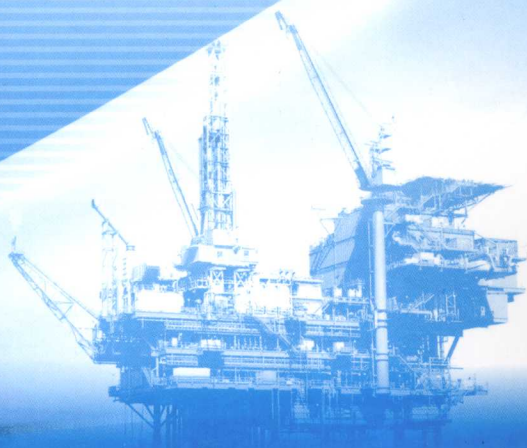


# 油气田缓蚀阻垢技术

## 研究与应用

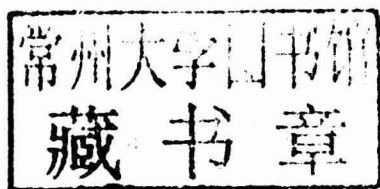
梅平 陈武 刘华荣 © 著



石油工业出版社

# 油气田缓蚀阻垢技术 研究与应用

梅 平 陈 武 刘华荣 著



石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书包括油气田缓蚀技术和油气田化学阻垢技术两篇内容。在第一篇中,首先详细介绍了油气田腐蚀概况,然后分别阐述了CO<sub>2</sub>腐蚀与缓蚀技术、非均相介质中油套管钢CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S共存腐蚀机理、控制电偶腐蚀的缓蚀技术、油田污水和油田注入水腐蚀与缓蚀剂的研究、酸化解堵缓蚀剂研究、溴盐测试液的腐蚀与缓蚀技术等;在第二篇中,详细阐述了膦基聚羧酸、含膦磺酸基聚羧酸、聚环氧琥珀酸、聚天冬氨酸等化学阻垢剂的合成与性能研究,并介绍了化学阻垢技术在现场的试验及推广情况。

本书可供石油工程、化学工程等相关专业的工程技术人员、设计人员、操作人员、生产管理人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

油气田缓蚀阻垢技术研究与应用/梅平,陈武,刘华荣著.  
北京:石油工业出版社,2011.5  
ISBN 978-7-5021-8377-6

I. 油…

II. ①梅…②陈…③刘…

III. ①油气田-机械设备-缓蚀-研究

②油气田-机械设备-防垢-研究

IV. TE9

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第060160号

---

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010)64523579 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:北京中石油报印刷厂

---

2011年5月第1版 2011年5月第1次印刷

787×1092毫米 开本:1/16 印张:19.75

字数:500千字 印数:1—1000册

---

定价:68.00元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

# 前 言

在工业生产与人们的日常生活中,腐蚀、结垢现象严重影响了生产和生活的正常运行,导致巨大经济损失,甚至导致重大安全环境事故。对于石油工业而言,这种影响表现得更为明显,国内外油气田开发普遍存在腐蚀、结垢问题,而且很多时候腐蚀、结垢同时发生。

腐蚀加剧了设备和管道的损害,造成了严重的恶性事故,严重危及人身健康并污染了环境;由于设备和管道的腐蚀,造成产品的流失,增加了石油工业的生产成本,甚至影响正常的生产。据统计,在我国由于腐蚀所造成的损失约占国民经济的3%,对于石油与石化行业尤其严重,约占6%。我国东部油田的容器腐蚀报废率为4.93%,管线因腐蚀穿孔达2万次/年,更换管线数量达400km/a;特别是近几年,不少油田生产开发进入生产后期,原油含水量升高,设备老化,腐蚀问题越来越严重。据国外权威机构估计,如果防腐蚀技术得到充分应用,腐蚀损失的30%~40%可以挽回。因此,研究油气田腐蚀与防护技术具有非常重要的理论意义和实用价值。

从第一口井打开油气层生产到油田开发结束的整个过程中,油藏中的流体从油气层中流出,经过井筒、井口到地面集输系统。在这些不同流经部位,温度,压力,油、气、水的平衡都在发生变化。注水开发中还需要引入新的流体。只要流体中有两种或两种以上不配伍流体,或在流动过程中随着压力和温度的变化,都存在着结垢的可能。在整个油气田开发过程中,往往是在温度升高、压力下降的条件下,容易发生结垢,且多发生在井下压降区及油田地面集输系统的加温部位和分离器部位;同时在两种不相配伍的油水混合时,也容易形成硫酸盐垢,最常见的是在地面集输管线中。油气田进入中后期开发后,大多采用注水开发,普遍采用注水采油、排水采气、排水找气等工艺,在这些生产过程中,由于压力、温度等条件的变化及水的热力学不稳定性和化学不相溶性,往往造成注水地层、油套管、井下设备、地面设备以及集输管线出现结垢,造成油气田产量下降,注水压力上升,甚至使油气井停产。

