

油气田 腐蚀与防护 技术手册

上册

《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会 编



**YOUQITIAN
FUSHI YU FANGHU
JISHU SHOUCHE**

石油工业出版社

油气田腐蚀与防护 技术手册

(上册)

《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会 编

石油工业出版社

内 容 提 要

本手册是我国各油气田多年来腐蚀与防护经验的总结,由中国石油天然气集团公司组织有关单位具有实践经验的专家编写而成。

全书共十七章,分上、下两册,内容包括腐蚀原理、油气田腐蚀环境、油气生产系统的腐蚀控制、药剂防腐蚀技术、耐蚀金属与非金属材料、电化学保护、表面处理及内外防腐涂层技术、特种油气田防腐技术及腐蚀监测和评价技术等。

手册中包括了设计、施工、运行、维护及管理等方面的技术内容和大量的数据资料。是一本内容丰富、数据齐全可靠,并且方便实用的工具书。本手册可供从事油气田防腐专业的工程技术人员和大专院校相关专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

油气田腐蚀与防护技术手册 上册 / 《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会编. —北京:石油工业出版社, 1999.6

ISBN 7-5021-2580-9

I. 油…

II. 油…

III. ①石油工程—机械设备—腐蚀

②石油工程—机械设备—防腐—经验

IV. TE98

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 18735 号

7743/25

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 22¼ 印张 565 千字 印 1—3000

1999 年 6 月北京第 1 版 1999 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-2580-9/TE·2091

精装定价: 68.00 元 平装定价: 60.00 元

《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会

编委会主任：石宝珩

编委会副主任：翁维龙 杨启万 冯星安 刘月臣

编委会委员：(按姓氏笔画为序)

| | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 马向前 | 马宝成 | 王惠敏 | 刘 珺 | 刘 强 |
| 华伟堂 | 孙宴增 | 陈 立 | 陈大昌 | 陈志华 |
| 李明义 | 苏焕荣 | 李章亚 | 李绍忠 | 周宝惠 |
| 张孝文 | 张清玉 | 徐卫东 | 高光弟 | 郭其安 |
| 唐明华 | 高鼎成 | 翁永基 | 傅绍斌 | |

主 编：李章亚

副主编：张清玉 陈 立 张孝文 徐卫东

《油气田腐蚀与防护技术手册》

编写、审核人员名单

- 第一章 编写：张丽 (1~6节)、靳志霞 (7节) 审核：徐卫东
- 第二章 编写：纪云岭 审核：徐卫东
- 第三章 编写：刘学勤 (1节)、赵景茂、刘鹤霞 (2节)、张金成 (3节)
审核：徐卫东
- 第四章 编写：刘庆赓 审核：徐卫东
- 第五章 编写：王维 审核：张孝文
- 第六章 编写：贾恒跃、冯小贝 审核：高峰
- 第七章 编写：张清玉 (1~3节)、董瑞珍 (4节) 审核：王惠敏
- 第八章 编写：张桂英、林竹、赵生群 审核：陈立、张其滨
- 第九章 编写：鲍新愿、刘鸿升、岳善和 审核：陈立、金家仁、王建华
- 第十章 编写：袁东 (1节)、曲良山、张丽萍、张莉、杨先勇 (2~6节)、
焦振朝、陈德山、马明来 (7节) 审核：陈立、张其滨
- 第十一章 编写：宋连仲 审核：陈立
- 第十二章 编写：黄强、高光第、王选奎 审核：徐卫东
- 第十三章 编写：许敬、孟凡玲、孙德坤 审核：侯光瑜、迟远楨
- 第十四章 编写：郝艳秋、任中华 审核：宋迎来、迟远楨
- 第十五章 编写：林雪梅 审核：王秦晋
- 第十六章 编写：翁永基 审核：李相怡
- 第十七章 编写：李相怡 审核：翁永基
- 附录 编写：李连宝 审核：张清玉

