

实用油气井 防腐蚀技术

SHIYONG YOUQIJING
FANGFUSHI JISHU

杨全安◎主编

石油工业出版社

实用油气井防腐蚀技术

杨全安 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书以作者 30 多年的防腐研究和实践认识为基础编写而成,内容涵盖了油气井防腐的相关领域,包括腐蚀基本理论、油气井腐蚀测试、管材选择、防腐技术和套管破损井治理技术,贴近实际,体现实用。本书总体上按照技术原理、技术特点、适用范围和应用实例进行单项技术阐述,对国内其他油气田的防腐及腐蚀治理有一定的借鉴作用。

本书可供从事石油腐蚀与防护工作的研究人员、油气田开发和钻(完)井工程技术人员以及有关院校的师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

实用油气井防腐蚀技术/杨全安 主编.

北京:石油工业出版社,2012.1

ISBN 978-7-5021-8785-9

I. 实…

II. 杨…

III. 油气井-防腐

IV. TE98

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 228623 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) 64253017 发行部:(010) 64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2012 年 1 月第 1 版 2012 年 1 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:18.5

字数:445 千字

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

《实用油气井防腐蚀技术》

编委会

主 编：杨全安

编 委：（按姓氏笔画排序）

王林平 付彩利 刘 宁 孙雨来

朱方辉 何 森 何治武 吴学升

张振云 李 慧 李明星 李琼玮

杨海恩 姜 毅 唐泽玮 奚运涛

程碧海 董 俊 董晓焕

序

在油气田开发中，钻井、采油（气）、集输和净化等过程都面临着管材、管道和设备设施的腐蚀问题，金属材料的腐蚀意味着材料性能退化、寿命减少以及安全系数的降低。

油气井是油气田开发中最重要的生产设施，其寿命直接影响着油气田的开发效益和环保工作，由于油管、套管腐蚀致使开发成本大幅上升，或导致井网失调，产量降低，甚至引发重大安全环保事故。因此，加强油气井的腐蚀防治显得十分重要且十分紧迫。

我国油气井的防腐工作起步较晚，经过几十年的不断发展，已取得了长足的进步，各油田立足自身的腐蚀环境和实际情况开展了防腐技术攻关，基本上能够满足常规油气田的开发要求，但随着我国对能源需求的持续增长，越来越多的复杂油气藏已成为现实的开发对象，如川东北气田的高压、高含 H_2S 气藏，西部塔里木油田超深、超高压气藏，这类油气藏的腐蚀环境苛刻，如何实现有效防腐，确保安全生产，责任重大。再如长庆油田、吉林油田等低渗透甚至超低渗透油气藏，这类油气田的单井产量较低，开发投资成本相对较高，如何实现经济有效防腐，是防腐工作者面临的现实问题。

油气井的防腐工作应按“全生命周期防治成本最低”来考虑，纳入钻采工程方案中进行总体安排，“以防为主，防治结合”，尽量避免或减少后期的高成本投入。

目前，国内关于油气田地面防腐的专著不少，但涉及油气井管柱腐蚀与防腐方面的论著较为零散，本书既是作者对长庆油田 30 多年来的防腐研究和实践认识的系统总结，同时也是对国内油气井防腐下一步研究方向的探寻。本书作者长期从事油气田防腐工作，在油气田腐蚀与防治方面具有较深的理论基础和丰富的实践经验，相信本书的出版一定能够对国内油气井的防腐工作起到较好的推动作用。

周学强

2011 年 9 月 20 日

前 言

油气井的腐蚀与油田开发关系紧密,针对油气井的腐蚀问题,国内油气田在开发实践过程中取得了许多宝贵的经验和认识,有力地推动了油气田的开发和生产。

油气井的防腐不是简单的技术问题,它实际上涉及和影响了油气田的开发成本和安全环保等方面,油气井的安全性与经济性同等重要。对于高产、容易开发的油气田,单纯从技术的角度来说,实现有效防腐并不难,但对于越来越多的边际油田,在严峻的成本压力下,如何实现经济性防腐是能否实现有效开发的关键技术之一。

油气井的腐蚀与防护涉及的专业面很广,是一门交叉学科,也是一门偏重于工程实际的应用学科,由于腐蚀研究工作者从事的工作以及研究角度的差异,研究的侧重点也相应地有所不同,目前缺乏专门针对油气井腐蚀与防腐应用方面的专著。

本书是作者根据 30 多年的生产科研成果和认识编写而成的,立足于科学性、经济性和实用性,力图从理论与实践相结合的角度,简明扼要地阐述成熟、实用的防腐技术,本书尽量避免复杂的理论计算和数学公式推导,重点体现技术的实用性、通用性和可操作性,总体上按照技术原理、技术特点、适用范围到应用实例进行单项技术阐述,以达到同行业互相借鉴和参考的目的。

