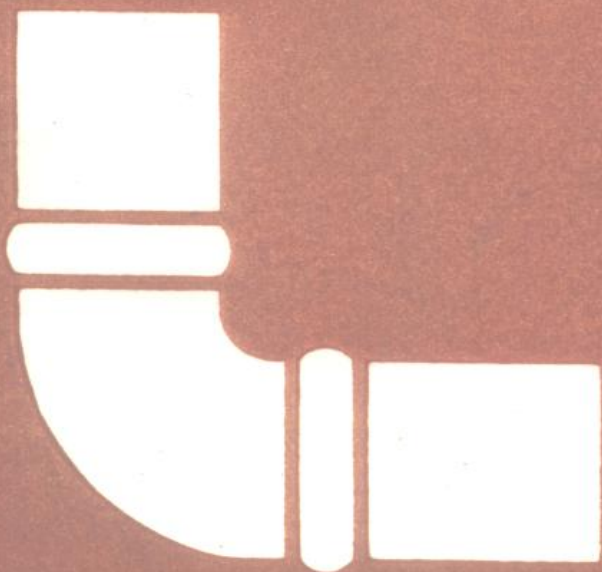


金属腐蚀及 油田设备防腐

王娅莉 编著



哈尔滨工程大学出版社

TG17

W45

459500

金属腐蚀及油田设备防腐

王娅莉 编著



00459500

哈尔滨工程大学出版社

(黑)新登字第9号

内 容 简 介

本书共分两大部分。第一部分(第一章至第五章)介绍了金属腐蚀的基本理论,对于分析腐蚀成因、控制腐蚀发展具有理论意义;第二部分(第六章)介绍了油气田生产中常见的腐蚀问题,并提出了相应的防护措施,对解决油气田生产中的腐蚀问题具有实践意义。

本书可供工科高校教师和学生作为“金属腐蚀”专题的教学参考和课外阅读;亦可供油气田防腐工程技术人员学习和参考。

责任编辑 朱春元

金属腐蚀及油田设备防腐

王娅莉 编著

哈尔滨工程大学出版社出版发行

新华书店经销

大庆石油学院印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.8125 字数 125 千字

1994 年 12 月 第 1 版 1994 年 12 月 第 1 次印刷

印数:1—1000 册

ISBN 7-81007-505-5

TG·12 定价:5.40 元

前 言

无论是对腐蚀问题的研究,还是在工程领域里所使用的材料,就其数量、损失及耗资,仍以金属居多。因此,本书重点讨论金属腐蚀与防护问题。

金属腐蚀遍及国民经济的各个部门,所带来的经济损失是巨大而惊人的,因此,金属腐蚀与防护问题已日益为各部门所重视。

同样,油气田设备与构件的腐蚀问题亦非常突出,据1987年中国石油天然气总公司对国内9个油田调查,每年因腐蚀造成的直接经济损失达3895万元。油田建设的各类站库、各种类型的金属储罐、天然气加工装置及设备、石化生产的各种容器,庞大的地下金属管网,以及含硫天然气对钻井、采气、输气及净化回收装置等一系列的腐蚀问题,严重威胁着油气田的正常生产,跑、冒、滴、漏,被迫停产甚至恶性事故不乏其例。为了减轻因金属腐蚀带来的损失,保证安全而有秩序地生产,也为了适应石油工业防腐蚀工作的进一步发展,满足油气田防腐工程技术人员学习和掌握腐蚀基础理论和防腐技术知识的迫切要求,作者编写了此书。该书前半部分较系统地介绍了金属腐蚀的基本理论,对于分析腐蚀成因,控制腐蚀发生具有理论指导意义;后半部分介绍了油气田生产中常见的腐蚀问题,并进行机理分析,提出了相应的防护措施,对解决油气田生产中的腐蚀问题具有实践意义。该书力求使金属腐蚀理论与油气田生产有机地结合,强调理论联系实际,虽然可能并不一定成功,但编者毕竟做出了努力。