《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会

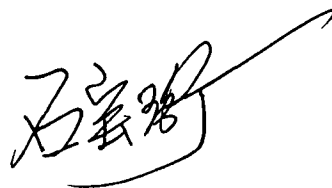
1998年3月

序

油气田腐蚀与防护工作一直是石油工业的重要课题，在油气田生产设施及集输管道系统方面，总是把防腐工作纳入生产建设管理轨道，实行同步规划，同步建设，同步运行。石油工业的特点是：从钻井、完井到地面建设各个环节，以及油、水井注入、输出乃至原油集输整个生产循环系统都存在着不同程度的腐蚀。油气田防腐工作是一个系统工程，经过我国各油田的实践，吸收国外的经验，逐步形成了我国自己防腐技术标准及规范。采用工程的、化学的防腐工艺技术，有效地控制或减少了各种介质对管道、容器、油水井、油管、套管的腐蚀。

在组织中原油田防腐技术攻关过程中，通过“抓系统，系统抓”的措施，充分应用各种防腐技术，较好地解决了油田的腐蚀问题。在实际工作中，广大技术人员和工人都希望能起到指导意义的工具性参考书。为此，中国石油天然气集团公司组织了防腐专业的专家编写了这一手册，这也是石油防腐综合技术方面第一本手册。

金属的腐蚀是自然现象，石油工业是使用钢材的大户，加之所处环境较恶劣，腐蚀问题一直是影响正常生产和制约经济效益的因素之一。因此，各级领导应十分重视防腐工作，认真做好腐蚀与防护工作，不断提高石油企业防腐工作水平。希望此书能作为油气田防腐工作的依据和参考。

A handwritten signature in black ink, appearing to read '石瑞' (Shi Rui), with a long horizontal stroke extending to the right.

1998年1月

前 言

在油气田的开发生产中，从油水井到管道和储罐以及各种工艺设备都会遭受严重的腐蚀，造成巨大的经济损失。以中原油田为例，其生产系统平均腐蚀速率高达 $1.5\sim 3.0\text{mm/a}$ ，点蚀速率高达 $5\sim 15\text{mm/a}$ 。1993年其生产系统、管线、容器腐蚀穿孔8345次，更换油管 $59\times 10^4\text{m}$ ，直接经济损失7000多万元，间接经济损失近2亿元。1991~1993年注水井因腐蚀而更换油管 $176\times 10^4\text{m}$ ，30多口井因腐蚀报废，腐蚀严重地制约了油田的发展和经济效益。随着油气田开发建设的不断发展，石油天然气生产设施腐蚀控制技术也在不断完善和提高。为了总结油气田腐蚀与防护技术的经验，提高生产效率和减少腐蚀造成的经济损失。在中国石油天然气集团公司科技局的倡导和支持下，由新技术推广中心和石油信息研究所组织，中原油田、石油规划设计总院、石油工程技术研究院牵头，大庆、胜利、辽河、华北、四川、江汉等油田和石油大学参加，共同编写了本手册。

编制本手册的指导思想是要体现科学性、先进性和实用性。力争做到简炼、通俗、便于操作。在编写过程中广泛吸取了各油气田防腐技术的经验，多方收集各油气田的防腐新技术、新工艺和新材料，并采纳了国外一些成功的先进技术，以便为广大工程技术人员、生产管理人员提供一本在油气田腐蚀控制技术方面，内容较齐全、数据资料可靠，且实用的工具书。

编委会组织会议，拟定了编写本手册纲要，全书共有17章分上、下两册，由编写人分头负责编写，并由牵头单位邀请专家对所编章节进行审核修改。初稿完成后由华北石油勘察设计院负责全书的统稿，同时对部分章节进行了修改和补充。最后，由编委会终审定稿。各主编和参编单位对该工作十分重视，投入了大量的人力和物力，并选派经验丰富的专家参加编审工作，严把质量关。中国石油天然气集团公司领导和石油工业出版社的编辑人员多次参加编写会议，统一出版要求，协调工作进度，确保了本手册的顺利出版。在本书的编写过程中，除各章后所列的参考文献外，还参考和引用了国内一些油田在科研中得出的实验数据。由于数据较多，不便一一列举，在此对提供实验数据的油田广大科技人员一并表示感谢！

油气田腐蚀与防护技术涉及的专业面很广，本手册以各油气田最常用的防腐技术为主编写，可能偏漏某些新技术的内容，今后尚需进一步对本手册予以完善、充实和提高。

为照顾各章节的独立性和避免引起误解，不同章节有些个别概念内容作了必要的重复。读者为进一步了解技术细节时，可阅读文后参考文献或在油气田腐蚀与防护技术手册参考资料《油田腐蚀与防护技术文摘集》中去找相关的资料。由于编写人员水平所限，缺点和不足在所难免，望广大读者提出宝贵意见。