油气田结垢造成的主要危害表现在以下几方面:

- (1) 若油层及近井地带结垢,会堵塞油气通道,致使油层物性变差,渗流条件降低,油井产量下降(低渗透油田更加严重);
- (2) 注水系统结垢,会使注水压力上升、能耗增加而降低生产能力;
- (3) 抽油杆结垢,会增加抽油杆的负荷,降低泵效,或造成卡泵现象;

(4) 井筒结垢,会降低管道截面积,增大流动阻力,同时这些垢也为细菌提供了很好的繁殖环境,加快了井下油套管腐蚀速率,缩短了井的寿命;

(5) 管道和设备表面结垢,会造成垢下腐蚀,甚至穿孔,当压力增大时,被垢物堵塞和腐蚀的管道可能爆裂,造成不良后果。

据报道,美国 70 万口油气生产井和辅助井中许多井由于结垢的影响,产能和注水能力降低或不能连续生产,造成油气产量降低,同时增加了大量井下作业工作量,因此使一些油田的许多油气井停产或过早报废。美国每年因油气井及地面设备结垢而造成的经济损失高达 10 亿美元。目前,我国很多油田已经进入高含水期,结垢问题更加突出。例如,湖北的江汉油田,新疆克拉玛依的百口泉油田,四川的威远气田,陕甘宁地区的马岭油田,东部的胜利油田、吉林油田、大港油田、南海及渤海湾的海上油田等,由于井筒、地面管线、设备和地层结垢,给生产造成了严重的影响,发生了一系列生产事故。结垢成为制约油田生产的重要因素,而且大大降低了开采的经济效益和社会效益。因此,研究油气田化学阻垢技术也具有非常重要的理论意义和实用价值。

近 30 多年来国内外对缓蚀阻垢技术进行了广泛研究。目前,防腐技术主要有合理选用耐腐蚀材料、电化学保护、添加缓蚀剂、介质处理和表面覆盖技术。其中,最简单、有效、经济的方法是添加缓蚀剂,因为添加缓蚀剂与其他防腐方法相比,具备以下特点:(1)在几乎不改变腐蚀环境条件的情况下,即能得到良好的防腐效果(在酸洗时很重要);(2)不需要再增加防腐蚀设备的投资;(3)保护对象的形状对防腐效果的影响比较小;(4)当环境(介质)条件发生变化时,很容易用改变腐蚀剂品种或改变添加量与之相适应;(5)通过组分调配,可同时对多种金属起保护作用。

防垢技术主要分为工艺方法、物理方法和化学方法。工艺法阻垢是通过改变或控制某些作业工艺条件来破坏或减小垢的生成机会;物理法阻垢就是应用某些物理仪器设备的功能抑制垢的形成;化学法阻垢是应用化学阻垢剂的某些特性阻止垢的生成。其中,化学法阻垢具有易实施、成本低、对钙垢和钡垢、锶垢均有效的优点。但是在各种化学阻垢方法中,传统的酸洗技术劳动强度大,对管柱和设备有损害,酸液排放会造成环境污染隐患,而且主要用于控制碳酸盐垢的形成,对钡垢、锶垢无效。而化学阻垢剂具有成本低,对钙垢和钡垢、锶垢均有效的优点,可溶于油田污水回注油层,无废液排放,还可根据阻垢需要选择水溶性阻垢剂及油溶性阻垢剂,阻垢剂还可与其他技术相结合,如堵水、防腐技术等,以发挥协同效应。因此,化学防腐阻垢技术被国内外油田普遍采用。

近 10 年来,我们承担了多项国家级、省部级及三大石油公司的防腐防垢科学研究项目,开展了油气田缓蚀阻垢技术的研究及应用工作,取得了一系列研究成果——获得了 2 项省级科技进步奖励和 2 项国家发明专利。“油气田缓蚀技术研究及应用”获 2005 湖北省科技进步一等奖,“油气田化学阻垢技术研究及应用”获

2009年湖北省科技进步二等奖;两项国家发明专利分别为“一种控制电偶腐蚀的缓蚀剂”和“一种控制二氧化碳腐蚀的缓蚀剂及其制备方法”。本书反映了我国缓蚀阻垢技术的最新成果以及国内外在这一领域中的最新研究进展。