本书分为八章,第一章主要涉及腐蚀基础理论和油气井的主要腐蚀类型,第二章涉及油气井的常规腐蚀参数测试和井筒的腐蚀测井技术,第三章为井身结构与油管、套管的选材,第四、第五章涉及油气井两类主要防腐措施,即外加电流的阴极保护和环氧冷缠带加牺牲阳极保护技术,第六章为化学剂缓蚀剂防腐技术,第七章是表面处理防腐技术,第八章是油水井套破后治理技术,西北工业大学刘道新教授审阅第一章,北京科技大学路民旭教授审阅第三章,华中科技大学郭兴蓬教授审阅第六章。

本书凝聚了长庆油田几十年来从事防腐研究和钻采工程的众多技术人员的努力和付出,值本书出版之际,特向长庆油田公司总工程师朱天寿、长庆油田公司原副总经理金忠臣、原长庆石油勘探局总工程师徐超杰、原长庆石油勘探局副总工程师赵光奎等领导、专家及相关技术人员表示敬意,本书还得到了长庆油田公司副总工程师徐永高,长庆油田公司油气工艺研究院慕立俊、张书平、赵振峰、曾亚勤、李宪文、王焕成和付钢旦等领导的重视和支持,在此一并表示感谢。

长庆油田公司副总经理周宗强多年来重视油气井的防腐工作,亲自组织了重大防腐工程的实施,在本书定稿之际欣然为本书作序,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在疏漏,敬请读者批评指正。

目 录

第一章 金属腐蚀原理及油气井环境下的腐蚀	1
第一节 金属腐蚀原理	1
第二节 硫化氢腐蚀	17
第三节 二氧化碳腐蚀	24
第四节 二氧化碳和硫化氢共存条件的腐蚀	31
第五节 其他腐蚀	36
参考文献	46
第二章 油气井腐蚀的测试及检测技术	48
第一节 常规介质的测试及分析	48
第二节 腐蚀样品和产物的分析测试	59
第三节 EMDS 电磁探伤测井技术	69
第四节 多臂井径仪+磁性测厚仪检测技术	81
第五节 其他套损检测技术	88
参考文献	90
第三章 井身结构与油管、套管选材	92
第一节 井身结构	92
第二节 油管和套管选材	94
第三节 螺纹	104
第四节 油气井选材实例	109
参考文献	124
第四章 套管外加电流阴极保护技术	125
第一节 套管阴极保护概述	125
第二节 套管阴极保护系统	131
第三节 套管阴极保护工艺计算	135
第四节 套管阴极保护的深阳极井	139
第五节 套管阴极保护电位剖面测井	143
第六节 套管阴极保护的日常管理	154
参考文献	155
第五章 套管环氧冷缠带牺牲阳极保护技术	157
第一节 大水量、难封固腐蚀水层特征及防腐难点	157
第二节 环氧冷缠带牺牲阳极保护原理	161
第三节 环氧冷缠带理化性能	162
第四节 阳极材料的选择及设计	163

第五节 环氧冷缠带牺牲阳极套管防腐施工	173
第六节 环氧冷缠带牺牲阳极防腐技术配套措施	175
参考文献	180
第六章 缓蚀剂的应用技术	181
第一节 缓蚀剂类型及作用机理	181
第二节 缓蚀剂评定方法	184
第三节 油气井缓蚀剂加注方式	188
第四节 油气井缓蚀剂应用研究	195
第五节 环空保护液技术研究及应用	208
第六节 有机缓蚀剂的质量检测控制测试方法研究	221
参考文献	227
第七章 防腐蚀表面处理技术	229
第一节 涂层防腐技术	229
第二节 渗铝钢	244
第三节 渗氮钢	248
第四节 超音速电弧喷涂	255
第五节 电沉积 Ni - W - P 非晶态合金镀	263
参考文献	267
第八章 油水井套破井的治理技术	269
第一节 隔水采油技术	269
第二节 套管补贴技术	273
第三节 小套管恢复生产技术	275
第四节 化学堵漏技术	276
第五节 膨胀管修复技术	279
第六节 侧钻修井技术	284
参考文献	285

第一章 金属腐蚀原理及油气井环境下的腐蚀

油气井中油管、套管及井下工具的腐蚀，习惯称为油气井的腐蚀。在油气井开发过程中，腐蚀是一个伴随始终的严重问题。

油气井腐蚀的影响因素很多，主要包括以下几个方面：

- (1) H_2S 、 CO_2 、 O_2 、 Cl^- 和水是油气田最主要的腐蚀介质；
- (2) 温度和压力随井深变化，存在高温、高压和超临界环境；
- (3) 气、水、烃、固体颗粒共存的多相流腐蚀介质；
- (4) 细菌、矿化物质等加速腐蚀。

