态、腐蚀产物或活性物质的分析，检测缺陷或物理性质的变化。每种方法都有它的局限性，不管是那种方法，为了能正确地用于工厂设备监测，就必须充分理解它们的适用范围。如果有两种或两种以上的方法可供选用时，它们往往是互补的而不是竞争排斥的。同时果用两种或更多种方法，可以提高数据的有效性。

§ 2.1 表观检查

一般是指用肉眼或低倍放大镜(通常为2~20倍)观察设备的受腐蚀表面。虽然这种方法是极其定性的，但对于某些类型的化工设备装置(如压力容器等)仍是法定的定期例行检查项目。不过需要停车，打开设备，才能作表面观察检查。主要目的是检查设备是否受到严重的腐蚀破坏，并确定腐蚀类型、破坏位置、面积分布，进而分析破坏原因。还要确定，是否需作进一步考察研究；确定研究的范围；指出应采用那些研究技术；为防止或减轻腐蚀，应采取那些措施等。

表观检查的常用工具有卡钳、测定腐蚀小孔深度的千分尺、反射镜、放大镜、体视显微镜和照相机，有时也采用小型电视摄影机等。

虽然这种方法仅是表现的、定性的和终态的，但在工厂设备的腐蚀监测中仍经常使用。

§ 2.2 挂片

使用专门的夹具固定试片，并使试片与夹具之间、试片与试片之间互相绝缘，以防止电偶腐蚀效应；尽量减少试片与支架之间的支撑点，以防止缝隙腐蚀效应。将装有试片的支架固定在设备内，在生产过程中经受一定时间的腐蚀后，取出支架和试样，进行外观检查和测定重量变化（通常是失重法），也可采用专门支架夹持供应力腐蚀评定的试件，如U型弯曲加载应力或三点加载的试件。挂片是工厂设备腐蚀检测中用得最多的一种方法。

我国制订有中华人民共和国国家标准 GB5776—86，金属材料在表面海水中常规暴露腐蚀试验方法，其中详细规定了挂片应用技术及要求。美国材料试验协会（ASTM）为检测工业水的腐蚀性，制定了一些标准挂片技术的试验方法。如为测定蒸汽冷凝器的腐蚀性而采用螺旋金属丝暴露试验，或在返回管道中安装可更换的试验性多环衬套；为检测冷却水的腐蚀性和污染情况而采用的挂片方法；为测定冷却水和自来水的腐蚀性而在管道系统中插入可拆卸的内插管段。

尽管出现了快速响应仪器，挂片法仍是工业设备装置腐蚀检测中用得最广泛的方法之一。它的主要优点是，许多不同的材料可以暴露在同一位置，并可从试片获知确切的腐蚀类型。

挂片法的局限性主要在于：①试验周期只能由生产条件和维修计划（两次停车之间的时间间隔）所限定，这对于腐蚀试验来说是很被动的；②挂片只能反映两次停车之间的总腐蚀量，反映不出有重要意

义的介质条件变化及相应的腐蚀变化，也检测不出短期内的腐蚀量或偶发的局部严重腐蚀状态。

改进方法之一是，可在设备装置上附加一个暴露试片的旁路系统，譬如附加一个小试验罐，或者附加一个小型试验性热交换器。通过切断旁路，随时可以装取试片。在某些情况下，可用有关设备材料制成试验性冷凝管、蒸发器或管路系统中的一段管子，置于旁路系统中进行测试。

另一种改进方法是，在设备的特定位置安装一个可伸缩支架，在设备运转时可以通过由填料盖密封的阀门随时装取试片。

通常是用失重法确定挂片腐蚀量和计算腐蚀速度。当发生点蚀时，也采用最大点蚀深度和点蚀系数等评定手段。

§ 2.3 电阻探针

于正在运转的设备中插入一个装有金属试片的探针（电阻探针），金属试片在腐蚀性介质中受腐蚀减薄，从而使其电阻增大，只要腐蚀大体是均匀的，周期性地精确测量这种电阻增加，实际测量的是测量试片与不受腐蚀的参考试片之间电阻比的变化量，由此便可计算出腐蚀速度。这种探针可用于液相或气相介质中对设备金属材料作腐蚀监测，确定介质的腐蚀性和介质中所含物质（如缓蚀剂）的作用。