为使缓蚀阻垢技术成果为国内油气田生产开发所借鉴,我们在总结油气田缓蚀阻垢技术研究成果的基础上,编写了本书。期望本书对感兴趣的读者有所裨益,对加快我国油气田的生产开发和保持石油工业的可持续发展有所贡献。

本书的特点之一是利用腐蚀与防护的基本原理,结合油气田生产中的腐蚀问题和特点,研究了 $\text{CO}_2$ 腐蚀与缓蚀技术、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 共存腐蚀机理、控制电偶腐蚀的缓蚀技术、采油污水缓蚀阻垢技术、注水腐蚀与缓蚀技术、油水井酸化解堵缓蚀技术、测试液腐蚀与缓蚀技术等,并对化学缓蚀技术进行了推广应用。

本书的特点之二是在化学阻垢原理的基础上,结合油气田生产中的结垢实际,有针对性地研究了膦基聚羧酸、含膦磺酸基聚羧酸、聚环氧琥珀酸和聚天冬氨酸的最佳合成条件,并对这些合成的阻垢剂进行了结构表征;系统研究了这些合成的阻垢剂阻碳酸钙垢、硫酸钙垢或硫酸钡垢、硫酸锶垢的性能及影响阻垢效率的各种因素,并研究分析了这些合成阻垢剂的阻垢机理,对化学阻垢技术进行了推广应用。

在本书编写过程中,得到了三大石油公司等单位各级领导、专业技术人员和众多同行专家的鼓励与支持,长江大学化学与环境工程学院的许多同事及课题组成员为本书也倾注了大量的心血。本书的出版得到了湖北省高等学校优秀中青年创新团队计划项目和湖北省自然科学基金创新群体项目的经费支持,在此一并表示感谢。

由于作者水平所限,书中错误与不足在所难免,敬请读者不吝指教。

著 者  
2011年2月

# 目 录

## 第一篇 油气田缓蚀技术研究与应用

第 1 章 绪论	3
1.1 腐蚀危害	3
1.2 腐蚀的一般类型	3
1.3 腐蚀速率的表示方法	7
1.4 腐蚀的主要防护技术	7
1.5 缓蚀剂类型及作用机理	11
1.6 缓蚀剂的选用	15
1.7 金属腐蚀研究的内容和任务	16
1.8 本章小结	16
第 2 章 油气田腐蚀与缓蚀技术研究概况	17
2.1 我国石油工业及其腐蚀概况	17
2.2 油气田腐蚀的类型	18
2.3 油气田腐蚀的特征	28
2.4 油气田主要腐蚀介质引起腐蚀的原理和影响因素	29
2.5 油气田主要腐蚀防护技术	35
2.6 我国石油工业腐蚀与防护技术的发展及展望	38
2.7 本章小结	39
第 3 章 油气田 CO <sub>2</sub> 腐蚀与缓蚀技术研究	40
3.1 油气田 CO <sub>2</sub> 腐蚀概述	40
3.2 本工作的立项背景、研究目的与意义及研究内容	46
3.3 主要实验仪器、装置简图、材料和药品	49
3.4 实验方法及步骤	50
3.5 CO <sub>2</sub> 腐蚀的影响因素研究	51
3.6 CO <sub>2</sub> 腐蚀机理研究	56
3.7 抑制 CO <sub>2</sub> 腐蚀的缓蚀剂研究	62
3.8 抑制 CO <sub>2</sub> 腐蚀的缓蚀机理研究	68
3.9 油气田 CO <sub>2</sub> 腐蚀与缓蚀技术现场试验及应用	82
3.10 本章小结	85
第 4 章 非均相介质中油套管钢 CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 共存腐蚀机理研究	88
4.1 CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 共存腐蚀研究概况	88
4.2 CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 共存缓蚀研究概况	89