不同油田、不同区块，甚至不同井之间，由于腐蚀的主导因素不同，将导致其腐蚀机理截然不同，相应采取的防治手段也不相同。这就要求防腐工作者们不但要掌握金属腐蚀的相关理论，还要了解油气井中常见的腐蚀类型，熟知其腐蚀机理、腐蚀特征、影响因素以及相应的防护措施。

因此，本章着重就金属腐蚀的基本原理、硫化氢腐蚀、二氧化碳腐蚀、硫化氢和二氧化碳共存条件下的腐蚀、细菌腐蚀、水泥宏电池腐蚀、冲刷腐蚀、腐蚀疲劳等一些油气井中常见的腐蚀类型进行介绍。

第一节 金属腐蚀原理

一、金属腐蚀的基本概念

金属腐蚀是指金属与它所处的环境介质之间发生化学、电化学或者物理溶解作用而引起的变质和破坏，其中也包括上述因素与机械因素或生物因素的共同作用。因此，某些物理作用（例如金属在某些液态金属中的物理溶解现象）也可以归入金属腐蚀范畴。金属和合金遭受腐蚀后造成生锈、开裂、穿孔、变脆等，由单质变成化合物，又回到了矿石的化合物状态，所以金属腐蚀也可以说是冶炼过程的逆过程。

在油气井中，金属腐蚀现象较为常见，油管、套管坑蚀，腐蚀穿孔等均属于金属腐蚀。

二、油气井腐蚀的危害及防腐工作的重要性

油气田建设中，油气井约占总建设投资的 70%，是油气田开发中的重要设施。其中管材费用又通常占油气井完井成本的 40%，是油气井的重要组成部分。近年来油气田开发条件日益严峻，深井、超深井、水平井不断增多，高温、高压、高酸性气体等井筒环境致使腐

蚀条件更加苛刻,大量低渗透、低产量、高含水油气井广泛存在,同时这类低渗透油气田的开发还伴随着腐蚀存在,导致经济效益与完井技术之间的矛盾日益突出,这种冲突给边际油气田开发中防腐措施的选择带来巨大挑战。如我国西部地区井深,普遍达到 5000m 左右,单井建井投资高达亿元。酸性气体含量高,温度压力高,许多常规的防腐技术难以控制,面临着许多新的挑战。

据统计目前全国套管损坏井达 1.5 万口,其中由于腐蚀原因造成的约占 80% 以上。油气井寿命短,导致更新费用巨大,产量损失严重,修井费用逐年增加。以长庆油田为例,陇东地区由于大段洛河水层腐蚀,累计套管损坏(以下简称套损)井达 1500 口,以单井更新费用 200 万元计,更新一次所需费用高达 30 亿元,造成的原油年损失量达 $30 \times 10^4 \text{t}$ 。油水井套管腐蚀破损会导致水淹,油水关系复杂;注采井网破坏会导致油田无法经济开发;天然气井腐蚀破损,则可导致修井费用每口高于 400 万元,如塔里木地区若更换一口采气井管柱,费用要高达 1800 万元。

另外,天然气井腐蚀的危害性比油井和水井都大,它可以导致严重的安全事故,如气井管柱腐蚀穿孔后,井下气体会沿管外地层等通道窜至地面,气体中的剧毒物质 H_2S 等会一并窜出,将带来难以控制的局面,给人民群众的生命财产造成重大威胁,严重危害公共安全。因此,对于天然气井腐蚀的检测与防护应该更加重视。

油气井井筒的腐蚀不同于石油工业中地面腐蚀,其特点是深度达数千米,检测技术要求高,预测腐蚀难度大,不确定性强,防腐技术涉及面更广,与采油、采气、注水、钻完井等工艺关联密切。油气井腐蚀往往同时伴随着电化学穿孔减薄和酸性气体应力腐蚀断裂等,涉及多学科知识。通过多年试验研究及近年国外新技术的引进,我国油气井防腐工艺技术已经取得了长足进步,许多过去难以解决的井筒腐蚀问题得到有效解决,难以开发的油气田得到开发。

目前,我国在油气井防腐方面已经拥有了系列的产品和技术,成绩斐然,如耐腐蚀管材品种日益增多,特殊气密封性管材逐渐国产化,高酸性气体完井技术日趋完善,油气井缓蚀剂产品质量不断提高,表面处理技术和阴极保护防腐技术在低产量油气井开发中得到应用,显著降低了开发成本,涂层套管技术领域发展较快,井下腐蚀检测技术从高端到低端得以配套等。看到这些成绩的同时,我们还要看到国内的防腐技术与国际上还存在较大差距,需要不断加强基础理论及应用技术研究。