只有当腐蚀量积累到一定程度时，金属试片的电阻增大达到了仪器测量的灵敏度，仪表或记录系统才会作出适当的响应。因此，电阻探针测量的是某个很短时间间隔内的积累腐蚀量。减少金属试片的横截面积，可以提高测量灵敏度，因此常用薄片状试片，也可用丝状或管状。此方法一般采用惠斯登电桥或凯尔文电桥进行测量。测量过程

简单迅速。为补偿温度变化对电阻测量的干扰，在探针内安装了形状、尺寸和材料均与测量试片相同的温度补偿试片以作参考试片之用，或加涂层或埋置在探针体内，以避免腐蚀影响。将测量试片与温度补偿试片构成电桥两臂，进行平衡测量。

把测量的电阻数据相对时间作图，可以得到各个时刻的斜率（单位时间中的电阻变化）及斜率变化。从有关斜率可按下列式把电阻变化转换成腐蚀速度 V （毫米/年）：

$$V = 0.00927F \frac{\Delta R}{\Delta T}$$

式中： ΔR = 腐蚀计读数变化（即电阻变化，欧姆）

ΔT = 度生 ΔR 变化的时间（天）

F = 探针系数（随探针类型不同，在 0.5 与 2.5 之间选择）

电阻探针以其简单、灵敏、适用性强（任何介质均可使用）以及可在设备运行条件下定量监测腐蚀率等特点而获得广泛应用。但这种方法不适用于局部腐蚀的情况。

§ 2.4 线性极化探针

这是一种基于线性极化阻力技术而发展起来的工业腐蚀监测技术。线性极化探针技术的主要特点是，响应迅速，可以快速定量地测定瞬时的全面腐蚀速度。这有助于诊断设备的腐蚀问题，便于获得腐蚀速度与工艺参数之间的对应关系；可用于及时而连续地跟踪腐蚀变化，由此可以向信息系统或报警系统提供依据。此外，还可提供设备发生点蚀或其他局部腐蚀的指标。这被称为“点蚀指数”。“点蚀指数”

结合全面腐蚀速度的测定可为设备腐蚀监控提供报警信号和控制信号。

但是，线性极化探针与电阻探针不同，它仅适用于具有足够导电性的电解质体系；主要适用于预期发生均匀腐蚀的场合。

实际应用的线性极化探针也是一种插入生产装置内的探头，有同种材料双电极型、同种材料三电极型和采用不锈钢（也可用铂、或氧化银电极）参比电极的三电极型。由于测量时所测得的溶液欧姆电压降不同，三电极型可用于电阻率较大的体系。双电极型和三电极型都可用于测量表征全面腐蚀的瞬时腐蚀速度；前者还可用于测定所谓“点蚀指数”。

三电极型探针测量与经典的极化测量过程相同。双电极探针的测量过程是，先在两电极间施加 20 毫伏的小电压，测量正向电电流 I_1 ，然后改变两电极之间的相对极性并施加反向 20 毫伏极化电压，测量反向电流 I_2 。 $(I_1 - I_2)$ 之电流差即所谓“点蚀指数”； I_1 与 I_2 的算术平均值则表征瞬时腐蚀速度。这两个参数可从仪器直接读出。由探针测定的全面腐蚀速度、点蚀指数或者这两个参数的组合可用作报警信号反馈到控制系统。通过操纵工艺参数不仅可把腐蚀抑制在允许水平以下，而且有可能实现生产过程最优化。

至于三电极测量系统，只对工作电极施加微小极化，通常为偏离自然腐蚀电位 10 毫伏，可用阳极极化和阴极极化读数的几何平均值按下式确定腐蚀速度 v （毫米/年）：

$$v = \frac{2CA}{C+A}$$

式中： C —阴极极化时测量的腐蚀速度，毫米/年

k = 阳极极化时测量的腐蚀速度，毫米/年

如果两个方向的读数相差较大，也可把较大读数值作为腐蚀速度。

线性极化技术以其固有的特征优点已开始~~在工业自动监控方面获得一些成功的应用~~，例如在冷却水塔、酸洗槽、炼油厂、化工厂、脱盐工厂、油田管道系统以及其他使用冷却水和供水的工业等部门用于~~腐蚀监测、自动添加缓蚀剂、注酸及自动报警等。~~