4.3	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 共存腐蚀规律	89
4.4	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 共存条件下腐蚀的影响因素	90
4.5	H <sub>2</sub> S 腐蚀及 CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 共存腐蚀机理	95
4.6	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 共存腐蚀的电化学测试技术	98
4.7	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 腐蚀的防护控制措施	99
4.8	该领域研究中有待解决的问题	100
4.9	本课题研究的目的、意义及研究内容	100
4.10	实验材料、实验装置及实验方法	100
4.11	N80 钢介质腐蚀因素研究	102
4.12	N80 钢在非均相介质中 CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 共存腐蚀的电化学研究	105
4.13	$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2\text{S}} < 20$ 条件下 N80 钢的腐蚀行为	107
4.14	$20 < p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2\text{S}} < 500$ 条件下 N80 钢的腐蚀行为	112
4.15	$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2\text{S}} > 500$ 条件下 N80 钢的腐蚀行为	118
4.16	油、气、水三相介质中 N80 钢的阻抗谱特征	122
4.17	非均相介质中 N80 钢的腐蚀机理探索	123
4.18	本章小结	125
<b>第 5 章</b>	<b>油田控制电偶腐蚀的缓蚀技术研究与应用</b>	<b>127</b>
5.1	油田套管电偶腐蚀原因	127
5.2	电偶腐蚀试验方法	128
5.3	L80 钢和 N80 钢的电偶腐蚀及缓蚀剂筛选	128
5.4	JCP-06 型缓蚀剂与完井液的配伍性研究	132
5.5	本章小结	133
<b>第 6 章</b>	<b>油田污水处理缓蚀阻垢技术研究与应用</b>	<b>135</b>
6.1	油田简况	135
6.2	油田污水缓蚀技术研究	135
6.3	油田污水阻垢技术研究	137
6.4	油田生产污水缓蚀阻垢试验研究	138
6.5	NYHGA 型阻垢缓蚀剂在油田的试验及应用情况	140
6.6	本章小结	141
<b>第 7 章</b>	<b>油田注水腐蚀与缓蚀剂研究及应用</b>	<b>142</b>
7.1	试验方法及步骤	142
7.2	缓蚀剂筛选	143
7.3	本章小结	144
<b>第 8 章</b>	<b>油田酸化解堵缓蚀剂研究及应用</b>	<b>145</b>
8.1	实验方法及步骤	145
8.2	酸化液体系缓蚀剂的筛选	146
8.3	本章小结	148
<b>第 9 章</b>	<b>溴盐测试液的腐蚀与缓蚀技术研究</b>	<b>149</b>
9.1	不同密度溴盐盐水在未加缓蚀剂时对完井管材腐蚀性测定	149
9.2	国外溴盐盐水缓蚀剂使用概况	150



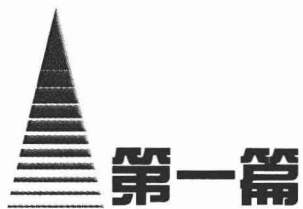
9.3	缓蚀剂组成配方设计原则的确定	150
9.4	高温高密度测试液用缓蚀剂的筛选	150
9.5	考察 JTC-40 缓蚀剂的浓度效应	151
9.6	JTC-40 及其复配物对单一盐水体系的缓蚀效果	151
9.7	研究解决沉积物的措施	152
9.8	温度对溴盐盐水腐蚀性的影响	153
9.9	缓蚀剂对不同类型钢的缓蚀作用	154
9.10	缓蚀剂缓蚀效果的比较	154
9.11	缓蚀剂缓蚀效果的认证	155
9.12	测试液对 KO-95S 钢的抗拉伸力学性能的影响	155
9.13	KO-95S 钢在测试液中的应力腐蚀试验	156
9.14	溴盐测试液腐蚀机理研究	156
9.15	溴盐测试液缓蚀剂的缓蚀机理研究	159
9.16	本章小结	161
<b>第 10 章</b>	<b>油气田缓蚀技术研究与应用结论</b>	<b>162</b>
10.1	油气田 CO <sub>2</sub> 腐蚀及缓蚀技术研究	162
10.2	非均相介质中油套管钢 CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 共存腐蚀机理研究	162
10.3	油田控制电偶腐蚀的缓蚀技术研究与应用	162
10.4	油田污水处理缓蚀阻垢技术研究与应用	162
10.5	油田注水腐蚀以及缓蚀剂研究与应用	163
10.6	油田酸化解堵缓蚀剂研究与应用	163
10.7	溴盐测试液的腐蚀与缓蚀技术研究	163

## 第二篇 油气田化学阻垢技术研究与应用

<b>第 1 章</b>	<b>绪论</b>	<b>167</b>
1.1	油气田结垢原因	167
1.2	油气田结垢危害	168
1.3	油气田垢的类型及影响因素	169
1.4	油气田阻垢技术概况	174
1.5	化学阻垢效果的评定	179
1.6	化学阻垢剂类型	180
1.7	膦基聚羧酸阻垢剂研究概况	186
1.8	含膦磺酸基聚羧酸类阻垢剂研究概况	188
1.9	聚环氧琥珀酸阻垢剂研究概况	191
1.10	聚天冬氨酸阻垢剂研究概况	193
1.11	本章小结	198
<b>第 2 章</b>	<b>膦基聚羧酸的合成及性能研究</b>	<b>199</b>
2.1	膦基聚羧酸的合成	199
2.2	膦基聚羧酸的阻垢性能研究	203