感谢梁翕章、邱贤明、张兴儒三位老前辈对该书提出殷切的期望。

感谢参加审稿定稿的专家们：唐明华、翁永基、俞蓉蓉、张清玉、胡士信、张孝文、高光弟、陈立、韩钟琴、马向前、周宝惠、苏焕荣、肖斌、蔡文健、徐卫东、纪云岭、许云、蔡建华、董宝山等为该书提出宝贵的修改意见。

在本书的编辑出版过程中，张清玉、侯生金自始至终认真负责地对每篇文章进行了编辑修改；胡士信、续理、许传新、方韦、张振东、王积龙、张志川、王新事、段宏伟、祝桂香、薛登存、李秋忙、李世洪、李少平、王文如、王世祥、陈超、杨宗毅等，协助提供资料和审核稿件。编委会在此一并致以衷心的感谢！

《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会

1998年3月

目 录

上 册

| | |
|-------------------------------|---------|
| 第一章 金属腐蚀原理 | (1) |
| 第一节 金属的腐蚀..... | (1) |
| 第二节 金属电化学腐蚀趋势的判断..... | (5) |
| 第三节 金属腐蚀的电位—pH图 | (10) |
| 第四节 腐蚀原电池..... | (12) |
| 第五节 极化作用与极化曲线..... | (14) |
| 第六节 钝化作用..... | (18) |
| 第七节 影响金属腐蚀的因素..... | (21) |
| 第二章 油气田的腐蚀环境 | (25) |
| 第一节 大气腐蚀..... | (25) |
| 第二节 土壤腐蚀..... | (31) |
| 第三节 油田采出水腐蚀环境..... | (43) |
| 第三章 油气田生产系统的腐蚀控制 | (56) |
| 第一节 防腐蚀设计的一般原则..... | (56) |
| 第二节 油气田生产系统的腐蚀特点及对策..... | (60) |
| 第三节 管线设备的清洗..... | (67) |
| 第四章 药剂防腐蚀技术 | (81) |
| 第一节 缓蚀剂..... | (81) |
| 第二节 杀菌剂..... | (96) |
| 第三节 阻垢剂..... | (103) |
| 第四节 常用药剂试验评价方法..... | (107) |
| 第五章 耐腐蚀材料 | (113) |
| 第一节 耐蚀金属材料..... | (113) |
| 第二节 耐蚀非金属材料..... | (133) |
| 参考文献..... | (152) |
| 第六章 电化学保护技术 | (153) |
| 第一节 电化学保护概述..... | (153) |
| 第二节 外加电流阴极保护..... | (155) |
| 第三节 牺牲阳极保护..... | (180) |
| 第四节 容器内壁阴极保护..... | (191) |
| 第五节 区域性阴极保护与深井套管阴极保护..... | (195) |
| 第六节 直流杂散电流腐蚀的防护..... | (199) |
| 第七节 交流杂散电流干扰影响的防护..... | (209) |

| | |
|-----------------------|-------|
| 第八节 阴极保护系统的参数测试及运行管理 | (213) |
| 参考文献 | (217) |
| 第七章 表面处理 | (218) |
| 第一节 钢铁表面锈蚀等级和除锈等级 | (218) |
| 第二节 除锈技术 | (222) |
| 第三节 化学表面处理技术 | (230) |
| 第四节 镍—磷化学镀技术 | (242) |
| 参考文献 | (253) |
| 第八章 油气田防腐涂料 | (254) |
| 第一节 油气田防腐涂料的应用 | (254) |
| 第二节 油气田常用的防腐蚀涂料 | (255) |
| 第三节 防腐涂料的施工 | (270) |
| 参考文献 | (273) |
| 第九章 内防腐涂层技术 | (274) |
| 第一节 容器及储罐内防腐涂层技术 | (274) |
| 第二节 管道内防腐涂层技术 | (281) |
| 第三节 管道内涂层补口技术 | (287) |
| 第四节 管道水泥砂浆衬里技术 | (294) |
| 第五节 管道液体涂料整体涂敷技术 | (309) |
| 参考文献 | (314) |
| 第十章 外防腐涂层技术 | (316) |
| 第一节 容器及储罐外防腐涂层技术 | (316) |
| 第二节 管道石油沥青及煤焦油瓷漆防腐层技术 | (321) |
| 第三节 管道环氧煤沥青防腐涂层技术 | (330) |
| 第四节 管道聚乙烯防腐层技术 | (333) |
| 第五节 管道聚乙烯胶粘带防腐层技术 | (339) |
| 第六节 管道熔结环氧粉末涂层技术 | (344) |
| 第七节 聚氨酯泡沫防腐保温技术 | (349) |

