



院校石油天然气类规划教材

海洋油气设备腐蚀与防护

刘承杰 ◎ 主编

庄 稼 ◎ 主审



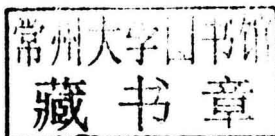
石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等院校石油天然气类规划教材

海洋油气设备腐蚀与防护

刘承杰 主编

庄稼 主审



石油工业出版社

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了腐蚀的基本原理,论述了海洋油气设备常用金属材料在海洋环境各区带中的各种腐蚀类型、影响因素、腐蚀规律、耐腐蚀特性以及防护措施,详细阐明了海洋油气设备在全生命周期内的腐蚀控制方法,详细介绍了腐蚀预测、腐蚀试验及评定方法、腐蚀检测与监控方法以及腐蚀的维护管理。

本书适合作为海洋油气工程专业本科学生教材,也可供从事油田腐蚀系统和油气装备设计的工程技术人员和相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

海洋油气设备腐蚀与防护/刘承杰主编.

北京:石油工业出版社,2014.9

(高等院校石油天然气类规划教材)

ISBN 978-7-5183-0306-9

I. 海…

II. 刘…

III. 海上油气田—采油设备—防腐—高等学校—教材

IV. TE9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 161915 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:<http://pip.cnpc.com.cn>

编辑部:(010)64523579 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:北京中石油彩色印刷有限责任公司

2014 年 9 月第 1 版 2014 年 9 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:17.25

字数:442 千字

定价:35.00 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

人类已经步入开发利用海洋资源的新时代。海洋油气资源的开发与利用、海上运输、海港与海防建设、海岸工厂、海水发电与海洋风力发电等均有大量的设备在海洋环境中运行。海洋油气设备主要包括海洋钻井平台、海底油气输送管线、油气储运设备、钻井和采油船舶等。海洋钻井平台根据其规模大小用钢量不同,浅海平台每座平台用钢量在 $(0.11\sim0.9)\times10^4\text{t}$ 不等;深海平台每座平台用钢量在 $(1.5\sim2.7)\times10^4\text{t}$ 不等;3000m 特大型深水平台用钢量约为 $2.9\times10^4\text{t}$ 。由此可见海洋油气设备用钢材量相当大。海洋油气勘探、钻井、采油及油气集输设备分布在海洋大气区、飞溅区、潮差区、海水浸泡及海泥区,各区域腐蚀影响因素复杂且有差别。海洋油气设备除海洋环境腐蚀介质的腐蚀外,还受油气伴生气、钻井液以及采出水的腐蚀。由于海洋环境恶劣,对海洋油气设备用钢在质量、产品性能方面提出了比陆地更高的要求。在 2020 年,我国将实现深水油气田开发工程技术由 300m 到 3000m 的跨越,深水设备对海洋工程用钢的性能提出了更高的要求。掌握海洋环境常用材料的腐蚀数据、腐蚀规律和防护技术,对海洋油气设备的合理选材与设计、腐蚀检测与监控、设备安全使用和降低成本等均起着重大作用。因此,与海洋石油设备相关的机械工程和石油工程的师生急需普及海洋腐蚀与防护相关的技术知识,本书是在此背景下编写而成的。

本书突出腐蚀与防护在海洋油气设备中的应用,针对机械工程和石油工程学生材料与腐蚀知识的不足,强化防腐蚀结构设计、材料以及腐蚀基本知识的内容。引入的许多海洋油气设备腐蚀与防护案例,理论联系实际,工程实用性强。

本书是在西南石油大学刘承杰编写的《海洋油气设备腐蚀与防护》课程讲义基础上集体创作而成,增加了第六章第五节、第八章第五节。

本书由刘承杰担任主编,西安石油大学肖曾利、东北石油大学纪大伟担任副主编。具体编写分工为:刘承杰编写第一章和第六章第一节至第四节,纪大伟编写第二章、第八章第五节和第十章第一节至第四节,肖曾利编写第三章、第四章第一节至第四节和第七章,长江大学田磊编写第五章,重庆科技学院赵学芬编写第八章第一节至第四节,兰州城市学院刘善春编写第九章,川庆钻探安全环保质量监督检测研究院刘辉编写第四章第五节,西南石油大学程小伟编写第六章第五节,西南石油大学谭军编写第十章第六节,西南石油大学刘鹏和李坤汶参与了绘图及部分校稿工作,刘承杰对全书进行了统稿。