2.3	本章小结 .....	208
<b>第3章</b>	<b>含磷磺酸基聚羧酸的合成与性能研究</b> .....	<b>209</b>
3.1	含磷磺酸基聚羧酸的合成 .....	209
3.2	含磷磺酸基聚羧酸的阻垢性能研究 .....	216
3.3	本章小结 .....	223
<b>第4章</b>	<b>聚环氧琥珀酸的合成与性能研究</b> .....	<b>224</b>
4.1	聚环氧琥珀酸的合成 .....	224
4.2	聚环氧琥珀酸的阻垢性能研究 .....	227
4.3	本章小结 .....	236
<b>第5章</b>	<b>聚天冬氨酸的合成与性能研究</b> .....	<b>237</b>
5.1	聚天冬氨酸的合成 .....	237
5.2	聚天冬氨酸的阻垢性能研究 .....	242
5.3	本章小结 .....	250
<b>第6章</b>	<b>合成聚合物阻垢剂阻垢机理研究</b> .....	<b>251</b>
6.1	研究阻垢机理的常规方法 .....	251
6.2	油田垢结垢机理 .....	251
6.3	阻垢剂阻垢机理 .....	254
6.4	合成聚合物阻垢剂阻垢机理分析 .....	256
6.5	本章小结 .....	258
<b>第7章</b>	<b>化学阻垢应用技术研究</b> .....	<b>259</b>
7.1	油田注入水源与储层的静态配伍性研究 .....	259
7.2	油田注入水源与储层的动态配伍性研究 .....	262
7.3	油田注入水指标分析及处理工艺措施研究 .....	265
7.4	涪12-1N油田结垢机理研究 .....	266
7.5	涪12-1N油田阻垢应用技术研究 .....	270
7.6	油田注入水化学药剂配伍性研究 .....	277
7.7	油田注入水源的适应性及可行性研究 .....	278
7.8	油田油井化学阻垢方案的选择 .....	282
7.9	本章小结 .....	284
<b>第8章</b>	<b>油气田化学阻垢技术现场试验及推广应用</b> .....	<b>285</b>
8.1	油气田化学阻垢技术现场试验情况 .....	285
8.2	油气田化学阻垢技术现场试验加药地点 .....	285
8.3	油气田注水系统所用药剂情况 .....	286
8.4	现场试验取样地点及水样的处理分析 .....	286
8.5	阻垢效果监测 .....	286
8.6	药剂加量及试验流程 .....	287
8.7	试验时间进程 .....	287
8.8	水样监测结果 .....	288
8.9	油气田化学阻垢技术推广应用 .....	290
8.10	本章小结 .....	290

<b>第9章 油气田化学阻垢技术研究与应用结论</b> .....	291
9.1 膦基聚羧酸的合成及性能研究 .....	291
9.2 含膦磺酸基聚羧酸阻垢剂的合成与性能研究 .....	291
9.3 聚环氧琥珀酸的合成与性能研究 .....	291
9.4 聚天冬氨酸的合成与阻垢性能研究 .....	292
9.5 合成聚合物阻垢剂阻垢机理研究 .....	292
9.6 油气田化学阻垢应用技术研究 .....	292
9.7 油气田化学阻垢技术现场试验 .....	292
9.8 油气田化学阻垢技术推广应用 .....	293
<b>参考文献</b> .....	294



## 第一篇



# 油气田缓蚀技术 研究与应用



# 第 1 章 绪 论

## 1.1 腐 蚀 危 害

腐蚀是指材料与环境反应引起的材料破坏与变质现象。腐蚀往往会造成重大经济损失、人员伤亡和环境污染等灾难性后果。工业发达国家由于腐蚀造成的损失约占国民经济生产总值的 2%~4%。1969 年英国 Hoar 报告报道,英国每年因腐蚀造成的经济损失估计不少于 13.65 亿英镑。美国 1992 年发表在 ASM 手册 B 卷的数字报道,在美国每年由腐蚀造成 1700 亿美元的经济损失。腐蚀造成重大损失的例子不胜枚举,例如,1988 年英国北海油田阿尔法海洋平台由于腐蚀疲劳造成破坏,导致发生剧烈爆炸,使得北海油田年减产达 12%。1971 年 5 月,四川威成线天然气管线腐蚀爆裂,造成爆炸和燃烧,导致直接经济损失 7000 万元。我国每年用于石油管材的费用上百亿元,其中大部分管线因腐蚀而报废。腐蚀往往还会导致人员伤亡。例如,阿尔法平台腐蚀疲劳破坏导致爆炸,造成 166 人死亡;1971 年 5 月至 1986 年 2 月,四川天然气管网腐蚀导致爆炸和燃烧事故 83 次,其中第一次事故就伤亡 24 人;1991 年 1 月 25 日川东油田 H<sub>2</sub>S 腐蚀造成井喷,致使 2 人死亡,7 人受伤。腐蚀除造成上述严重后果之外,往往还会造成严重的环境污染。例如,1994 年 10 月 26 日,俄罗斯北部 Usinsk 多处地下输油管线腐蚀破裂,使得大量原油泄漏,造成严重环境污染。