第一章 金属腐蚀原理

第一节 金属的腐蚀

金属的腐蚀是指金属在周围介质（最常见的是气体和液体）作用下，由于化学变化、电化学反应或物理溶解作用而产生的破坏。这个定义明确指出了金属腐蚀是包括金属材料和环境介质两者在内的一个具有反应作用的体系。金属为什么很容易受腐蚀？从热力学的观点看，是因为金属处于不稳定状态，它有与周围介质发生作用转变成金属离子的倾向。

根据金属破坏的基本特征可把腐蚀分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类：

(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。如碳钢在强酸中发生的腐蚀即属此例。均匀腐蚀的危险性相对较小，因为若知道了腐蚀的速度，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。下面介绍比较常见的几种局部腐蚀：

小孔腐蚀：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。

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。

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。如含硫化氢（ H_2S ）的油、气输送管道中常发生这种腐蚀。

应力腐蚀破裂：它在局部腐蚀中居首位。根据腐蚀介质的性质和应力状态的不同，裂纹特征会有不同，显微裂纹呈穿晶、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。如奥氏体不锈钢在热氯化物水溶液（如 $NaCl$, $MgCl_2$, $BaCl_2$ 溶液）中常有应力腐蚀破裂发生。

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，但其机械性能确已大大降低了。例如奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢常出现这种腐蚀。

选择性腐蚀：合金中的某一组分由于腐蚀优先溶解到溶液中去，而另一种金属富集下来。如黄铜脱锌就是此类腐蚀。

其他局部腐蚀：有缝隙腐蚀、沉积腐蚀、浓差电池腐蚀、湍流腐蚀等。

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、土壤腐蚀。这种分类方法有助于按金属材料所处的环境去认识腐蚀。

按照腐蚀过程的特点分类，金属的腐蚀也可按化学腐蚀、电化学腐蚀、物理腐蚀三种机理分类。物理腐蚀是指金属由于单纯的物理溶解作用所引起的破坏，如许多金属在高温熔盐、熔碱及液态金属中可发生物理腐蚀。

一、金属的化学腐蚀

金属的化学腐蚀是指金属表面与非电解质直接发生纯化学作用而引起的破坏。其反应历

程的特点是在一定条件下，非电解质中的氧化剂直接与金属表面的原子相互作用而形成腐蚀产物，即氧化还原反应是在反应粒子相互作用的瞬间与碰撞的那一个反应点上完成的。这样，在化学腐蚀过程中，电子的传递是在金属与氧化剂之间直接进行的，因而没有电流产生。但单纯化学腐蚀的例子是很少见的。

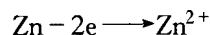
很多金属与空气中的氧作用，在金属表面形成一层氧化物薄膜。这种由腐蚀产物组成，能把金属表面覆盖起来从而降低金属腐蚀速率的薄膜称为表面保护膜。这一层膜的厚度取决于金属的性质、表面状态、氧化温度和介质的组成。金属在空气中常温时形成的膜非常薄，不致影响金属的光泽。如在铁和铜表面上形成的膜的厚度为1~3nm，在铝上约为5nm。

化学腐蚀是金属与介质直接起化学作用所引起的，它的腐蚀产物首先在金属表面上生成，这就是一般所指的表面膜。表面膜的性质（如完整性、可塑性、与金属的附着力等）对于化学腐蚀速率有直接影响。它要作为保护层而具有保护作用，首先必须是紧密的、完整的。以金属在空气中被氧化为例，只有当生成的氧化物膜把金属表面全部遮盖，即氧化物的体积大于所消耗的金属的体积时，才能保护金属不致于进一步被氧化。否则，氧化膜就不能够盖没整个金属表面，就会成为多孔疏松的膜。