油气井腐蚀及防腐研究意义重大,它不仅可以保障油气田高效开发、降低成本、提高经济效益,同时可以节能降耗、安全环保,从而促进国民经济发展。

三、金属腐蚀的分类及油气井常见腐蚀类型

金属腐蚀的环境复杂,影响因素颇多,因此,从不同的角度出发,可以有不同的分类方法。

1. 按照腐蚀机理分类

金属腐蚀可分为电化学腐蚀、化学腐蚀、物理腐蚀三种。其中,电化学腐蚀是油气井腐蚀中的主要腐蚀类型之一。

电化学腐蚀是指金属与电解质发生化学反应所产生的腐蚀,按电化学腐蚀的过程和规律进行,通常土壤腐蚀、海水腐蚀均属于电化学腐蚀。

化学腐蚀是指金属表面与非金属电解质直接发生纯化学作用而引起的,服从多相反应化学动力学的基本规律,例如金属在高温气体中或者在非电解质溶液(如甲醇、原油等)中的腐蚀。

物理腐蚀是指金属由于单纯的物理溶解作用而引起的破坏,如许多金属在高温熔盐、熔碱及液态金属中发生的物理腐蚀。

2. 按照腐蚀形态分类

金属腐蚀可分为全面腐蚀、局部腐蚀和应力作用下的腐蚀。在油气井腐蚀中,这些腐蚀类型基本都会存在,其中以局部腐蚀和应力作用下的腐蚀危害性较大。

1) 全面腐蚀

腐蚀分布在金属表面上,可以是均匀的,也可以是不均匀的。如油气井中钢质油管在酸性气体环境中发生的均匀腐蚀减薄即属此例。均匀腐蚀的危险性相对较小,因为若知道了腐蚀的速率,即可推知材料的使用寿命,并在设计时将此因素考虑在内。

2) 局部腐蚀

腐蚀主要集中在金属表面某一区域,而表面的其他部分几乎未被破坏。局部腐蚀又可分为点蚀(或孔蚀)、电偶腐蚀、缝隙腐蚀、丝状腐蚀、晶间腐蚀、成分选择性腐蚀等,并且均属于电化学腐蚀范畴。与全面腐蚀相比,局部腐蚀造成金属材料的质量损失虽然不大,但其危害性却要严重得多,如油管的一个点蚀穿孔就能导致该口油井不出液,就必须停工检泵,更换新油管。下面介绍几种比较常见的局部腐蚀。

(1) 点蚀:这种破坏常集中在某些活性点上,并向金属内部深处发展,通常其腐蚀深度大于其孔径,严重时可使金属穿孔。如不锈钢在含有氯离子的溶液中常呈现这种破坏形式,井下管柱在湿 CO_2 环境中也常发生这种破坏。

(2) 电偶腐蚀:凡具有不同电极电位的金属互相接触,并在一定的介质中所发生的电化学腐蚀即属此类,如不锈钢与碳钢的连接处,碳钢在介质中作为阳极而被腐蚀。

(3) 晶间腐蚀:这种腐蚀首先在晶粒边界上发生,并沿晶界向纵深处发展。这时,金属外观虽看不出什么变化,但其力学性能却已大大降低。例如奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢常出现这种腐蚀。

3) 应力作用下的腐蚀

金属在应力(外加的、残余的、化学变化或相变引起的)和环境介质协同作用下发生的腐蚀和开裂失效现象。主要包括应力腐蚀开裂、腐蚀疲劳、氢脆或氢致损伤、微动腐蚀、冲刷腐蚀和空泡腐蚀等。过去人们也将这类腐蚀归于广义的局部腐蚀范畴,因为这些腐蚀导致的破坏均集中在金属的局部。应力作用下的腐蚀会导致构件的承载能力大大降低,造成金属构件在没有任何先兆的前提下突然破坏,危害性极大。因此对于油气井常见应力作用下的腐蚀机理、特征、影响因素和控制技术的研究应给予更大的关注。下面介绍两种常见的应力作用下的腐蚀。

(1) 应力腐蚀开裂:是指受应力的金属在特定腐蚀环境下产生滞后开裂,甚至发生滞后断裂的现象。根据腐蚀介质的性质、应力状态的不同,裂纹特征会有所不同,显微裂纹呈穿晶、沿晶界或两者混合形式,裂纹呈树枝状,其走向与所受拉应力的方向垂直。如在高含湿 H_2S 腐蚀气体的油气井中,氢原子可渗入金属内部,使金属变脆,并在应力的作用下发生脆裂。油管或抽油杆常有应力腐蚀断裂发生。

(2) 氢脆:在某些介质中,因腐蚀或其他原因所产生的氢原子可渗入金属内部,使金属变脆,并在应力的作用下发生脆裂。包括氢压引起的微裂纹、高温高压氢腐蚀、氢化物相或氢致马氏体相变、氢致塑性损失及氢致开裂或断裂等。如含 H_2S 的油气输送管道中常发生这种腐蚀。