§ 2.5 电位探针

电位监测的基本原理是，设备金属的腐蚀电位与它的腐蚀状态之间存在着某种特征的相互关系。金属材料可以是钝态的（保护性膜，往往具有低腐蚀率），也可以是活化态的（无膜或非保护性膜，往往具有高腐蚀率）。当然，可由材料的腐蚀速率鉴别它是处于钝态还是活化态。但是极化曲线表明，也可由腐蚀电位鉴别材料的腐蚀状态。

钝化/活化转变只是电位监测技术适用范围的一个实例。众所周知，点蚀与某个临界电位区间有关，应力腐蚀断裂也明显地依赖于电位。对这两种破坏类型都已成功地~~在生产设备中实行了电位监视~~。此外，还可以监测在溶液中是否出现了能诱发这种局部腐蚀的物质和条件。因此，电位监测可用来指示危险工作状态。

腐蚀电位监测实质上就是用一个高阻伏特计测量设备金属材料相对于某些参比电极的电位。为有效实施电位监测，要求体系的不同腐蚀状态之间互相分开一个相当大的电位区间，一般要求100毫伏或更大一些范围。这样，即使在工作状态下由于温度、流速、充气状态或浓度等的波动使电位波动达几毫伏或拾几毫伏，仍然能比较清楚地识别~~由腐蚀状态的变化所引起电位的变化~~

腐蚀电位监测是一种不扰乱生产体系和不改变金属表面状态的理想监测方法。测量装置简单。操作和维护都很容易，并且是非破坏性的，可长期连续地实行监测。但是，这种方法仅仅给出定性的指示，而不能得到定量的腐蚀速度。对电位测量值的解释需要具备一些专门的电学知识。这种方法与所有电学测量技术一样，只适用于电解质体系，并且要求溶液介质中的腐蚀剂具有良好的分散能力，以便探测到的是整个装置金属面的电位状态。

对生产设备的腐蚀电位监测要求参比电极坚实耐用。可用一根铂丝（铂钮），也可用一根银丝作参比电极，它们的使用就像热电偶一样方便。最常用的就是Ag/AgCl电极，它适用于大多数允许有痕量氯离子存在的体系。也可用Pb/PbSO₄参比电极。在许多情况下也可以直接使用某个不锈钢零件作氧化还原电极。其它还有钨电极、铈电极和钮电极等。

电位监视的重要特点之一是，它可以直接利用设备装置（如反应器、环形加热圈或管线）作为监视器，这就不必再从外部引入代表这种材料但无同样冶金结构和生产历程的探针。有时，甚至还可以使用生产设备中的零部件作参比电极。例如在一个衬橡胶的容器中利用一个全钽型加热器作参比电极。成功地对硫酸加有机酸系统中的Incoloy 824合金环形圈进行电位监测。

实行电位监测的另一种形式就是使用专门的电位探针。探针电极材料在生产条件下的局部腐蚀耐蚀性应略低于设备用材的耐蚀性。例如，对316不锈钢容器应监测304不锈钢探针的腐蚀状态，对钛260（Ti-0.2Pd合金）的装置则应监测钛130探针的腐蚀状态。

在这种情况下，根据电位监测指示的断裂信息，应当迅速采取措施，否则将会危及设备材料。正如大多数腐蚀监测技术所用的那样，可伸缩型的探针是非常可取的，因为它可以经常检查电极的状态。

电位监测技术的应用比电阻探针或线性极化探针更为广泛。主要应用领域有：(a) 阴极保护和阳极保护；(b) 指示系统的活化/钝化行为；(c) 探测初期腐蚀；(d) 探测局部腐蚀。

电位监测是最简单的腐蚀监测方法之一。在通常情况下，不必进行很高精度的测量。因此，输入阻抗低这10兆欧的直流电压表就可满足使用。仪器的显示很简单，并且很容易根据电位变化信号构成报警系统。