《海洋油气设备腐蚀与防护》讲义分别经西南石油大学庄稼教授和陈良浩教授审阅,全书完成后,由庄稼教授再次审定。他们为本书提出了许多宝贵的修改意见。在编写工作中曾得到中国海洋石油总公司深圳分公司的一些专家、工程技术人员及所在单位领导和西南石油大学有关领导的热情协助和支持,也得到四川省高等教育“质量工程”项目的资助,在此,表示衷心感谢。

由于编者水平有限,缺点和错误在所难免,对书中疏漏和错误之处,殷切期望读者批评指正。

2014年6月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 腐蚀概述	1
第二节 人类在防腐蚀中所起的作用	3
第三节 金属腐蚀速度评定	5
第四节 海洋油气设备腐蚀防护的内容及任务	9
复习思考题	10
第二章 腐蚀电化学原理	11
第一节 腐蚀基本概念	11
第二节 腐蚀热力学	25
第三节 腐蚀动力学	32
第四节 金属电化学保护原理	41
复习思考题	48
第三章 油气设备海洋腐蚀环境	50
第一节 海洋大气区的腐蚀	50
第二节 海洋浪花飞溅及潮汐区的腐蚀	58
第三节 海水全浸区及海泥区的腐蚀	60
第四节 海洋油气设备的腐蚀	72
复习思考题	74
第四章 海洋环境的腐蚀失效特征	75
第一节 海洋环境电化学腐蚀形态	75
第二节 海洋环境差异电池腐蚀形态	78
第三节 海洋环境化学与力学协同腐蚀形态	81
第四节 海洋环境断裂	85
第五节 海洋油气设备腐蚀失效案例	90
复习思考题	94
第五章 缓蚀剂	95
第一节 缓蚀剂的分类及作用机理	95
第二节 缓蚀作用的影响因素	99
第三节 缓蚀剂性能检测与监测	100
第四节 缓蚀剂的应用	106

复习思考题	115
第六章 海洋油气设备腐蚀选材控制	117
第一节 钢在海洋环境中的腐蚀	117
第二节 铝及铝合金在海洋环境中的腐蚀	127
第三节 铜及铜合金在海洋环境中的腐蚀	131
第四节 耐蚀合金的合金化原理及选择	135
第五节 非金属的腐蚀	142
复习思考题	148
第七章 金属材料表面保护层	150
第一节 金属防腐覆盖层	150
第二节 非金属防腐覆盖层	157
第三节 海洋防腐涂料与涂装	162
第四节 海洋油气设备涂料与涂装案例	168
复习思考题	176
第八章 电化学保护	177
第一节 阴极保护	177
第二节 阳极保护	194
第三节 海洋油气设备阴极保护系统设计	197
第四节 海洋油气设备电化学保护的实施	208
第五节 牺牲阳极的安装布置及优化设计	213
复习思考题	219
第九章 海洋油气设备防腐蚀设计	221
第一节 制定海洋油气设备防腐计划	221
第二节 海洋油气设备腐蚀控制措施	223
第三节 海洋油气设备腐蚀维护	226
第四节 海洋油气设备防腐结构设计	227
复习思考题	238
第十章 海洋腐蚀研究方法	240
第一节 海洋腐蚀数值模拟和寿命预测	240
第二节 腐蚀风险管理	245
第三节 海洋腐蚀检测与监控	248
第四节 腐蚀测量技术	253
第五节 海洋腐蚀实验	260
复习思考题	266
参考文献	268

第一章 绪 论

第一节 腐 蚀 概 述

一、腐蚀的定义

人们最早是从铁和铜的腐蚀产物感性地认识到腐蚀的存在。自从发现棕黄色的“铁锈” $[\text{FeO}(\text{OH})$ 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 及“铜绿” $[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 后,人们分别认识了铁与铜的腐蚀。由腐蚀形成的物质被称为腐蚀产物。铁锈主要是由含水氧化铁构成的可见腐蚀产物;而铜绿是铜和铜合金在腐蚀环境中生成的绿色锈层。腐蚀是金属与环境间的物理化学相互作用,其结果使金属的性能发生变化,并常可导致金属、环境或由它们作为组成部分的技术体系的功能受到损伤。腐蚀体系是由一种或多种金属和影响腐蚀的环境要素所组成的体系。腐蚀体系的任何部分因腐蚀而引起的变化被称为腐蚀效应。导致技术体系的功能完全丧失的腐蚀损伤被称为腐蚀损伤。腐蚀环境是含有一种或多种腐蚀介质的环境,它包含介质或能量。腐蚀介质是与给定金属接触并引起腐蚀的物质。例如,海洋大气、海水、石油以及天然气都属于腐蚀介质的范畴。