3. 油气井常见腐蚀类型

按石油行业标准 SY/T 6168—2009 《气藏分类》规定，小于2%的 CO_2 气藏划分为低含 CO_2 气藏， CO_2 含量在2% ~ 10%划为中含 CO_2 气藏， CO_2 含量大于10%为高含 CO_2 气藏。如澳大利亚西北部的 Gorgon 气田和我国南海西部气田，天然气中 CO_2 的含量都在10%以上，有些井达到了80%。国内陆上的长庆、西南、塔里木和青海四大气区，以及新疆油气区、大庆油气区产出的天然气中均不同程度地含有腐蚀性气体 H_2S 和 CO_2 。在西南地区新开发的普光气田、罗家寨气田等，硫化氢含量达到了 $200\text{g}/\text{m}^3$ 左右。长庆气区的靖边气田下古气藏中天然气普遍含有 H_2S 、 CO_2 ， H_2S 含量最高为 $31.2\text{g}/\text{m}^3$ ，平均 $824.30\text{mg}/\text{m}^3$ ； CO_2 最高含量为 9.05%，平均含量为 4.60%。而大庆徐深气田的 CO_2 含量分布很不均匀，且高低差别较大，在 0.384% ~ 23.798%。我国陆上含 H_2S 最高的气田为华北赵兰庄油气田，其中赵二井的 H_2S 含量最高，为 $1400\text{g}/\text{m}^3$ 。

油气井除了含有 H_2S 或（和） CO_2 外，一般都有不同程度的产水。在没有水时， H_2S 或（和） CO_2 一般不发生腐蚀；当有凝析水时， CO_2 溶于水生成碳酸， H_2S 溶于水也立即电离成酸性，使水的 pH 值下降，对钢材发生电化学腐蚀。大量的研究表明，溶于盐类、酸类的 H_2S 或（和） CO_2 水溶液往往比单一的 H_2S 或（和） CO_2 水溶液腐蚀性要强得多，腐蚀速率要高几十倍。并且随着油气田开发时间的延长，产水量会不断增加，腐蚀也会随之加重。

图 1-1 为油气井常规井身结构及可能存在的腐蚀类型。油气井环境下的腐蚀类型主要有：（1） H_2S 腐蚀；（2） CO_2 腐蚀；（3） $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{Cl}^-$ 复杂环境下的腐蚀；（4）细菌腐蚀；（5）管外水泥宏电池腐蚀；（6）冲刷腐蚀；（7）腐蚀疲劳。

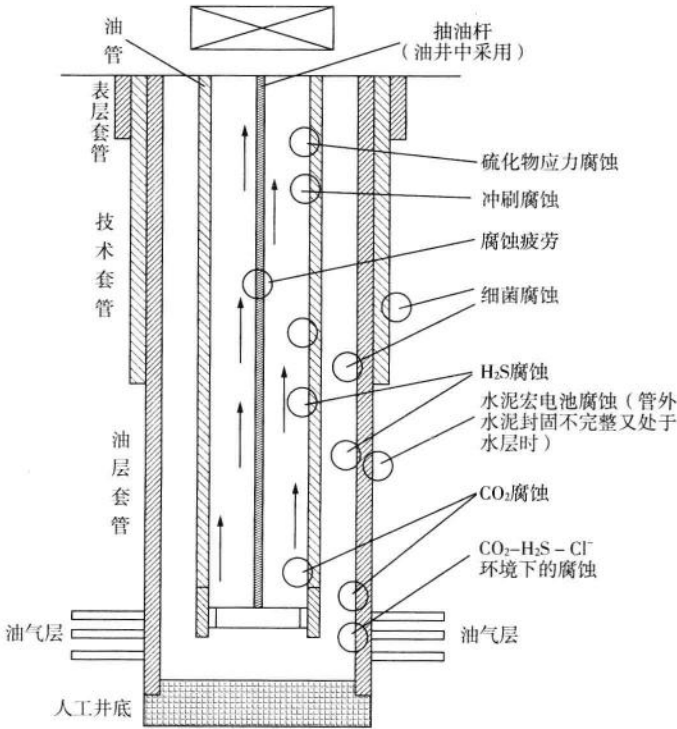


图 1-1 油气井常规井身结构及可能存在的腐蚀类型

四、腐蚀程度的评定方法

金属腐蚀的倾向由其热力学稳定性决定，热力学上不稳定的金属具有腐蚀自发性。然而，腐蚀造成的破坏状况和程度大小则取决于腐蚀的动力学。为了定量地评定金属的耐蚀性和腐蚀程度的大小，需要科学的方法。腐蚀的类型不同，所采用的评定方法也不同。

1. 表观定性评定方法

1) 宏观检查

对金属材料在腐蚀前后及去除腐蚀产物前后的形态做肉眼观察。还应注意腐蚀产物形态和分布，以及它们的厚度、颜色、致密度和附着性等；同时也应注意腐蚀介质的变化，包括溶液的颜色，腐蚀产物在溶液中的形态、颜色、类型和数量等。虽然这种观察是很粗略的，但任何精细的腐蚀研究都要辅之以这种方法。