腐蚀金属学问题涉及学科领域较广,从章节设置到内容

安排,还很不成熟。限于编者水平和生产实践经验的欠缺,加之时间仓促,必定存在一些缺点和错误,恳请读者批评指正。

编 者

1994 年 6 月

目 录

第一章 金属腐蚀及腐蚀原理

§ 1.1 金属腐蚀与防护的重要意义

- 一、什么是金属腐蚀
- 二、金属腐蚀的危害与损失

§ 1.2 金属腐蚀学研究的内容与任务

- 一、研究金属在介质作用下的破坏规律
- 二、研究金属构件的腐蚀控制方法

§ 1.3 金属腐蚀的原理

- 一、金属腐蚀的内在因素
- 二、金属腐蚀的外在因素

§ 1.4 金属腐蚀的类型

- 一、金属的化学腐蚀
- 二、金属的电化学腐蚀

§ 1.5 金属腐蚀的破坏形式

- 一、应力腐蚀破裂
- 二、小孔腐蚀
- 三、晶间腐蚀
- 四、电偶腐蚀
- 五、选择性腐蚀
- 六、氢脆
- 七、其它局部腐蚀类型

§ 1.6 金属腐蚀程度的表示方法

- 一、根据重量变化评定

- 二、根据腐蚀深度评定
- 三、根据机械性能变化评定

第二章 金属腐蚀的电化学基本概念

§ 2.1 由现象引出的若干概念

- 一、原电池和电解槽概念
- 二、原电池与电解槽的区别

§ 2.2 法拉第定律

- 一、法拉第第一定律
- 二、法拉第第二定律

§ 2.3 溶液的电导和比电导

- 一、电导、比电导
- 二、影响电导率的因素

§ 2.4 双电层

- 一、金属表面形成的双电层
- 二、气体电极形成的双电层
- 三、溶剂分子、特性离子吸附形成的双电层
- 四、惰性电极浸于溶液中形成的双电层

§ 2.5 原电池的电动势

- 一、电动势的产生
- 二、原电池反应及电池的表示方法
- 三、原电池的电动势
- 四、电动势的测定
- 五、标准电池与几种常用的参比电极

§ 2.6 电极电位

- 一、平衡电极电位(可逆电极电位)
- 二、非平衡电极电位

第三章 金属的电化学腐蚀

§ 3.1 腐蚀原电池的工作及其类型

- 一、腐蚀原电池的工作
- 二、腐蚀原电池的类型

§ 3.2 极化作用

- 一、极化现象
- 二、极化产生的原因
- 三、去极化作用

§ 3.3 极化曲线

- 一、腐蚀电池工作的图解分析
- 二、极化曲线
- 三、极化曲线的分析
- 四、极化曲线图的应用

第四章 电位—pH图及其在金属防腐方面的应用

§ 4.1 什么是电位—pH图

- 一、电位—pH图
- 二、电位—pH图分析

§ 4.2 铁的电位—pH图及其在防腐蚀中的应用

§ 4.3 应用电位—pH图的局限性

第五章 电化学测量方法

§ 5.1 电位—时间曲线法

- 一、电位—时间曲线的测量
- 二、电位—时间曲线的应用

§ 5.2 极化曲线法

- 一、恒电流极化曲线法
- 二、恒电位极化曲线法

第六章 油气田设备与构件的腐蚀与防护

§ 6.1 天然气加工装置的腐蚀与防护

- 一、天然气加工装置的腐蚀调查
- 二、实验、腐蚀机理分析
- 三、工程试验
- 四、结论

§ 6.2 油田地下金属管道的腐蚀与防护

- 一、阴极保护的有关参数
- 二、外加电流阴极保护的设计
- 三、阴极保护装置的通电、运行和管理
- 四、油田管线的其它腐蚀与防护问题

§ 6.3 含硫天然气的腐蚀与防护

- 一、含硫天然气的腐蚀
- 二、影响含硫天然气腐蚀的因素
- 三、防腐设计和工艺防腐

§ 6.4 油气开采设备和管道的腐蚀与防护

- 一、杆式泵和离心泵
- 二、抽油杆
- 三、油管
- 四、井口设备
- 五、原油处理装置和工艺储罐
- 六、集输管道

第一章 金属腐蚀及腐蚀原理

§ 1.1 金属腐蚀与防护的重要意义

一、什么是金属腐蚀

金属表面与周围介质发生化学及电化学作用而遭受破坏,叫做金属腐蚀。从热力学的观点来看,除少数的贵金属(如 Au、Pt)外,各种金属都有与周围介质发生作用而转变成离子的倾向,也就是说金属受腐蚀是自然趋势,因此腐蚀现象是普遍存在的。钢铁结构在大气中生锈,海船外壳在海水中的腐蚀,地下金属管道的穿孔,热力发电厂中锅炉的损坏,化工厂中各种金属容器的损坏,轧钢及金属热处理时氧化皮的形成等等,都是金属腐蚀的例子。

