

腐蚀监测技术现状及发展趋势

Current status and trend of corrosion monitoring techniques

周玉波¹, 邵丽艳¹, 李言涛², 侯保荣², 于志刚¹

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2005)07-0077-04

腐蚀给国民经济带来的巨大经济损失已经引起人们的重视, 腐蚀防护成为现代科学技术研究的重要领域之一。金属腐蚀速率和机理是研究腐蚀防护的主要内容, 腐蚀检测技术又是研究金属腐蚀速率和机理的重要手段。所以腐蚀检测技术的重要性突出地显现出来。

1 较成熟的腐蚀检测方法

1.1 电阻法

电阻法测定金属腐蚀速度, 是根据金属试样由于腐蚀作用使横截面积减小, 从而导致电阻增大的原理。利用该原理已经研制出较多的电阻探针用于监测设备的腐蚀情况, 是研究设备腐蚀的一种有效工具。运用该方法可以在设备运行过程中对设备的腐蚀状况进行连续地监测, 能准确地反映出设备运行各阶段的腐蚀率及其变化, 且能适用于各种不同的介质, 不受介质导电率的影响, 其使用温度仅受制作材料的限制; 它与失重法不同, 不需要从腐蚀介质中取出试样, 也不必除去腐蚀产物; 电阻法快速, 灵敏, 方便, 可以监控腐蚀速度较大的生产设备的腐蚀。

1.2 线性极化法

线性极化法对腐蚀情况变化响应快, 能获得瞬间腐蚀速率, 比较灵敏, 可以及时地反映设备操作条件的变化, 是一种非常适用于监测的方法。但它不适用于在导电性差的介质中应用, 这是由于当设备表面有一

层致密的氧化膜或钝化膜, 甚至堆积有腐蚀产物时, 将产生假电容而引起很大的误差, 甚至无法测量。此外, 由线性极化法得到腐蚀速率的技术基础是基于稳态条件, 所测物体是均匀腐蚀或全面腐蚀, 因此线性技术不能提供局部腐蚀的信息。在一些特殊的条件下检测金属腐蚀速率通常需要与其它测试方法进行比较以确保线性极化检测技术的准确性。线性极化电阻法可以在线实时监测腐蚀率。

1.3 电位法

作为一种腐蚀监测技术, 电位监测有其明显优点: 可以在不改变金属表面状态、不扰乱生产体系的条件下从生产装置本身得到快速响应, 但它也能用来测量插入生产装置的试样。电位法已在阴极保护系统监测中应用多年, 并被用于确定局部腐蚀发生的条件, 但它不能反映腐蚀速率。这种方法与所有电化学测量技术一样, 只适用于电解质体系, 并且要求溶液中的腐蚀性物质有良好的分散能力, 以使探测到的是整个装置的全面电位状态。

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-04-30

作者简介: 周玉波 (1977-), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要从事绿色海水缓蚀剂的研究, 电话: 0532-2898742, E-mail: carlzhouyubo@163.com; 李言涛, 男, 通讯作者, 副研究员, 电话: 0532-2898742, E-mail: ytli98@163.com

应用电位监测主要适用于以下几个领域：阴极保护和阳极保护、指示系统的活化-钝化行为、探测腐蚀的初期过程以及探测局部腐蚀。

1.4 超声波测厚法

超声波测厚法是利用压电换能器产生的高频声波穿过材料，测量回声返回探头的时间或记录产生共鸣时声波的振幅作为讯号，来检测缺陷或测量壁厚。一般采用示波器或曲线记录仪显示接受到的讯号，比较先进的仪器则可以直接显示缺陷，或给出厚度的数值。超声波法广泛地用于检测化工设备内部的缺陷、腐蚀损伤以及测量设备和管道的壁厚。超声波测厚法可以对运转中的设备反复进行测量，但是难以获得足够的灵敏度来跟踪记录腐蚀速度的变化。

2 迅速成长的腐蚀监测方法

2.1 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱(EIS)优于其它暂态技术的一个特点是，只需对处于稳态的体系施加一个无限小的正弦波扰动，这对于研究电极上的薄膜，如修饰电极和电化学沉积膜的现场研究十分重要，因为这种测量不会导致膜结构发生大的变化。此外，EIS的应用频率范围广($10^{-2} \sim 10^5$ Hz)，可同时测量电极过程的动力学参数和传质参数，并可通过详细的理论模型或经验的等效电路，即用理想元件(如电阻和电容等)来表示体系的法拉第过程、空间电荷以及电子和离子的传导过程，说明非均态物质的微观性质分布，因此，EIS现已成为研究电化学体系和腐蚀体系的一种有效的方法。自从Bard于1982年首次将EIS引入导电高分子的研究领域以来，许多学者应用EIS对各类导电高分子体系进行了广泛的研究。