2) 显微观测

对受腐蚀试样进行金相检查或断口分析，或者用扫描电镜、透射电镜、电子探针、俄歇电子能谱仪等做微观组织结构、物相和成分的分析，据此可研究微观的腐蚀特征和腐蚀动力学。

2. 均匀腐蚀程度的定量评价

对于全面腐蚀情况下的均匀腐蚀，通常采用下面介绍的重量法、深度法和电流密度表征法来表征腐蚀的平均速率。

1) 重量法

重量法（确切地讲应为质量法）灵敏、有效、用途广泛，是最基本的定量评定方法之一。根据腐蚀前后的质量变化（增加或减少）来表示腐蚀的平均速率。若腐蚀产物全部牢固地附着于试样表面，或虽有落物但易于全部收集，则常以增重法来表示。反之，如果腐蚀产物完全脱落或易于全部清除，则往往采用失重法。平均腐蚀速率（单位时间、单位面积的质量变化）的计算公式为：

$$v_w = \frac{\Delta W}{St} = \frac{|W - W_0|}{St} \quad (1-1)$$

式中 v_w ——腐蚀速率， $g / (m^2 \cdot h)$ ；

ΔW ——试样腐蚀前质量 W_0 和腐蚀后质量 W 的变化量， $\Delta W = |W - W_0|$ ， g ；

S ——试样的表面积， m^2 ；

t ——试样腐蚀的时间， h 。

需要注意的是：（1）按式（1-1）计算腐蚀速率，是假定整个试验周期内腐蚀始终以恒定的速率进行，而实际上并非如此；（2）当采用失重法时，应按有关标准规定的方法去除试样表面的残余腐蚀产物；（3）公式（1-1）中 S 通常是利用试样腐蚀前的表面积，然而，当试验周期内腐蚀导致的试样表面积变化比较明显时，将会影响数据的真实性。

2) 深度法

从工程应用角度上看，影响结构或设备寿命和安全的重要指标是腐蚀后构件的有效截面尺寸。因此，用深度法表征腐蚀程度更具有实际意义，特别是衡量不同密度材料的腐蚀程

度, 目前该方法已被纳入有关标准 (如我国国标 GB 10124《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》, 美国材料试验协会标准 ASTM G1、ASTM G31 等)。直接测量腐蚀前后或腐蚀过程中某两个时刻的试样厚度, 就可以得到深度法表征的腐蚀速率 (失厚或增厚)。可选择具有足够精度的工具和仪器直接测量厚度变化, 也可以采用无损测厚的方法, 如涡流法、超声法、射线照相法和电阻法等, 破坏法则以金相剖面法最为实用。

深度法表征的腐蚀速率可以由重量法计算出的腐蚀速率换算得到, 换算公式为:

$$v_d = 8.76v_w/\rho \quad (1-2)$$

式中 v_d ——深度法表示的腐蚀速率, mm/a;

v_w ——重量法表示的腐蚀速率, g/(m²·h);

ρ ——腐蚀材料密度 (对于腐蚀减薄情况) 或腐蚀产物的密度 (对于腐蚀增厚情况), g/cm³。

但实际上腐蚀产物密度的准确值难以确定, 因而式 (1-2) 一般仅用于腐蚀减薄情况。

3) 电流密度表征法

金属的电化学腐蚀是由阳极溶解导致的, 因而电化学腐蚀的速率可以用阳极反应的电流密度来表征。法拉第定律指出, 当电流通过电解质溶液时, 电极上发生电化学变化的物质的量与通过的电量成正比, 与电极反应中转移的电荷数成反比。设通过阳极的电流强度为 I , 通过时间为 t , 则时间 t 内通过电极的电量为 It , 相应溶解掉的金属的质量 Δm 为:

$$\Delta m = \frac{AIt}{nF} \quad (1-3)$$

式中 A ——金属的摩尔质量, g/mol;

n ——金属阳离子的价数;

F ——法拉第常数, 96500C/mol。

对于均匀腐蚀情况, 阳极面积为整个金属表面积 S , 因此腐蚀电流密度 i_{corr} 为 I/S 。这样就可以得到重量法表示的腐蚀速率 v_w 和电流密度之间的关系:

$$v_w = \frac{\Delta m}{St} = \frac{Ai_{\text{corr}}}{nF} \quad (1-4)$$

3. 局部腐蚀程度的定量评价

局部腐蚀的特点是质量损失虽然很小, 但是腐蚀程度可能很严重。因此, 评价局部腐蚀程度不能简单地采用前面介绍的适用于均匀腐蚀的方法, 这时需要根据具体腐蚀类型, 以及对金属或结构安全可靠性的影响等来选择适用的评定方法。