其他金属同样伴随腐蚀过程,金属和合金的腐蚀除化学或电化学作用引起的破坏外,有时还同时伴有机械、物理或生物作用。例如,应力腐蚀破裂就是应力和腐蚀共同作用的结果。单纯物理作用的破坏,如合金在液态金属中的物理溶解,也属于腐蚀范畴,但这类破坏实例不多。单纯的机械破坏,如金属被切削和研磨,不属于腐蚀范畴。

非金属材料如塑料、混凝土和陶瓷也会出现腐蚀现象。例如,紫外线导致聚合物的老化,热能导致材料分解的破坏等都是材料受能量的化学作用而破坏的现象。材料物理作用而破坏的现象是其他的失效,而不是腐蚀。非金属的破坏一般是由于化学或物理作用引起,如氧化、溶解和溶胀等。

腐蚀不完全是有害的,如利用腐蚀进行电化学加工、制备硬件的印刷线路、制备奥氏体不锈钢的粉末等。

二、腐蚀的危害

1. 腐蚀造成金属材料的消耗和国民经济的巨大损失

腐蚀的经济损失分为直接经济损失和间接经济损失。直接经济损失是指更换被腐蚀的结构、设备、零部件以及更换工作所需劳动力在内所花的费用。直接经济损失同时还包括防止零件生锈重新刷漆以及阴极保护系统基本投资及使用维护的费用。

经济因素是腐蚀研究一个非常重要的原因。据统计,工业发达国家每年由于金属腐蚀的直接损失约占全年国民经济总产值的 $2\% \sim 4\%$ 。澳大利亚、英国、日本以及其他国家也已实施研究腐蚀成本的工作,腐蚀成本大约占国民生产总值的 $3\% \sim 4\%$ 。据国外统计金

属腐蚀的年损失远远超过水灾、火灾、风灾和地震(平均值)损失的总和,这还不包括由于停工减产和火灾爆炸等造成的间接损失。中国金属构筑物在一般环境下的防蚀费用约占整体成本的2%~4%,而在海洋环境中则占10%~30%。每年因腐蚀造成的直接经济损失约占国民生产总值的2%~4%。因腐蚀消耗的钢材大约为年产量的1/3,其中占总产量的1/10是不可回收利用的。另外,非金属腐蚀损失还没有详细调查,由于混凝土、木材、塑料等用量庞大,腐蚀损失也是惊人的。材料腐蚀遍及所有的经济和生活领域,由于腐蚀主要是材料与化学介质发生化学反应而引起的,所以,对于大量使用和生产强腐蚀性化学产品的化学工业等,其危害性更大。

间接损失包括停产损失、产品损失、效率损失、产品污染以及超安全标准的设计等。间接损失很难合理地估计总损失,而且腐蚀造成严重后果时,政府都给予了相当一部分补贴。飞机、火车或汽车因关键零部件腐蚀、不可预知的失效或化工设备因腐蚀爆炸等造成失去生命或健康,其间接损失仍是很难评估的,并且超出了用金钱衡量的范围。计算间接损失一般是在直接损失上增加几十亿美元。

2. 腐蚀造成严重的环境污染

海洋油气设备的腐蚀事故,如海洋输油管道穿孔泄漏,造成重大环境污染。油气储罐爆炸,造成人员伤亡。油气设备跑、冒、滴和漏,破坏生产环境。有毒气体如硫化氢和氰化氢等的泄漏,则更危及工作人员和附近居民的生命安全。

3. 腐蚀造成重大事故

腐蚀不仅造成经济上的损失,也经常对安全构成威胁。在诸多油气设施中尤以油气管线腐蚀事故最为触目惊心。1995年4月24日中朝输油管线丹东某段发生爆裂漏油事故,导致全线停输3天3夜。