同样,腐蚀也是造成石油工业中金属设备破坏的主要原因之一。石油工业的勘探、钻井、采油、集输等各个生产环节,从油水井到管道和储罐以及多种工艺设备,都会遭受严重的腐蚀。腐蚀加剧了设备以及管道的损害,造成了严重的恶性事故,严重危及人身健康并污染了环境;由于管道和设备的腐蚀,造成产品的流失,增加了石油工业的生产成本,甚至影响正常的生产。据统计,在我国的管道事故中,腐蚀造成的破坏约占破坏的 30%。我国东部的几个油田的容器腐蚀报废率为 4.93%,容器平均穿孔率 0.14 次/(台·年),管线因腐蚀穿孔达 2 万次/年,更换管线数量达 400km/年。特别是近几年,不少油田生产开发进入生产后期,原油含水量升高,设备老化,腐蚀问题越来越严重。统计表明,在我国,腐蚀所造成的损失约占国民经济的 3%,对于石油与石化行业尤其严重,约占 6%。1999 年光明日报曾报道了我国每年腐蚀损失是 2800 亿元,其中石化系统的损失(不含事故损失)为 400 亿。据国外权威机构估计,如果防腐蚀技术得到充分应用,腐蚀损失的 30%~40% 可以挽回。可见,加强腐蚀防护研究可为石油工业带来巨大的经济效益。因此,研究油气田腐蚀与防护技术更具重要的现实意义和重大价值。

## 1.2 腐 蚀 的 一 般 类 型

腐蚀的分类方法很多。按腐蚀机理来分,可分为化学腐蚀、电化学腐蚀和物理溶解腐蚀三类;按腐蚀环境来分,可分为干燥大气中的腐蚀(如高温腐蚀)、潮或湿的大气腐蚀、海水腐蚀、

土壤腐蚀、金属在酸碱盐中的腐蚀、有机物腐蚀和微生物腐蚀等；按腐蚀形态来分，可分为全面腐蚀（均匀腐蚀）和局部腐蚀两种。金属的局部腐蚀又可以分为电偶腐蚀、小孔腐蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、磨损腐蚀、选择性腐蚀和细菌腐蚀等。金属的局部腐蚀的发生率最高，因此研究金属的局部腐蚀有着极为重要的意义。

### 1.2.1 均匀腐蚀

均匀腐蚀的特点是在金属的整个暴露表面发生化学反应或电化学反应，被腐蚀的部分几乎均匀地分布在金属表面，即阴极、阳极反应同时发生在金属表面，腐蚀电流非常小（图 1.1.1）。均匀规则的腐蚀使金属逐渐变薄，最终由于材料承载能力的下降而受到破坏。可用构件的侵入和变薄速度来预测某一组件的使用寿命。用每年侵入毫米深度（mm/a）来表示金属的抗腐蚀性能，计算式为：

$$V_{\text{corr}} = KW / (S_0 t \rho) \quad (1.1.1)$$

式中  $V_{\text{corr}}$ ——金属的腐蚀速率，mm/a；

$K$ ——时间换算系数，取值为  $8.76 \times 10^4$ ；

$W$ ——失重量，g；

$S_0$ ——金属的总表面积， $\text{cm}^2$ ；

$t$ ——腐蚀时间，h；

$\rho$ ——金属的密度，一般为  $7.6 \text{g/cm}^3$ 。

由于金属的使用寿命可以比较准确地计算出来，因此具有可预见性，并且形成的腐蚀产物均匀分布在金属表面，具有一定的保护作用，所以从工程角度看，均匀腐蚀危害性相对较小。

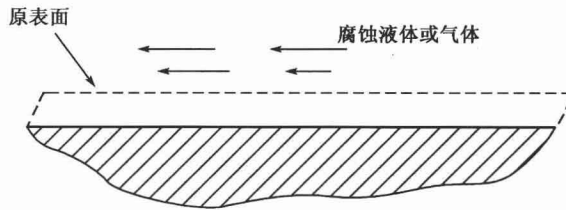


图 1.1.1 均匀腐蚀示意图

### 1.2.2 局部腐蚀

任何金属表面均存在阳极和阴极，它们通过金属本身形成电路。只要金属暴露于电解液中，就会有电流流过，并伴随着阳极的腐蚀。当金属存在不均匀情况或环境发生变化时，就会形成局部电池。局部腐蚀的阴极、阳极具有不同的电位，腐蚀产物分布不均匀，不具有保护作用，比均匀腐蚀更危险。