例如, 对于点腐蚀的评定, 可以采用点蚀密度、平均点蚀深度、最大点蚀深度等指标进行评价。点蚀深度的常用测量方法有: 用配有刚性细长探针的微米规探测孔深; 在金相显微镜下观测试样点蚀孔截面的磨片; 以试样的某个未蚀面为基准面, 通过机械切削达到蚀孔底部来测量孔深; 用显微镜分别聚焦在未受腐蚀的蚀孔边缘和蚀孔底部, 测量蚀孔深度; 以及其他方法等。

断裂寿命或断裂时间法适用于应力作用下的腐蚀; 电阻率测定法适用于多数局部腐蚀;

腐蚀前后试样机械强度或断裂延伸率变化测定法，不仅适用于全面腐蚀（均匀的或不均匀的），更有利于评定各种局部腐蚀。

五、腐蚀电化学原理

1. 腐蚀原电池

对于油气井来说，腐蚀都是属于电化学腐蚀，下面举两个典型例子介绍一下电化学腐蚀现象。

图1-2是一张管壁被腐蚀穿透的油管照片，图1-3为发生多处坑蚀的抽油杆。在油气井中，这种油管或抽油杆的电化学腐蚀现象极为普遍。不论是油管还是抽油杆，它们的腐蚀都经历了三个基本过程。

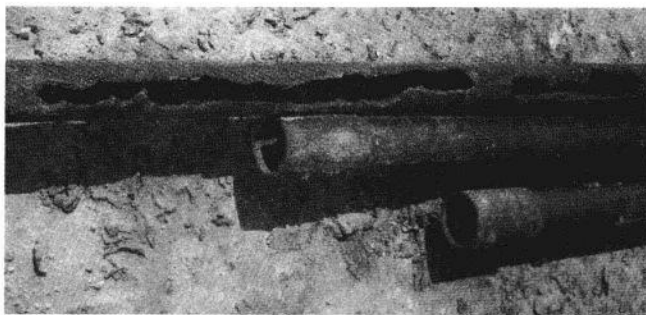
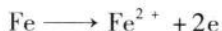


图1-2 管壁被腐蚀穿孔的油管



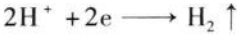
图1-3 抽油杆表面多处坑蚀

（1）阳极过程。金属（如钢制油管表面的Fe）溶解以离子的形式进入溶液（地层水等混合介质），等电量的电子则留在金属表面，并通过电子导体向阴极区迁移，即阳极发生氧化反应。