由于腐蚀疲劳断裂前无任何征兆,具有突发性,因此它是最危险的腐蚀形态。1980年3月,在北海埃科菲斯油田上作业的“亚历山大·基定德”号钻井平台,在8级大风掀起高6~8m海浪的反复冲击下,5根巨大桩腿中的D号桩腿因6根主撑管先后断裂而发生剪切断裂,万余吨重的平台在25分钟内倾倒,造成123人遇难,成为近海石油钻探史上罕见的灾难。挪威事故调查委员会检查报告表明,D号桩腿上的D-6主撑管首先断裂。这里曾经开过一个直径325mm的孔,并焊上一个法兰,准备安装平台定位声呐装置,实际上后来并未安装,开裂就是从这个法兰角上的6mm焊缝开始的。裂纹在波浪与载荷的反复作用下不断扩展,最终导致平台沉没。海上平台管节点破坏的主要形式为疲劳破坏和脆性断裂。脆断的起始往往与疲劳裂纹的萌生和扩展密切相关。1992年4月墨西哥瓜达拉哈拉一下水道因腐蚀损伤而爆炸,死亡超过200人,除此之外,一系列的爆炸破坏使1600个建筑物受损,1500人受伤,损害成本预计达7500万美元。美国阿罗哈航空公司经营19年的波音737客机在1988年4月28日结构失效,这无论是在公共事件领域还是在航空史上都是有史以来的一次重大事故,这架飞机在24000ft的上空展翅高飞时靠近飞机前面的主要的上层机身脱落,不可思议的是这位飞行员还是设法将飞机降落在夏威夷的毛伊岛上。对飞机残骸检测发现在机身表面搭接接头铆钉孔内发现大量疲劳裂纹,裂纹围绕面板搭接接头表面并沿机身纵向发展导致断裂。

4. 腐蚀阻碍新技术、尖端科学和国防科技的发展

腐蚀是阻碍新技术发展的重要因素。在一项新技术、新工艺和新产品的实现过程

中,往往会遇到腐蚀问题,只有解决了这些棘手的腐蚀问题,新技术、新工艺和新产品才得以发展。工业史上有许多例子:如铅室法硫酸工业在找到了耐稀硫酸的铅材之后才得以发展;发明了不锈钢以后,生产硝酸和应用硝酸的工业才蓬勃兴起;又如原子能工业、航空航天工业、火箭工业、化工生产的强化和国防工业高新武器的研制等都不断地提出腐蚀与防护的新课题。

5. 腐蚀促进自然资源的不断耗损

由于人们无节制地开采和使用原材料,地球上的有限资源日益枯竭。与此同时,全世界每 90s 就有 1t 钢腐蚀成铁锈,而炼制 1t 钢所需能源则可供一个家庭用 3 个月,由此可见,腐蚀实际上是对自然资源的极大浪费。地球只有薄薄的一层外壳储藏着可用的矿藏,而金属矿的储量又十分有限。人类从矿石中提炼出金属,腐蚀又使金属变为无用的、不能回收的和散碎的氧化物等加速了自然资源的耗损。从延缓自然资源耗竭的观点看,防腐蚀的工作也是十分重要。

三、腐蚀的分类

腐蚀依据环境介质可分为自然环境腐蚀和工业环境腐蚀。两者还可以根据具体介质特性再细分,比如自然环境腐蚀可分为大气腐蚀、土壤腐蚀和海水腐蚀三种。

依据腐蚀材料的类型可分为金属腐蚀和非金属材料腐蚀。

根据腐蚀形态可分为均匀(全面)腐蚀和局部腐蚀两类。局部腐蚀还可分为若干小类。例如,孔蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳、氢腐蚀破裂、成分选择性腐蚀、磨损腐蚀和脱层腐蚀等。一般局部腐蚀比全面腐蚀的危害要严重得多,有一些局部腐蚀往往是突发的和导致灾难的,如设备和管道穿孔破裂造成可燃可爆或有毒流体泄漏而引起火灾、爆炸和污染环境等事故。根据一些资料统计,化工设备的局部腐蚀约占 70%。均匀腐蚀虽然危险性小,但大量金属都暴露在产生均匀腐蚀的气体 and 水中,所以经济损失也非常惊人。