对于高阻电解液及范围广泛的许多介质条件该技术有较大可靠性。在较宽的频率范围内测量交流阻抗需要时间很长，这样就很难做到实时监测腐蚀速率，不适合于实际的现场腐蚀监测。为了克服这个缺点，人们针对大多数腐蚀体系的阻抗特点，通过适当选择两个频率，监测金属的腐蚀速率，设计和制造了

自动交流腐蚀监控器。

2.2 电化学噪声技术

电化学噪声(Electrochemical noise, 简称EN)是指电化学动力系统中，其电化学状态参量(如：电极电位、外测电流密度等)的随机非平衡波动现象^[1,2]。这种噪声产生于电化学系统的本身，而不是来源于控制仪器的噪音或是其它的外来干扰。1968年 Iverson 首次^[3]记录了腐蚀金属电极的电位波动现象，电化学噪声技术作为一门新兴的实验手段在腐蚀与防护科学领域得到了长足的发展。

电化学噪声技术是一种原位无损的监测技术，在测量过程中无须对被测电极施加可能改变腐蚀电极腐蚀过程的外界扰动；该技术无须预先建立被测体系的电极过程模型；另外，该技术无须满足阻纳的3个基本条件，而且可以实现远距离监测^[4]。电化学噪声技术可以监测诸如均一腐蚀、孔蚀、裂蚀、应力腐蚀开裂多种类型的腐蚀^[5,6]，并且能够判断金属腐蚀的类型。Hladky 等人^[7]的研究指出，裂蚀和孔蚀的电位噪声有着明显的区别，即孔蚀是连续发生的，而裂蚀是有周期性且在一定的频率下发生；并且裂蚀优先于孔蚀，一旦裂蚀开始，孔蚀则停止进行。然而迄今为止，它的产生机理仍不完全清楚，它的处理方法仍存在欠缺。因此，寻求更先进的数据解析方法已成为当前电化学噪声技术的一个关键问题。结合当今微观世界的最新研究成果来分析电化学噪声的产生机理，以及结合非线性数学理论(如：分形理论)来描述电化学噪声的特征都可能代表了电化学噪声技术将来的研究方向。

2.3 薄层活化技术

当难以接触到被测表面或被测表面被重叠结构遮盖时，带电粒子活化或中子活化等核反应方法就成为监测磨损腐蚀的强有力的工具。薄层活化方法(TLA)是一种先进的磨损测量技术，在现代工业中的应用越来越广。同常规的磨损测量方法相比，薄层活化法是非接触式无损远程监测磨损、腐蚀和冲蚀等材料表面的剥蚀^[8]，不需拆卸零件，可在线进行磨损测量；可以同时测量一个机器中几个零部件表面的磨损

量;该方法灵敏度高,用浓度测量法可达 10^{-6} g,薄层示差法可达 $\pm 0.15\mu\text{m}$;活化面积小,活化深度一般不超过 $200\mu\text{m}$,放射性活度很低,在使用时低于国家规定的安全值;此外该方法比常规方法所耗的费用更低,试验时间明显缩短,费效比更合理^[9]。

从20世纪70年代开始,美国、英国、德国、日本等发达国家对TLA技术进行了深入的开发并成功地在商业领域中进行了推广应用^[10,11],与此同时,发展中国家也在实验室里引进了该技术对磨损腐蚀现象进行研究。薄层活化技术在测量和检测由于磨损或腐蚀而导致材料剥落方面是一种非常有效的技术。作为在线腐蚀监测技术,TLA能够对运行的工业设备提供可靠的磨损或腐蚀评价,从而有助于增加各种机器、设备、技术工艺的寿命和可靠性。今后工作的一个重要方面就是要让工业界能进一步的了解到薄层活化法是一种安全、精确、实时、快速、费效比合理的测量方法,通过该方法能够解决他们长期悬而未决的磨损腐蚀等问题,使其生产出结构合理、安全、寿命长的工业产品。

2.4 场图像技术

场图像技术(FSM)也有译成“电指纹法”。通过在给定范围进行相应次数的电位测量,可对局部现象进行监测和定位。FSM的独特之处在于将所有测量的电位同监测的初始值相比较,这些初始值代表了部件最初的几何形状,可以将它看成部件的“指纹”,电指纹法名称即得名于此。

与传统的腐蚀监测方法(探针法)相比,FSM在操作上没有元件暴露在腐蚀、磨蚀、高温和高压环境中,没有将杂物引入管道的危险,不存在监测部件损耗问题,在进行装配或发生误操作时没有泄漏的危险。运用该方法对腐蚀速度的测量是在管道、罐或容器壁上进行,而不用小探针或试片测试。其敏感性和灵活性要比大多数非破坏性试验(NDT)好。此外该技术还可以对不能触及部位进行腐蚀监测,例如对具有辐射危害的核能发电厂设备的危险区域裂纹的监测等。