§ 2.6 氢探针

氢气是许多腐蚀反应的一种产物，当阴极反应为析氢反应时，就可用此现象测量腐蚀速度。在酸性介质中，由于腐蚀而在金属表面产生了氢，它们或呈离子态或呈原子态向金属内部扩散渗入，并在金属内的孔隙处形成氢分子。因为氢离子或氢原子向钢内的扩散要比氢分子向外的扩散快得多，从而使孔隙中的压力逐渐升高，最终会使孔隙膨胀，使金属变形，以致于在金属表面产生氢鼓泡。溶入金属的氢降低了材料延性，使金属变脆，这些都可能导致生产设备破坏。这类氢损伤包括氢脆、氢致开裂和氢鼓泡。总的说来，这些氢损伤都是由于钢构件吸收了腐蚀产生的原子氢或在高温下吸收了工艺介质中的原子氢。

氢探针所测量的就是生成氢的渗入倾向，从而表明结构材料的危险趋势。

氢探针有基于力学原理的压力型和基于电化学原理的类型。压力型氢探针由一根细长的薄壁钢管和内部可开旋片构成。钢管外壁因位产生的氢原子扩散通过管壳(厚1—2毫米),进入内部的小圆环型空间,在此处结合形成氢气分子($H + H \rightarrow H_2$)。氢分子的不断积累导致压力升高,直接由压力计指示出来。压力型氢探针适用于一般新生氢的场合是敏感的,但探测到为防止氢发生鼓泡和开裂而采取的措施的及时性,是最差的。

真空型氢探针也是由一根细管组成。外壁析氢反应析出的氢原子在钢管壁中扩散,进入其腔内。这时氢原子在腔内离子化($H - H^+ + e$),直接测定其离子化的反应电流,可计算出析氢腐蚀速度。

此外还有一种方法,即用电化学溶解技术从碳钢制在含 H_2S 的 DO_2 溶液中的析氢。方法是在氢探针管内充饱和浓度的 $NaOH$ 溶液用 Ni/NiO 电极控制钢管内壁的电位,使之保持在氢原子很容易离子化的电位,也是从离子化电流求得从外部扩散透过钢管的净氢量。

氢探针可用于监测碳钢在酸性介质(主要是含有硫化物或氯化物等的弱酸性水溶液,其他如氨、有机介质或高温气体)中遭受的氢损伤。其原理、应用及氢探针:

氢探针所指即是测氢探针的质量,其测定的是探针全面腐蚀的总腐蚀量,但不能反映出局部腐蚀的情况。虽然它的测量是连续的,但对腐蚀变化的响应很迟钝。这就不利于监测氢损伤,但它是测定氢损伤的在钢表面析氢量与氢原子在钢中扩散变化可能引起的氢损伤的一种有效方法。

氢探针可配成探针管和同种材料,从而可在设备运转时被取。氢探针绝对不允许出现任何一粘,探针长度由被监测设备决定。

氢探针在炼油厂中是一种用以检测氢的有害的仪器。根据测量结果调整工艺参数和缓蚀剂。探针用于检测塔顶和包塔。防止碳钢在 H_2S 介质中发生开裂。氢探针适用于检测炼油厂气相流管道、高压油气井及化工设备中的腐蚀。

5.2.7 警戒孔或孔(牺牲孔)检测

警戒孔(或牺牲孔)是指钻透材料(称管面)的管壳或管壳壁厚的一种方法。警戒孔要一些精确占测到腐蚀的孔。在管壳壁或管壁上钻出一些直径为 0.8 毫米(或稍小些,可在 0.6—0.5 毫米之间选定)的小孔。根据设计的工作压力和工作温度(并计算的小允许壁厚)确定孔深。其深度使得剩余壁厚等于腐蚀量。取为腐蚀裕量的一部分。由于腐蚀和冲刷的作用,使剩余壁厚(称牺牲孔)逐渐减小,直至从警戒孔中产生泄漏(或产生溢流)为止。缓慢地、连续地通过外层绝缘层的检测或管壳层上的锈迹识别。孔及时堵塞(用 1:5 的环氧树脂封住)并打入警戒孔以封闭泄漏。以免产生物料泄漏。这并不会降低设备或管道因的压力和流量。使设备仍可继续正常运转。接着,应当用腐蚀检测法检测整个设备的所有部分,以确定其他部位的安全性。也可在塔壳上的焊缝(或带焊线的管壳),用封打入一个尖头螺钉以封闭焊缝的管壳孔。