根据腐蚀的作用原理可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。在化学和电化学腐蚀中,根据介质的不同可分为气体腐蚀、非电解液中腐蚀、大气腐蚀、土壤腐蚀和电解液中腐蚀。前两者属于化学腐蚀;后三者属于电化学腐蚀。在不同介质中,还会有其他因素影响到腐蚀的发生,在外部电流、应力和生物作用等因素影响下形成的腐蚀类型有外部电流腐蚀、接触腐蚀、应力腐蚀、摩擦腐蚀和生物腐蚀。

依据腐蚀的形态可以划分为普遍腐蚀、局部腐蚀和应力腐蚀开裂(断裂)。

第二节 人类在防腐蚀中所起的作用

一、人为因素的影响

如果在有效设计的同时综合考虑寿命监测、环境控制以及人为因素的影响,则往往能使腐蚀破坏的影响降至最低。

当工程系统按照规范运行时,就建立了一种人为因素(p)、材料因素(m)和环境因素(e)三者之间复杂多变的交互关系。把这种概念转化为一棵故障树就形成了如图 1-1 所示的简单

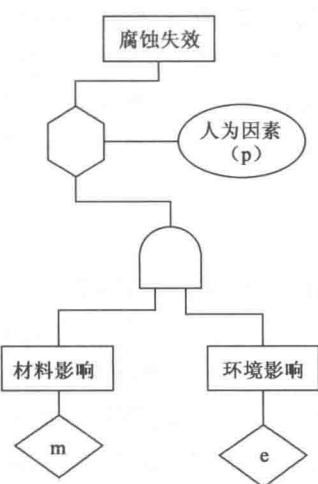


图 1-1 腐蚀失效的基本故障树

树形图。故障树用图表示部件级失效和系统级不希望有的事件间的关系。故障树描述了部件级失效如何通过系统发展并引起系统级失效。部件级失效被称为故障树的终端事件和初级事件或基础事件。系统级不希望发生的事件被称作故障树的顶级事件。对这些符号做简要描述：

(1)故障事件(□)。系统级故障或不希望有的事件如图 1-1 中的腐蚀失效。

(2)条件事件(○)。用于逻辑门的特定的条件或限制(大部分与禁止门一起使用)。

(3)基础事件(○)。具有引发故障能力的可以被检测出的最小事件。

(4)待发展的事件(◇)。在故障树中可检测出的最低水平的失效,但是它可以进一步扩大。

(5)转移(△)。传递函数被用于表示故障树的两个或多个部分之间的联系。

(6)与门(□)。仅当存在所有输入才会产生输出(增加输入的概率,减少产出的概率)。

(7)或门(△)。仅当发生一个或多个输入事件,输出才是真的(增加输入的概率,增加产出的概率)。

(8)禁止门(⊖)。一个输入是较低故障事件,而另一个输入是条件限制器或加速器[随着减小(<1)或增加因子(>1)而直接起作用]。

图 1-1 中作为后果—树形图顶端——腐蚀失效是上述三方面因素综合作用的结果。在这种表示中可通过逻辑布尔运算来评价顶端事件发生的概率：

$$P_{sf} = P_m P_e F_p \quad (1-1)$$

式中 P_m ——材料导致失效概率；

P_e ——环境导致失效概率；

F_p ——人对系统整个生命周期的影响指标,当 $F_p < 1$ 时称为抑制因子,当 $F_p > 1$ 时称为激化因子。

腐蚀是一个无需人为干涉即可发生的自发过程,因而有理由在该腐蚀树中将人为因素考虑为禁止门或条件事件。当 P_m 值很高而 P_e 值很低时,失效过程可以看做是纯粹的机械失效。设计合理的工程系统(P_e 近似为 0)其可靠性很高。最成功的系统往往是那些环境因素的影响很小并在整个服役过程中始终如此的系统。若 P_e 成为影响 P_{sf} 增长的重要原因,腐蚀失效的发生率一般也会提高。

仅仅通过合理设计来降低 P_{sf} 值在实践中是难以实现的,这是因为在系统的整个服役寿命期内, P_m 、 P_e 及 F_p 的变数太多,具有不确定性。影响工程系统运作及寿命的采购者、设计者、制造者、安装人员、维修保养人员以及用户等六种人为因素,他们的影响可能是积极的,也可能使系统过早失效。