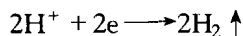
二、金属的电化学腐蚀

金属与电解质溶液作用所发生的腐蚀，是由于金属表面发生原电池作用而引起的，这一类腐蚀叫做电化学腐蚀。如把锌和铜两个电极置于稀 H_2SO_4 溶液中，当用导线把它们联结起来时，导线上便有电流通过，这种装置叫做原电池。在原电池两极上分别进行如下的电极反应：

在锌电极上，电位较低，会失去电子被氧化：



在铜电极上，由于电位较高，酸中的氢离子会接受电子被还原，成为 H_2 逸出：



整个电池的反应为：

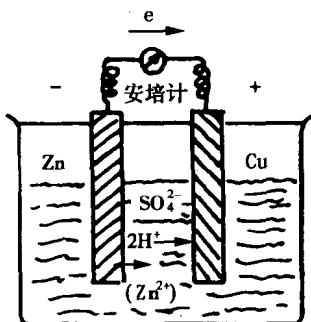
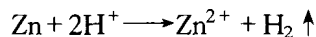


图 1-1 伏特电池图解

在图 1-1 的铜锌电池中，电流从铜板流向锌板，电子从锌板流向铜板，通常规定电位较低的电极称为阳极，电位较高的电极称为阴极。在上面的铜锌电池中，锌作为阳极，不断地失去电子并成为锌离子进入溶液，即锌不断地溶解；铜作为阴极，仅起传递电子的作用，使 H^+ 放电成为 H_2 ，从它的表面逸出，而铜本身无变化。

若把铜和锌两块金属直接接触在一起并浸于电解质溶液中（例如 H_2SO_4 溶液），也将发生同样的变化。在这种情况下，铜和锌仍可看成电池的两极，锌为阳极，它所失去的电子流过与之直接接触的铜并在它表面上为溶液中的 H^+ 接受，于是锌不断地变成 Zn^{2+} 进入溶液中，锌被腐蚀，由此可见，金属在电解质溶液中的腐蚀是由于形成原电池所致。这样的电池叫做腐蚀原电池。

即使是一块金属，放在电解质溶液中，也会产生与上述类似的腐蚀电池。这是因为在金属表面上分布着很多杂质，当它与电解质溶液接触时，每一颗杂质对于金属本身来说都会成为阴极或阳极，所以在整个表面就必然会有很多微小的阴极和阳极同时存在，形成很多微小的原电池，称为微电池。微电池与一般原电池的腐蚀作用本质上是一样的。

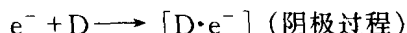
总结前面所述，可以把电化学腐蚀过程看做由下列三个环节组成：

(1) 在阳极，金属溶解，变成金属离子进入溶液中：

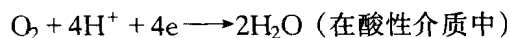


(2) 电子从阳极流向阴极；

(3) 在阴极，电子被溶液中能够吸收电子的物质 (D) 所接受：



在阴极附近能够与电子结合的物质很多，但在大多数情况下，是溶液中的 H^+ 和 O_2 。 H^+ 与电子结合形成 H_2 ， O_2 在溶液中与电子结合生成 OH^- ：



以上三个环节是相互联系的，三者缺一不可，如果其中一个环节停止进行，则整个腐蚀过程也就停止。图 1-2 为电化学腐蚀过程的示意图。

从上面的讨论可知，金属电化学腐蚀的产生，是由于金属与电解质溶液接触时形成了腐蚀原电池所致。

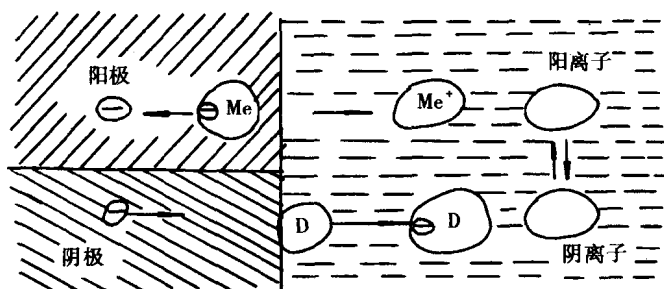


图 1-2 电化学腐蚀过程

三、金属腐蚀速率的表示方法

金属遭受腐蚀后，其质量、厚度、机械性能、组织结构、电极过程都会发生变化，这些物理性能和力学性能的变化率可用来表示金属腐蚀的程度。在均匀腐蚀的情况下通常采用质量指标、深度指标和电流指标来表示。