2.5 恒电量技术

据前人研究工作,恒电量技术作为一种研究和评价钢筋腐蚀的方法,在某些方面比传统的方法具有优势,它有着快速、扰动小、无损检测和结果定量等优点,而且通过拉普拉斯或富立叶变换等时-频变换技术从恒电量激励下衰减信号的暂态响应曲线得到电极系统的阻抗频谱,可以实现实时在线测量,因此是一种极具应用潜力的腐蚀监测方法^[12]。

3 基础研究中的腐蚀检测技术

3.1 光电化学方法技术

光电化学方法是一种原位研究方法,对于表征钝化膜的光学和电子性质、分析金属相合金表面层的组成和结构以及研究金属腐蚀过程均有很好的效果^[13]。作为一种在微米及纳米尺度范围内研究光电活性材料及光诱导局部光电化学的新技术^[14],激光扫描光电化学显微技术的研究不仅丰富了人们从较微观的角度对金属氧化膜电极、半导体电极表面修饰及腐蚀过程等的认识,而且也促进了光电化学理论的发展与完善,预期今后该技术将在金属钝化膜的孔蚀及其破坏过程研究中有广阔的应用前景。

3.2 拉曼光谱

激光拉曼光谱在过去的近二十年中越来越广泛地在金属腐蚀研究领域被运用,主要包括用电化学调制的原位表面增强拉曼散射(SERS)对一些重要的缓蚀剂体系的研究和用电化学调制的SERS、普通拉曼光谱以及其它的原位或准原位拉曼光谱应用形式对一些氧化或钝化膜进行表征和研究。Melendres^[15]曾就激光拉曼光谱在腐蚀和电催化中的应用情况发表过评述。近几年,拉曼光谱已被用于漆膜下金属腐蚀产物的研究,研究大气腐蚀、局部腐蚀以及测量氧化膜应力的工作也正在探索和进行中。这些多属于非电化学调制的原位或准原位的应用形式。

4 结论与展望

腐蚀监测发展的方向是各种腐蚀监测技术优势互补,共同推进腐蚀防护研究快速发展。腐蚀监测技术

和计算机技术的结合是目前研究腐蚀监测仪器的主要方向, 腐蚀监测仪器的智能化是腐蚀防护发展的主流趋势。

参考文献:

- [1] Bertocci U, Huet F. Noise analysis applied to electro-chemical systems[J]. *Corrosion(Houston)*, 1995, 51(2): 131 - 144.
- [2] Budevski E, Obretenov W, Bostanov W, et al. Noise analysis in metal deposition-expectations and limits[J]. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(8): 1 023 - 1 029.
- [3] Iverson W P. Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys[J]. *J Electrochem Soc*, 1968, 115: 617 - 618.
- [4] 张鉴清, 张昭, 曹楚南, 等. 电化学噪声的分析与应用—— I. 电化学噪声的分析原理[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2001, 21(5): 310 - 320.
- [5] De Bruyn H J. Current corrosion monitoring trend in the petrochemical industry[J]. *The International Journal of Pressure Vessels and Piping Volume*, 1996, 66(1-3): 293 - 303.
- [6] Roberge P R, Beaudoin R, Sastri V S. Electrochemical noise measurements for field applications[J]. *Corrosion science*, 1989, 29(10): 1 231 - 1 233.
- [7] Hladky K, Dawson J L. The measurement of corrosion using electrochemical 1/f noise[J]. *Corrosion science*, 1982, 22: 231 - 237.
- [8] Abbas K, Gilliland D, Stroosnijder M F. Radioactivity measurements for the thin layer activation technique [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2000, 53(1-2): 179 - 184.
- [9] Wallace G, Pohl K P, Hutchinson E F, et al. The application of thin layer activation for on-line erosion monitoring[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, 55(2): 281 - 284.
- [10] Kálmán. Trends in corrosion research[J]. *Electrochimica Acta* 2001, 2001, 46(24,25): 3 607 - 3 609.
- [11] Laguzzi G, Tommesani L, Luvidi L, et al. Thin layer activation technique application in bronze corrosion monitoring[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41(1): 197 - 202.
- [12] 赵永韬, 赵常就. 评价混凝土中钢筋腐蚀的恒电量技术[J]. *电化学*, 2001, 007(003): 358 - 366.
- [13] 周国定. 光电化学方法在金属腐蚀研究中的应用[J]. *腐蚀与防护*, 1999, 020(001): 40 - 41.
- [14] 杨勇, 尤金跨. 激光扫描光电化学显微技术及其应用[J]. *应用化学*, 1995, 12(4): 1 - 6.
- [15] Melendres C A. Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry[M.]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1990. 181.

(本文编辑: 刘珊珊)