然而,由于人为决定具有高度可变性,使得人为因素对腐蚀失效的影响也很难预计。许多设计良好的工程系统之所以能够按照规范运行,很大程度上是因为对人与这些系统的相互关系进行了严格的控制管理。对美国大型化工厂腐蚀失效责任调查结果表明新设计、新材料选取和新工艺因缺乏经验占 36%;缺乏或错误的技术规范占 16%;计划或协调不当占 14%;人

为错误占 12%；检测验收失误占 10%；无法预料的占 8%；其他原因占 4%。

二、腐蚀工作者的贡献

人们与腐蚀失效这一隐蔽威胁的斗争已经持续了很长时间,并取得了一些成果,表 1-1 列举了与认识腐蚀和控制腐蚀有关的新发现的一些里程碑式的历史事件。尽管这一领域未来的成功仍与材料的发展及其性能提高有关,但可以预计的是,腐蚀防护方面的主要进展将依赖于更好的信息处理技术的发展以及支持腐蚀控制程序的更有效的监控工具开发与应用。

表 1-1 与认识腐蚀和控制腐蚀有关的里程碑事件

年份	里程碑事件	年份	里程碑事件
1675	在机械上最初发现腐蚀现象及腐蚀性	1913	钨的高温氧化动力学研究
1763	双金属腐蚀	1916	充气差异电池电流
1788	铁腐蚀时电解液呈碱性	1920—1923	黄铜的季裂=铜的晶间腐蚀
1791	铜—铁加伐尼电偶腐蚀	1923	高温氧化物的形成
1819	对腐蚀电化学本质的深入理解	1924	接触腐蚀
1824	锌或铁对铜提供阴极保护	1930—1931	“内腐蚀”的次生氧化
1830	腐蚀微观形貌(Zn)	1931—1939	腐蚀电化学性能的量化
1834—1840	化学作用与产生电流之间的关系	1938	阳极和阴极腐蚀抑制剂
1836	铁的钝化	1938	E—pH 热力学图
1904	氢过电压与电流的函数关系	1945	用恒电位仪研究铁在硫酸中腐蚀奠基阳极保护
1905	铁的腐蚀,碳酸或其他酸不是最重要的	1950	点状腐蚀的自催化机理
1907	氧起到了阴极促进剂的作用	1956	测定动力学参数的 Tafel 外推法
1908—1910	在不同介质中的腐蚀速度汇编	1968	腐蚀电化学噪声信号图像
1910	出现防锈涂料	1970	用交流阻抗谱研究电化学腐蚀过程

正由于腐蚀问题已严重影响科学技术和生产的发展,为了研究腐蚀产生的原因和过程以防止与控制腐蚀,金属腐蚀在 20 世纪初发展成为一门独立的学科,同时也出现了一大批著名的现代腐蚀科学家。特别是英国科学家和现代腐蚀科学的奠基人英国剑桥大学的伊文思及其同事们对腐蚀科学的发展作出了卓越贡献。他们提出了金属腐蚀过程的电化学基本规律,发表了“金属的腐蚀与氧化”等许多经典著作。前苏联科学家弗鲁姆金及阿基莫夫分别从金属溶解的电化学历程与金属组织结构和腐蚀的关系方面提出许多新的见解,进一步发展充实腐蚀科学的基本理论。后来,比利时科学家波拜,美国科学家尤立格、方坦纳,德国科学家瓦格纳尔和英国科学家霍尔,前苏联科学家柯罗对尔金和托马晓夫等现代腐蚀科学家都为腐蚀科学作出了卓越的贡献。