此方法最重要的组成部分是正确钻孔。钻孔位置选择在可能出现漏蚀的地方,例如立式部件,立式接管,管头外表面,法兰,法兰和底座等处均可钻孔。在立式上应在与热影响区相邻,受热严格按照规范方案于组装设备(或)车间间在规定的部位钻孔。

还可用分级警戒孔来测量实际腐蚀速度。在管壁或设备壁上钻出

一群不同深度的警戒孔，只要出现渗漏从一个小孔发展到另一个小孔时，根据各警戒孔泄漏的时间便可很简单地计算出实际腐蚀速度。

当由于腐蚀或冲蚀引起的金属损失达到设备不能再用的程度时，警戒孔就会发出报警作用的泄漏指示，这是此方法的一个重大优点。此外，警戒孔法并不需要用复杂的试验装置和仪器，也不需作周期性测量。

警戒孔法一般用于监视携带液体介质或气体介质（包括高于其自燃温度的气体）的容器或管道。由于外部大气冷却，一般不会泄漏着火，即使有一点点火苗，也很易容被销钉堵头熄灭。但是，这种局部泄漏可能产生的影响及在设备上大量钻孔的麻烦限制了警戒孔法的广泛应用。这种方法具有一定的可靠性，但它只是维持设备装置安全性的一个附加措施，往往与其它腐蚀监测技术（如超声测厚）联合使用。

§ 2.8 无损检测技术

§ 2.8.1 超声检测

这是利用超声波在金属中的响应关系而发展的一种检测厚度或裂纹缺陷的方法。常用的有超声脉冲回波法和基于连续波的共振法。脉冲回波法（反射法）是把一个短脉冲的能量经传感器探头传送到金属内，由声波穿越金属厚度（或从缺陷处）又反射回探头所需的时间确定壁厚（或缺陷位置），根据该缺陷信号的波幅可决定有关缺陷的尺寸。

共振法是调节适当的超声频率，使在金属中产生驻波，引起共振。通过探头记录振幅，根据一系列共振频率的声波性质可确定金属厚度。

超声检测可用于在线测量。由于发展出耐高温压电材料和冷却探头

及耦合膏泥，一般可用于500℃以下的生产装置。

§ 2.8.2 涡流检测

金属中的缺陷或不均匀厚度会影响其中流过的涡电流。把励磁线圈和检测线圈组成的涡流装置镶成探头，在被测件表面上往复移动。金属在励磁线圈的磁伤中激起涡电流，再由检测线圈测定这种涡电流的变化，由此可确定各种合金材料中可能存在的孔洞、蚀孔、裂纹及选择性腐蚀状况等。

§ 2.8.3 热象显示技术

常称为红外幅照技术。这是用标准仪器或红外照相或热敏笔记录生产装置表面的热象状态。通过测定生产装置表面局部位置的外表温度或温度分布，可了解设备内的物理状况。例如，这种方法可有效地用于耐蚀绝缘炉管的检查。一般说来，这种技术适用于检测腐蚀分布面不是腐蚀的发展速度。

§ 2.8.4 射线照相术

射线照相术可用于检测局部腐蚀和壁厚。有常规的X—射线照相、背散射照相及透视辐照等。 γ —射线和 β —射线背散射和吸收技术可很精确地测量厚度。射线照相术主要用于焊缝检查和探测裂纹。 γ —射线吸收法可用于检查热交换器管/函板接缝处的缝隙腐蚀以及管子的壳侧腐蚀，这些部位用外观检查或其它方法是难以检测的。这种方法并不要除去设备的外套或绝缘材料，检测技术简单，但须注意辐照危险。