#### 1. 孔蚀

孔蚀也称点蚀或坑蚀。孔蚀是一种严重的局部腐蚀。某一区域的腐蚀速率大于其余部分的腐蚀速率，会导致金属出现孔洞（图 1.1.2、图 1.1.3）。这种腐蚀容易发生在不均匀的金属或合金表面，在异物沉积、保护膜或涂层不完整时也有可能发生孔蚀。坑蚀是最隐蔽也是最严重的一种腐蚀，一般很难被发现，并且很难预测，这是因为坑的尺寸、深度和出现频率不同，因

此很难定量测量。由于形成的孔洞深入金属内部,从而形成薄弱区域,因此会造成突然破坏。形成坑的深度可以用坑蚀系数来表示,坑蚀系数是侵入金属的最大深度与通过总失重计算出的平均侵入深度的比值,坑蚀系数为1表示均匀腐蚀。坑蚀系数的表达式为:

$$\text{坑蚀系数} = \frac{P}{d} \quad (1.1.2)$$

式中  $P$ ——金属的最大侵入深度,mm;  
 $d$ ——金属的平均侵入深度,mm。

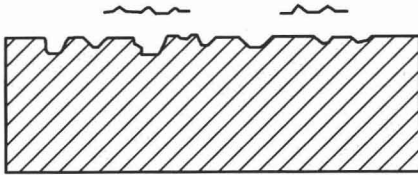


图 1.1.2 坑蚀示意图

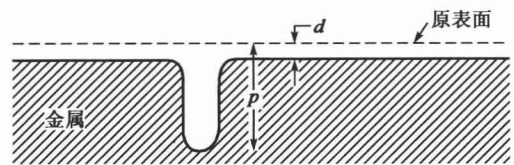


图 1.1.3 小孔腐蚀示意图

尽管通过坑蚀系数能够粗略地估计坑蚀损害,但不能用来预测设备的使用寿命。坑蚀会引起冲蚀,并会形成疲劳破坏的引发点。在氯化物、氧气、二氧化碳和硫化氢等腐蚀介质中均会造成坑蚀。

## 2. 晶间腐蚀

晶间腐蚀是发生在金属晶粒边缘的一种局部腐蚀,金属或合金的强度、延展性会因此降低,最终导致碎裂(晶粒剥落)。晶粒边缘的小部分金属作为阳极,与之相邻的大面积晶粒材料作为阴极。晶间腐蚀是由于晶粒边缘存在杂质、某种合金元素过量或某种元素损耗等引起的,比较常见于热处理不当的金属或合金中。图 1.1.4 是晶间腐蚀的示意图。 $\text{Cl}^-$  离子具有很强的被金属吸附的能力,可以排走钝化膜已吸附的氧,破坏膜的稳定性,因此会导致和加速晶间腐蚀。

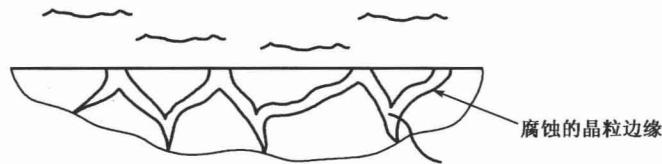


图 1.1.4 晶间腐蚀示意图

## 3. 氧浓差电池腐蚀

由于在同一金属的不同部位处氧气浓度存在差异,从而产生电势差,相应地可以产生电流。缝隙腐蚀是氧浓差电池的主要表现形式。

缝隙腐蚀是由于金属与覆盖物(如腐蚀产物和垢沉积物)之间出现了缝隙而产生的一种腐蚀形式。在缝隙中,氧消耗的速度较快,从而使 pH 值下降,产生酸性环境,相应地加大了腐蚀速率。在腐蚀开始阶段,金属上发生均匀的微电池腐蚀,整个金属表面都受到氧的去极化腐蚀。随腐蚀过程的进行,氧浓差电池使缝隙内成为阳极而缝隙外成为阴极,亚铁离子在缝隙内大量积聚,使缝隙内正电荷不断增加,从而产生了电荷梯度。为了保持缝隙内的电中性,迁移性大的  $\text{Cl}^-$  不断向缝隙内迁移,进入缝隙内的  $\text{Cl}^-$  不断与  $\text{Fe}^{2+}$  反应,生成高浓度的  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  不断水解的结果是使缝隙内的 pH 值下降。pH 值下降又导致了氢去极化反应,使腐蚀速率迅