第三节 金属腐蚀速度评定

金属遭到腐蚀后,其重量、厚度、机械性能、组织结构及电极过程等都会发生变化。这些物理和化学性能的变化率可用来表示金属腐蚀的程度。通常利用其不同破坏形式的变化率表示

金属腐蚀的速度。

一、均匀腐蚀速度及评定方法

腐蚀速度是指单位时间内金属的腐蚀效应。在均匀腐蚀条件下,采用重量指标、深度指标、容量指标和电阻变化率等表示均匀腐蚀速度,如表 1-2 所示。

表 1-2 金属腐蚀速度计算公式

指标	定 义	计 算 公 式	变 量 含 义
重量	单位金属表面积单位时间内重量变化的数值,以 $g/(m^2 \cdot h)$ 表示	增重速度: $V^+ = \frac{W_1 - W_2}{S \times t}$ 失重速度: $V^- = \frac{W_0 - W_2 + W_3}{S \times t}$	V^+ ——增重腐蚀率, $g/(m^2 \cdot h)$; V^- ——失重腐蚀率, $g/(m^2 \cdot h)$; S ——试样表面积, m^2 ; t ——试验周期, h ; W_0 ——试样原始重量, g ; W_1, W_2 ——试验后含、不含腐蚀产物的重量, g ; W_3 ——清除腐蚀产物时同样尺寸同种材料空白试样的校正失重, g
深度	单位时间内金属厚度的减少数值,以 mm/a 表示	$V_L = \frac{V^- \times 24 \times 365 \times 10}{100^2 \times \rho} = 8.76 \frac{V^-}{\rho}$	V_L ——年腐蚀率, mm/a ; V^- ——失重腐蚀率, $g/(m^2 \cdot h)$; ρ ——金属材料的密度, g/cm^3
气体容量	通过测量一定时间内析出的氢气体积或消耗的氧气体积来计算金属的腐蚀速度	$V_{\text{容}} = \frac{V_0}{S \times t}$	$V_{\text{容}}$ ——氢气容积表示的腐蚀速度, $cm^2/(cm^2 \cdot h)$; V_0 —— $0^\circ C$, $760mm$ 汞柱时氢气的体积, cm^3 ; S ——试样面积, cm^2 ; t ——腐蚀时间, h
电流密度	通过测量阳极溶解电流密度求出金属的腐蚀量	阳极每溶解 $1g$ 当量金属,通过的电量为 $1F$,即 $96500C$ 。若电流强度为 I ,通过时间为 t ,则通过的电量为 It ,阳极所溶解的金属量: $\Delta m = \frac{Q}{F} \times \frac{A_w}{n} = \frac{I \times t}{F} \times N$	Δm ——阳极溶解金属, g ; A_w ——金属原子质量; n ——价数,由腐蚀反应释放的电子个数; F ——法拉第常数,即 $F = 96500A \cdot s/mol$ 电子,或 $26.81A \cdot h/mol$; Q ——电量, $Q = It$,即电量=电流强度 $\times$ 时间, $A \cdot s$; N ——金属原量, $N = A/n, g/mol$

在表 1-2 中,如果金属是铁(Fe),则 $n=2, A_w=55.85g, \rho=7.8g/cm^3$ 。

腐蚀重量指标表示腐蚀速度的单位有 $g/(m^2 \cdot h)$ 、 $mg/(dm^2 \cdot d)$ (英文缩写 mdd)、 $g/(dm^2 \cdot d)$ 、 $g/(cm^2 \cdot h)$ 。重量法计算得到的腐蚀速度只是一定时间内的平均腐蚀速度,不适用于测定瞬时腐蚀速度。

腐蚀深度指标表示腐蚀速度的单位有 mm/a 、 in/a (ipy)、密尔/年(mpy)。根据金属的密度 $\rho(g/cm^3)$,由以重量变化表示的腐蚀速度可以换算成年浸湿深度:

$$mm/a \times 2.74 \times \rho(g/cm^3) = gmd \tag{1-2}$$

$$gmd \times 0.365/\rho(g/cm^3) = mm/a \tag{1-3}$$

其他单位换算公式具体见表 1-3。

表 1-3 平均腐蚀速度的表示方法

原始单位	简略号	得到单位(mm/a)	原始单位	简略号	得到单位(mm/a)
g/(m ² ·h)	gmh	×8.76/ρ	mg/(dm ² ·d)	mdd	×0.0365/ρ
mg/(m ² ·d)	mmd	×0.000365/ρ	g/(dm ² ·d)	gdd	×36.5/ρ
g/(cm ² ·h)		×87600/ρ			

对于均匀腐蚀来说,整个金属表面积 S 可看成阳极面积,故腐蚀电流密度 i_{corr} 为 I/S 。因为腐蚀速度是指金属单位时间内单位面积上的损失的质量,若以 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 表示,根据表 1-2 可以求出腐蚀速度 V^- 与腐蚀电流密度 i_{corr} 间的关系:

$$V^- = \frac{\Delta m}{S \times t} = \frac{I \times A_w \times 3600}{S \times n \times F} = \frac{A_w}{n \times F} \times i_{\text{corr}} = \frac{N}{F} \times i_{\text{corr}} \tag{1-4}$$

式中 V^- ——失重腐蚀率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;
 S ——试样面积, cm^2 ;
 t ——腐蚀时间, h 。