1. 质量指标

这种指标就是把金属因腐蚀而发生的质量变化，换算成相当于单位金属表面积于单位时间内的质量变化的数值。所谓质量的变化，在失重时是指腐蚀前的质量与消除了腐蚀产物后的质量之间的差值；在增重时系指腐蚀后带有腐蚀产物时的质量与腐蚀前的质量之差，可根据腐蚀产物容易去除或完全牢固地附着在试件表面的情况来选取失重或增重表示法。

$$v = \frac{\Delta W}{S \cdot t}$$

式中 v ——表示金属腐蚀的速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

ΔW ——腐蚀前后金属质量的变化, g ;

S ——金属的表面积, m^2 ;

t ——腐蚀进行的时间, h 。

2. 金属腐蚀速率的深度指标

此指标表示单位时间内金属的厚度因腐蚀而减少的量。在衡量不同密度的各种金属的腐蚀程度时, 有以下换算关系:

$$v_L = v \times 8.76/\rho$$

式中 v_L ——腐蚀的深度指标, mm/a ;

ρ ——被腐蚀金属的密度, g/cm^3 。

除上述单位以外, 在不少文献中也经常用 mdd 即 $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$, ipy (in/a), mpy (mil/a) 等作为重量指标和深度指标的单位, 它们之间可以相互换算, 具体换算方法见表 1-1。

表 1-1 常用腐蚀速率单位的换算因子

| 腐蚀速率采用单位 | 换 算 因 子 | | | | |
|--|--|--|----------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ | $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$ | mm/a | in/a | mil/a |
| $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ | 1 | 240 | $8.76/\rho$ | $0.345/\rho$ | $345/\rho$ |
| $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$ | 4.17×10^{-3} | 1 | $3.65 \times 10^{-2}/\rho$ | $1.44 \times 10^{-3}/\rho$ | $1.44/\rho$ |
| mm/a | $1.14 \times 10^{-1}\rho$ | 274ρ | 1 | 3.94×10^{-2} | 39.4 |
| in/a | 2.9ρ | 696ρ | 25.4 | 1 | 10^3 |
| mil/a | $2.9 \times 10^{-3}\rho$ | 0.696ρ | 2.54×10^{-2} | 10^{-3} | 1 |

根据金属年腐蚀深度的不同, 管道及储罐的介质腐蚀性评价标准及大气腐蚀性评价按 SY/T 0087—95 进行, 数据见表 1-2 与表 1-3。最大坑深及点蚀的评价标准见表 1-4 及表 1-5。

表 1-2 管道及储罐内介质及环境腐蚀性评价指标

| 项 目 | 级 别 | | | |
|---------------------------------------|----------|--------------------|--------------------|----------|
| | 低 | 中 | 高 | 严重 |
| 平均腐率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ | <0.025 | $0.025 \sim 0.125$ | $0.126 \sim 0.254$ | >0.254 |
| 点蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ | <0.305 | $0.305 \sim 0.610$ | $0.611 \sim 2.438$ | >2.438 |

注: 以两项指标中最严重的结果为准。

表 1-3 大气腐蚀性评价

| 等级 | 弱 | 中 | 较强 | 强 |
|---|---------|-------|-------|-----|
| 第一年的腐蚀速率/ $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ | 1.28~25 | 25~51 | 51~83 | >83 |

表 1-4 管壁或储罐壁腐蚀程度评价

| 级别 | 轻 | 中 | 重 | 严重 | 穿孔 |
|---------|----|-----|----------|--------|--------|
| 最大蚀深/mm | <1 | 1~2 | 2%~50%壁厚 | >50%壁厚 | >80%壁厚 |

表 1-5 金属腐蚀性评价指标

| 项目 \ 级别 | 级别 | | | |
|---------------------------------------|--------|-------------|-------------|--------|
| | 轻 | 中 | 重 | 严重 |
| 最大点蚀速率/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ | <0.305 | 0.305~0.611 | 0.611~2.438 | >2.438 |
| 穿孔年限/a | >10 | 5~10 | 3~5 | 1~3 |