腐蚀和磨损这两种破坏作用,有时会同时发生。例如某些在水中使用的金属结构,在水中受到流沙冲击而发生磨蚀,同时也可能受到腐蚀。

二、金属腐蚀的危害与损失

金属腐蚀问题遍及国民经济和国防建设的各个部门,大量的金属构件和装备因腐蚀而报废,据国外统计每年由于腐蚀而报废的金属设备和材料,约相当于金属年产量的 20~40%,全世界每年因腐蚀而损耗的金属达 1 亿吨以上。金属腐蚀直接和间接地造成巨大的经济损失,据有关国家统计,每年由于腐蚀而造成的经济损失,英国为 13.65 亿英镑,占国民生产总值的 3.5%(1969 年);美国为 150 亿美元(1972~

1973 年度);日本为 92 亿美元(1974 年);西德为 350 亿马克。我国因腐蚀造成的经济损失虽然没有完整的统计数字,但估计也是非常惊人的。

由于金属设备受腐蚀而引起停工停产,产品质量下降,大量有用物质(例如地下管道输送的油、水、气等)渗漏,环境污染,有时甚至造成火灾、爆炸等重大事故。这些总的损失比起金属本身的价值要人得多。为了防止腐蚀,人们不得不采取一系列措施,而投入的人力物力就更大了。

由于金属腐蚀造成的损失和危害是如此巨大、普遍和严重,因此,一些工业发达国家对金属腐蚀的研究和防护技术给予极大的重视。

随着科学技术的发展,金属腐蚀与防护这门科学已发展成为一门独立的科学。许多国家先后都设立专业性的研究所和研究中心,国际间的协作和学术交流活动十分活跃。从 1961 年开始,定期举行国际腐蚀会议,腐蚀与防护方面的专业性刊物全世界已有几十种之多。对于我国减轻因金属腐蚀带来的损失,研究腐蚀发生的原因及其防护方法,对于国民经济的发展,具有十分重要的意义。

§ 1.2 金属腐蚀学研究的内容与任务

由于金属腐蚀是发生在金属表面与介质之间的化学、电化学和纯物理作用的多相反应,因此,它开始是以物理化学和金属学作为理论基础。尤其是物理化学中的化学热力学、电极过程动力学和多相反应的化学动力学等对于研究金属腐蚀机理起了极为重要的作用。英国著名的腐蚀科学家伊文思(E

vans)早在本世纪的20年代前后就开始了金属腐蚀理论的研究。他与其学生一起确定了腐蚀进行的电化学历程的基本规律,并提出了金属腐蚀的极化图——伊文思极化图。这些工作奠定了腐蚀学科成为独立科学部门的基础。许多其他国家著名的科学家,如美国的斯皮勒(Speller)、尤利格(Uhlig)、方坦纳,德国的豪飞(Hauffe)、瓦格纳,苏联的阿基莫夫(Акимов)、弗鲁姆金(Фрумкин),比利时的布拜(Pourbaix)以及其他研究工作者相继开展了有关腐蚀动力学、局部腐蚀、金属氧化及腐蚀热力学等方面的专门研究。他们的工作大大促进了金属腐蚀这一学科的发展。

近三十年来,随着现代工业的迅速发展,使原来大量使用着的高强度钢和高强度合金构件不断地出现严重的腐蚀问题,从而促使许多新的相关学科(如现代电化学、固体物理学、材料科学、工程学以至于微生物学等)的学者们对腐蚀问题进行综合研究,并形成了许多边缘腐蚀学科的分支,如腐蚀电化学、腐蚀金属学、腐蚀工程力学、生物腐蚀学和防护系统工程等。