（2）阴极过程。电解质溶液（地层水等混合介质）中能够接受电子的物质（地层水中

的 H^+ 等) 从金属阴极表面捕获电子而成为新的物质 (H_2)，即阴极发生还原反应。



腐蚀的阴极还原反应过程中能够吸收电子的氧化物质 H^+ ，被称为阴极去极化剂。其阴极过程又称为去极化过程。

(3) 电荷的传递。电荷的传递在金属中是依靠电子从阳极流向阴极，在溶液中则是依靠离子的电迁移。

这样，通过阴、阳极反应和电荷的流动形成一个回路，阳极过程就可以连续进行，使金属遭受腐蚀。

再举一个例子，用一根金属导线将干电池的正极和负极短路，如图 1-4 所示，那么导线和干电池就会发热，过一会儿，干电池就失效没电了，干电池的反应也经历三个过程。

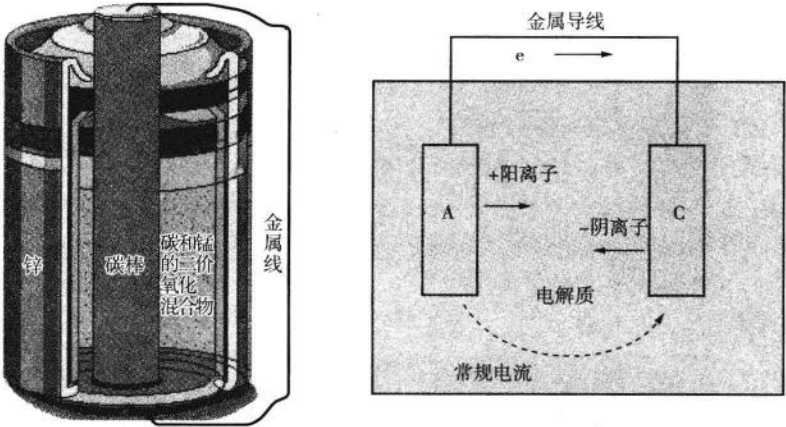


图 1-4 短路原电池工作示意图

(1) 负极。锌筒失去电子，变成锌离子，发生氧化反应。



(2) 正极。碳棒为正极，二氧化锰中的锰得到电子，发生还原反应。



(3) 电荷的传递。电荷通过金属线将电子从负极流向正极，在溶液中则是依靠离子的电迁移进行。所短路的干电池将化学能转变为热能散失掉，而不能转变成电能。

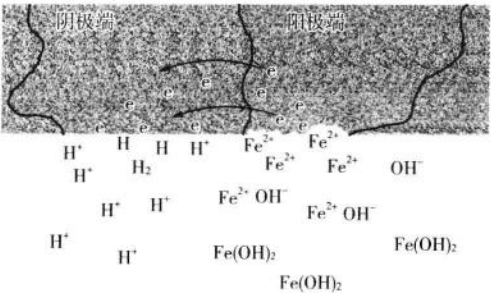


图 1-5 腐蚀原电池微观示意图

通过两个例子的比较可以看出，油管和抽油杆的腐蚀过程就是一个电池体系。腐蚀电池的阴极区和阳极区被腐蚀的金属本身短路了，阳极反应所释放的电子直接通过金属材料本身流向阴极区，进行阴极反应。所以，腐蚀原电池实际上是短路的原电池，微观示意图如图 1-5 所示。

可以看出，腐蚀原电池是金属材料自发进行

腐蚀反应的短路原电池，化学能全部转变为热能散失掉，它只能导致金属腐蚀破坏而不能对外做功，是一种有害无益的电池。

2. 电极与电极电位

把金属置于电解质溶液中，金属表面会发生电化学反应，并有电荷在两相之间迁移而发生氧化还原反应的体系，称为电极。在电极和溶液界面上进行的这种电化学反应称为电极反应，如图 1-6 所示。例如，铜锌原电池中，铜与锌分别插入硫酸铜与硫酸锌电解质溶液中，就构成了铜电极与锌电极，如图 1-7 所示。

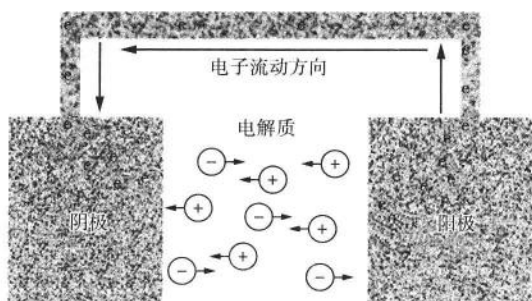


图 1-6 电极反应示意图

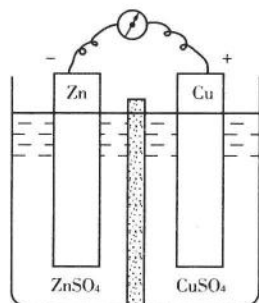


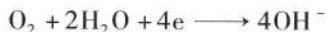
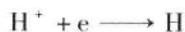
图 1-7 铜锌原电池

电极反应可以导致在电极和溶液的界面上建立起离子双电层，如图 1-8 所示，还有偶极双电层和吸附双电层。这种双电层两侧的电位差，即金属与溶液之间产生的电位差称为电极电位。电极电位的大小取决于金属表面上双电层的电荷密度。对于负电性金属，表面电荷密度越大，其电极电位越负，就越容易溶解，越易腐蚀。对于正电性金属，电荷密度越大，其电极电位越正，金属的稳定性就越大。

3. 电位—pH 图

腐蚀过程往往不是简单的一个阳极反应和一个阴极反应，常有一些次反应同时发生。不仅金属阳极反应的平衡电位要受溶液中该金属离子活度的影响，而且阴极反应的平衡电位也受溶液 pH 值和络离子活度、气体分压等的影响。所以仅根据标准电极电位和阴极反应平衡电位判断腐蚀过程能否发生是粗略的，具体还要根据电位—pH 图来判断。

水溶液中的电化学腐蚀反应中会有不同价态的金属离子生成，常有金属离子参与进一步的反应，有时有水参与反应。因此，水溶液中总是存在着一定量的 H^+ 或 OH^- ，它们同腐蚀反应有着密切的关系。因为一般腐蚀过程的两个主要阴极反应都同 H^+ 或 OH^- 有关：



同时，溶液的 pH 值会影响到阳极反应的类型和产物，溶入溶液中的金属离子通过水解作用也会改变溶液的 pH 值。因此，当考虑一个腐蚀过程能否发生时，要全面考虑各个可能的反应。考察这些与腐蚀有关的可能反应的平衡条件，即考察各反应平衡时，电位、pH 值、

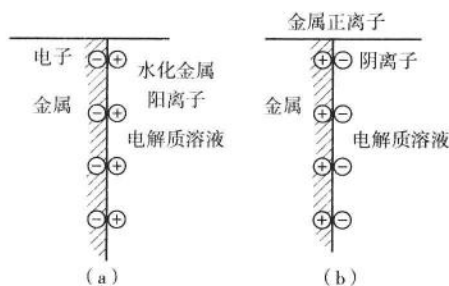


图 1-8 离子双电层示意图