注：以两项指标中评价最严重的结果为准。

3. 金属腐蚀速率的电流指标

以金属电化学腐蚀过程的阳极电流密度的大小来衡量金属的电化学腐蚀速度。可通过法拉第定律把电流指标和质量指标联系起来，两者关系为：

$$i_a = v \cdot n \times 26.8 \times 10^{-4} / A$$

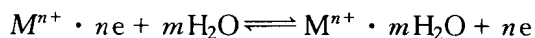
式中 i_a ——腐蚀的阳极电流密度， A/cm^2 ；
 v ——金属腐蚀的速度， $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ；
 n ——阳极反应中化合价的变化值；
 A ——参加阳极反应的金属的原子量， g 。

第二节 金属电化学腐蚀趋势的判断

当把金属浸入电解质溶液中时，金属表面发生电化学反应，则称为电极，电极和溶液界面上进行的电化学反应称为电极反应，由电极反应使电极和溶液界面上建立的双层电位称为金属在溶液中的电极电位。

一、平衡电极电位与非平衡电极电位

金属浸入含有同种金属离子的溶液中的电极反应，参与物质迁移的是同一种离子。当电极反应达到平衡时，即：



该电极上有一个恒定的电位值。由于此时电极反应正逆过程的电荷和物质都达到了平衡，此时电位称为平衡电极电位或可逆电位。平衡电极电位的数值主要决定于金属的本性，同时又与溶液的浓度、温度等因素有关。当参加电极反应的物质处于标准状态下，即溶液中含有该种金属离子的活度为 1，温度为 25℃，气体分压为 101325Pa 时，金属的平衡电极电

位称为标准电极电位。常用金属的标准电极电位见表 1-6。将各种金属的电极电位按大小从负到正排列成表,即成为金属的电动序,电动序表征了金属以离子状态投入溶液的倾向大小。

表 1-6 常用金属在 25°C 时的标准电极电位

| 电极反应 | E_e^0/V | 电极反应 | E_e^0/V |
|--|-----------|--|-----------|
| $\text{Li} - e \rightleftharpoons \text{Li}^+$ | -3.045 | $\text{Ti} - 2e \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$ | -1.63 |
| $\text{K} - e \rightleftharpoons \text{K}^+$ | -2.925 | $\text{Ti} - 3e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ | -1.21 |
| $\text{Ba} - 2e \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}$ | -2.90 | $\text{Mn} - 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$ | -1.18 |
| $\text{Ca} - 2e \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ | -2.87 | $\text{Cr} - 3e \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$ | -0.913 |
| $\text{Na} - e \rightleftharpoons \text{Na}^+$ | -2.714 | $\text{Zn} - 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ | -0.762 |
| $\text{Mg} - 2e \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$ | -2.37 | $\text{Cr} - 3e \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$ | -0.74 |
| $\text{Mn} - 3e \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ | -0.283 | $\text{Fe} - 2e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ | -0.44 |
| $\text{Co} - 2e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ | -0.277 | $\text{Cd} - 2e \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$ | -0.402 |
| $\text{Ni} - 2e \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$ | -0.250 | $\text{Cu} - 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ | +0.337 |
| $\text{Mo} - 3e \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+}$ | -0.2 | $\text{Cu} - e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ | +0.521 |
| $\text{Sn} - 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ | -0.136 | $\text{Hg} - 2e \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}$ | +0.789 |
| $\text{Pb} - 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$ | -0.126 | $\text{Ag} - e \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ | +0.799 |
| $\text{Fe} - 3e \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ | -0.036 | $\text{Hg} - e \rightleftharpoons \text{Hg}^+$ | +0.854 |
| $\text{D}_2 - 2e \rightleftharpoons 2\text{D}^+$ | -0.0034 | $\text{Pd} - 2e \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+}$ | +0.987 |
| $\text{H}_2 - 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^+$ | 0.000 | $\text{Pt} - 2e \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+}$ | +1.19 |
| $\text{Al} - 3e \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$ | -1.66 | $\text{Au} - 3e \rightleftharpoons \text{Au}^{3+}$ | +1.50 |

平衡电极电位是可逆反应建立起的电位,因此可用能斯特方程式计算:

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_1} \quad (1-1)$$

式中 E_e ——金属在给定溶液中的平衡电极电位, V;

E_e^0 ——金属的标准电极电位, V;

R ——气体常数, 8.31J/(°C·mol);