速增加。碳钢的缝隙腐蚀示意图如图 1.1.5 所示。

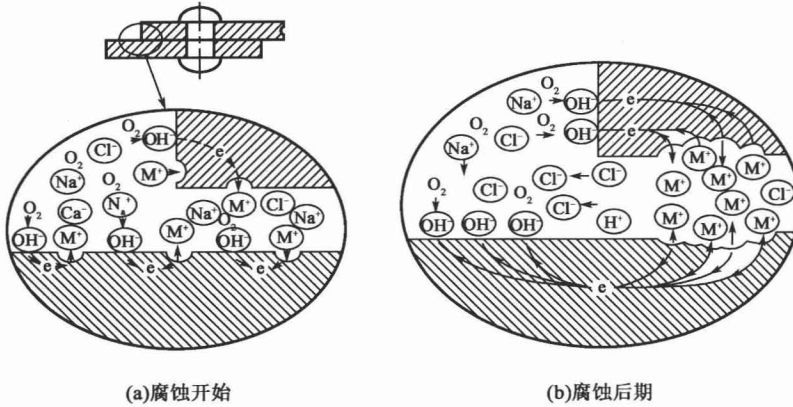


图 1.1.5 碳钢的缝隙腐蚀示意图

由于腐蚀产物和垢沉积物在金属表面的不均匀分布,部分金属表面与氧充分接触,部分金属表面与氧难以接触,从而构成了氧浓差极化,形成许多微小的极化电池,产生垢下氧的浓差腐蚀。硫酸盐还原菌会在沉积物下大量繁殖,产生硫化氢,从而加快腐蚀。油田水中常见的垢有碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )、硫酸钙或石灰( $\text{CaSO}_4$ )和碳酸铁( $\text{FeCO}_3$ ),如果有硫化氢存在,还会生成硫化铁( $\text{FeS}$ )垢。

#### 4. 氢损害

在一般的腐蚀中,氢离子( $\text{H}^+$ )被还原成氢原子( $\text{H}$ ),氢原子相互结合,形成氢气。但是有些物质如二价硫离子、磷或砷化合物可以降低氢气形成的速度。氢原子可以在金属骨架中扩散,导致金属的机械破坏,因此氢损害表现为由于氢原子的存在而使金属发生机械破坏。氢损害可分为氢鼓泡、氢脆、脱碳和氢腐蚀四类。

##### 1) 氢鼓泡

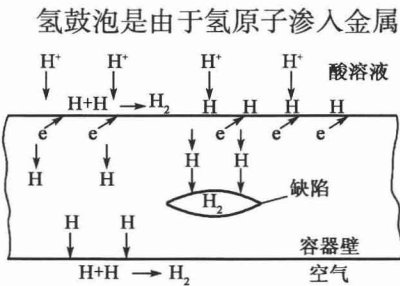


图 1.1.6 氢鼓泡机理示意图

氢鼓泡是由于氢原子渗入金属内部而造成的,可使金属局部变形,在特殊情况下可引起鼓泡甚至开裂。低强度钢中如果存在任何不连续,如分层、夹杂物、空隙等,氢的侵入就会引起氢鼓泡。金属表面生成的氢一部分形成气泡,其余的就扩散到金属内部。氢原子聚集在空隙中,结合形成氢气分子,而氢气分子太大,无法扩散回到金属表面,空隙中气体压力不断增大,最终导致金属破裂。图 1.1.6 是氢鼓泡机理示意图。

##### 2) 氢脆

氢脆破坏的机理和原因与氢鼓泡相同,只是氢脆限于高强度金属。氢脆是高强度钢的一种机械破坏形式。氢气被封闭在金属晶格内,从而降低了金属的延展性,而金属的延展性一旦降低或失去,会受到很大的拉伸应力,金属就会发生脆性断裂。在常温条件下,氢扩散穿过金属晶粒,在夹杂物、空隙或其他晶格缺陷处聚集,造成穿晶断裂。在高温时,吸附的氢聚集在晶粒边缘,造成晶内断裂。

##### 3) 脱碳

脱碳是在高温潮湿氢气中产生的,碳钢脱碳后机械性能会大幅下降。