金属腐蚀作为一门独立学科,它的研究内容概要地说主要有如下两个方面。

一、研究金属在介质作用下的破坏规律

例如碳钢构件在电解质溶液中和在大气或土壤中遭受腐蚀的条件虽然极不相同,但其腐蚀过程确都属于电化学腐蚀机理。近三十年来有关腐蚀规律的研究比较集中在下列几个方面。

1. 腐蚀电化学 用理论和实验的方法定量地确定腐蚀电位、腐蚀电流和溶液、表面参数之间的依赖关系,推导出表达

式。这里特别应提到斯特恩(Stern)和盖里(Geary)的工作。他们从理论上导出由极化测量推算腐蚀率的线性极化方程。根据这一原理制作的快速测定腐蚀速度的仪器国内外均有商品出售。波拜建立的电位-pH图是用热力学观点来研究腐蚀倾向,特别是实验电位-pH图更具有实用价值。

2. 高温氧化 许多学者继续从平衡和速度两方面对金属的高温氧化规律进行研究。尤其是在合金成分和组织结构对氧化膜的影响,氧化膜的成分、结构、附着性、剥落、抗破裂与自愈机理,传导性和扩散性对膜成长动力学影响等领域发表了许多论文和报告。

3. 局部腐蚀 实践表明,大多数情况下严重的腐蚀往往发生在金属构件上个别的、关键性的部位。为此,有关局部腐蚀的产生和发展机理已引起人们极大的注意。近三十年来在应力腐蚀、氢损伤、晶间腐蚀、腐蚀疲劳、钝化与点蚀等方面发表了大量的研究报告,提出了众多的理论。

4. 测试方法 除了不断完善和发展电化学的测试方法外,日益广泛地采用扫描电子显微镜、电子探针、能谱技术、椭圆术和电子计算机等现代化测试手段。

二、研究金属构件的腐蚀控制方法

为了使金属构件具有良好的耐蚀性和延长其使用期限,就必须研究金属的稳定性及影响金属稳定性的各种过程,控制与腐蚀过程有关的各种参数等。从50年代以来,在新型耐腐蚀合金、缓蚀剂、电化学保护、表面处理等方面的研制、生产及使用做了极大数量的工作,它们对控制金属的腐蚀获得了显著的效果。

综上所述,金属腐蚀学科的任务就是研究金属腐蚀过程

和寻找有效的控制金属腐蚀的方法。

由于金属腐蚀学科具有巨大的实际意义,所以它获得了迅速的发展。许多国家不仅成立了专门的研究机构,而且在各工业部门还设立了许多金属腐蚀的研究组织。我国在解放前对于金属腐蚀的研究工作做得非常少,但自新中国成立以来,随着社会主义建设的发展,已在许多科研单位、高等院校、工厂企业建立了众多的从事金属腐蚀研究的组织,并开展了一系列的研究工作。

§ 1.3 金属腐蚀的原因

一、金属腐蚀的内在因素

腐蚀是金属或合金在同周围介质的化学、电化学作用下,并且通常是在它们和机械因素或生物因素的共同作用下所引起的一种破坏。本质上它是一种自发过程,人们不能杜绝腐蚀现象的发生,但却可以通过某些办法去减轻或防止它。说它是一种自发过程是根据热力学能量来说的,因为金属倾向于以它的离子状态或矿物的状态而不是原子状态存在,但象铂、金一类贵金属除外。一般金属都以某些稳定化合物的形式存在于地壳中,人们花了很大的能量从矿物中提取金属,所得的金属处于一种高能状态,它具有回复至矿石的低能状态的倾向,它是一种自动发生的反应。所以解释金属为什么腐蚀是容易的,而要解释金属为什么不腐蚀则是困难的。

金属腐蚀的原因是什么?金属腐蚀取决于金属本身内在和外部因素的影响。凡与金属本身有关的因素,例如,金属(或合金)的性质组成、结构及表面状态等因素均为内因。其中金

属的性质是主要的。在此主要讨论金属的性质,以铜腐蚀为例。铜在腐蚀时发生如下反应:



其它金属被腐蚀也同样是失去电子变成相应的金属离子。总结上述规律:当金属被腐蚀(或参加其它化学反应时)都表现失去电子而转化为金属离子的特性。这就是金属的共性。金属之所以具有这种共性,这是由于一切金属都是晶体,它们是由整齐排列着的金属正离子及在其间可自由流动的自由电子所组成。这些组成在金属内部是互相联系着和在不停地运动着的,金属的导电性就是由于可自由流动的自由电子按一定方向流动的结果。它们的主要运动状态是:



多数场合下,金属失去电子而变成离子的过程起着决定性作用。从表面现象看,金属就常常表现出具有失去电子而变为金属离子而被腐蚀。所以说金属之所以腐蚀是由金属本性决定的。

金属失去电子变为金属离子的性质称为金属的“活泼性”,越易失去电子的金属越活泼。各种金属的活泼性各异,有的金属很活泼,有的则活泼性很差,因而它们的耐蚀性也各不相同。一般来说,活泼金属,如 Zn、Fe、碳钢等易被腐蚀,而活泼性差的金属,如 Cu、Ag、不锈钢等不易被腐蚀。因此在研究金属设备的腐蚀问题时,必须首先考虑所选用的是什么金属,是何种钢材,其耐蚀性如何等等,即首先要把握住内因作为我们研究和考虑问题的依据。

二、金属腐蚀的外在因素

影响金属腐蚀的外在因素是：凡与腐蚀外界条件有关的因素，如：腐蚀介质的组成、浓度、温度、压力及流速等均属外界因素。这其中最主要的是介质因素。由于腐蚀介质不同，造成了不同的腐蚀环境和过程，因此也就出现了不同类型的腐蚀。

§ 1.4 金属腐蚀的类型

以下只介绍常用的腐蚀分类方法。

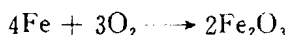
按照腐蚀环境分类，可分为化学介质腐蚀、大气腐蚀、海水腐蚀和土壤腐蚀等等。这种分类方法是不够严格的，因为土壤和大气中也都含有各种化学介质。不过这种分类方法可帮助我们大体上按照金属材料所处的周围环境去认识腐蚀的规律。

根据腐蚀过程的特点，金属的腐蚀也可按照化学、电化学和物理腐蚀三种机理分类。具体的金属材料是按哪一机理进行腐蚀，主要决定于金属表面所接触的介质种类（是非电解质，电解质，还是液态金属？）。

一、金属的化学腐蚀

化学腐蚀是指金属与周围介质（干燥气体或非电解质溶液）直接发生化学反应而引起的腐蚀。如高温、干燥腐蚀性气体的腐蚀。金属在高温下受蒸汽或气体的作用而发生的破坏，或在常温下受干燥气体的作用，均会发生腐蚀。

以铁的腐蚀为例来讨论：当铁暴露在空气中（特别是高温空气中）发生如下反应：



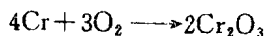
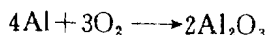
之所以发生这一反应是由于，一方面铁具有失电子而变成 Fe^{3+} (Fe_2O_3) 的趋势；一方面氧具有获得电子的趋势，因此，当腐蚀介质氧与铁接触时，氧便从铁上获得电子使铁变成 Fe^{3+} ，铁被腐蚀了。这种由于发生化学反应而引起的金属破坏称为化学腐蚀。在这种化学反应中，单独从铁来看，是发生了失电子的过程，在化学中把失去电子的过程称为氧化过程。从氧来看，则是发生了获电子的过程，把获电子的过程称为还原过程。如果将二者综合起来考虑，是铁把电子转移给氧而引起化学反应。这种由于电子的转移而引起的化学反应称为氧化还原反应。

通常使其它物质发生还原过程的物质称为还原剂，如铁就是还原剂。

氧化还原反应可认为是还原剂将电子转移给氧化剂而引起的化学反应。

显然金属在介质的影响下能否发生化学腐蚀，首先取决于金属与介质之间能否发生氧化还原反应。

金属铝和铬与氧相接触也能发生氧化还原反应。反应如下：



由于它们与氧相互作用在金属表面生成一层金属氧化物膜，这层氧化物膜对金属具有保护作用，阻止了介质氧进一步与金属反应，腐蚀便停止了。铁的氧化物膜由于与金属结合不牢，所以不起保护作用，铁继续被腐蚀。