F ——法拉第常数, 96500°C/mol;

T ——绝对温度, K;

n ——金属离子的价数;

a_o ——氧化态物质(金属离子)在溶液中的活度;

a_1 ——还原态物质(金属离子)在溶液中的活度。

当温度为 25°C, T 、 R 、 F 均为常数, $a_1=1$ 时, 上式可简化为:

$$E_e = E_e^0 + \frac{0.059}{n} \lg a_o \quad (1-2)$$

化工设备在大多数情况下都不是与含有自身金属离子的溶液接触, 电极上同时存在两种

或两种以上的不同物质参加电化学反应，正逆反应的物质始终不可能达到平衡，金属与溶液界面上形成的是非平衡电极电位。同样，非平衡电极电位也与金属的本性、电解液组成、温度等有关。由于其电极反应不可逆，不能达到动态平衡，故非平衡电极电位的数值不能用能斯特方程计算，只能用实验方法测得。

无论是平衡电极电位还是非平衡电极电位，目前均无实验的或理论的方法来确定单个电极电位的绝对值。但是，可用一个电位很稳定的参比电极做基准来测量任一电极电位的相对值。将待测电极与基准电极组成原电池，其电动势即为两极间的电位差。规定标准氢电极电位为零，若选用标准氢电极为参比电极，则测得的电位差就是待测电极的电极电位（相对于标准氢电极）。

但标准氢电极的实际制作和使用都不方便，因此实践中广泛使用甘汞电极、氯化银电极、硫酸铜电极等参比电极。这些电极可逆性大，在给定条件下与标准氢电极组成的原电池，可以得到几乎不变的电极电位，表 1-7 给出了几种常用参比电极的电位值。

表 1-7 常用参比电极的电位值

| 名称 | 结构 | 电极电位 | 一般用途 |
|----------|---|--------|---------|
| 标准氢电极 | $P_t [H_2] 1atm^{\text{①}} H^+ (a_1=1)$ | 0.000 | 酸性介质 |
| 饱和甘汞电极 | $Hg [Hg_2Cl_2] \text{饱和 } KCl$ | 0.244 | 中性介质 |
| 海水甘汞电极 | $Hg [Hg_2Cl_2] \text{海水}$ | 0.296 | 海水 |
| 饱和氯化银电极 | $Ag [AgCl] \text{饱和 } KCl$ | 0.196 | 中性介质 |
| 海水氯化银电极 | $Ag [AgCl] \text{海水}$ | 0.2503 | 海水 |
| 饱和硫酸铜电极 | $Cu [CuSO_4] \text{饱和 } CuSO_4$ | 0.316 | 土壤、中性介质 |
| 标准氧化汞电极 | $Hg [HgO] OH^- (a_1=1)$ | 0.098 | 碱性介质 |
| 饱和硫酸亚汞电极 | $Hg [Hg_2SO_4] \text{饱和 } K_2SO_4$ | 0.658 | 酸性介质 |

① $1atm = 1.01325 \times 10^5 Pa$ 。

二、金属电化学腐蚀的热力学条件

由热力学第二定律可知，如果一个体系由一种状态转变为另一种状态时，自由能的变化 ΔG 为负值，则表明在转变过程中系统失去自由能，状态的转变是自发进行的。反之，如果转变前后系统自由能的变化 ΔG 为正值，则表明在转变过程中系统获得了能量，状态的转变不是自发地进行，必定有额外的能量加入体系。化学反应和电化学反应也是这样，如果反应过程自由能降低，则此反应就无需外加能量而自发地进行。

工业上常用的一些金属，与其周围的介质发生化学或电化学反应时，其自由能变化大多是负值（如表 1-8），所以这些金属都有自发地由元素转化为化合物的倾向。表 1-8 给出了 1g 金属原子在恒温、恒压、 $pH=7$ 的有氧条件下转变为离子状态的自由能变化。

表 1-8 金属转变为离子状态的自由能

| 反 应 | $\Delta G / 10^3 J$ | 反 应 | $\Delta G / 10^3 J$ |
|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|
| $K - e \rightleftharpoons K^+$ | -360.90 | $Su - 2e \rightleftharpoons Su^{2+}$ | -91.82 |
| $Ca - 2e \rightleftharpoons Ca^{2+}$ | -356.30 | $Pb - 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$ | -90.85 |