假如已知被腐蚀金属的密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$, 则可以获得年腐蚀率 $V_L(\text{mm}/\text{a})$ 与腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 之间的关系:

$$V_L = 3.28 \times \frac{N}{\rho} \times i_{\text{corr}} \tag{1-5}$$

可见,腐蚀速度与腐蚀电流密度成正比,因此可用腐蚀电流密度 i_{corr} 表示金属的电化学腐蚀速度。可使用通用的换算表(表 1-4)或合金专用换算表对腐蚀电流其他单位与质量损失与腐蚀速度进行换算。

表 1-4 所有金属(钢)的电流、质量损失和侵蚀速度之间的换算关系

原始单位 \ 得到单位	所有金属				钢			
	mA/cm ²	mm/a	mpy	gmd	mA/cm ²	mm/a	mpy	gmd
mA/cm ²	1	3.28N/ρ	129N/ρ	8.95N	1	11.6	456	249
mm/a ¹	0.306ρ/N	1	39.4	2.74ρ	0.0863	1	39.4	21.6
mpy	0.00777ρ/N	0.0254	1	0.0694ρ	0.00219	0.0254	1	0.547
gmd	0.112/N	0.365/ρ	14.4/ρ	1	0.00401	0.0463	1.83	1

注:每年腐蚀英寸(ipy)×696×相对密度,得到每天每平方厘米上的失重毫克数(mdd)。mdd×0.00144/每年腐蚀英寸(ipy),得到 ipy。

电流密度和 1gmd 腐蚀速度的当量关系为:

$$1\text{gmd} \approx 1.117n/A_w \tag{1-6}$$

式中 n ——腐蚀反应式中的电子数;
 A_w ——腐蚀金属的克原子量。

如果金属在腐蚀过程中会析出氢气或者消耗氧气,那么就可以通过测量一定时间内析出的氢气量或消耗的氧气量来计算金属的腐蚀速度,这种测量气体的方法称为气体容量法。

气体容量法的灵敏度比失重法高得多,但不必像失重法那样需清除腐蚀产物,在试样的腐蚀过程中,可以测定其瞬时腐蚀速度,从而可以在一个试样上测得腐蚀量与时间的连续关系曲线。它的测定装置简单可靠,量气测定法也很方便,使用气体容量法来测定金属腐蚀速度时,

必须注意只有在腐蚀过程中伴随的析氢量或耗氧量与金属溶解量成摩尔量关系或呈比例时，才可用容量法来测定金属腐蚀速度，否则不能应用。

气体容量法的测定装置比较简单，测定方法也很方便，而且准确性较好，灵敏度较大。

必须指出金属腐蚀速度一般随时间而变化，如碳钢的海水腐蚀，由于在表面形成腐蚀产物后对金属起保护作用，其腐蚀速度随时间延长有一些降低，当评价碳钢在海水中的使用期限时，要注意这一点。在腐蚀评价试验时，应该确定腐蚀速度与时间的关系，尽可能考虑获得稳定的腐蚀速度值来选择进行试验的总时间。

腐蚀性是指给定的腐蚀体系内，环境引起金属腐蚀的能力。耐蚀性是指在给定的腐蚀体系中金属保持服役能力的能力。腐蚀体系履行其遭受腐蚀而不受损伤的特定功能的能力被称为服役能力。在给定的腐蚀体系中定性和(或)定量表示预期的腐蚀效应称为腐蚀倾向。腐蚀体系能满足服役能力要求的时间为腐蚀服役寿命。金属及合金的均匀腐蚀的耐蚀性各国按照表 1-5 中列出的标准评定，我国分 4 级，美国按照表中的 6 级标准评定，俄罗斯按照表中的 10 级标准评定，日本按照表中的 3 级标准评定。

表 1-5 各国金属耐蚀性等级通用标准

国别	耐蚀性	腐蚀速度, mm/a	耐蚀性分类	耐蚀性	腐蚀速度, mm/a	耐蚀性分类
中国	1	<0.05	优良	3	0.5~1.5	可用, 腐蚀较重
	2	0.05~0.5	良好	4	>1.5	不适用, 腐蚀严重
美国	1	<0.02	较好	4	0.5~1.0	中等
	2	0.02~0.1	较好	5	1.0~5.0	差
	3	0.1~0.5	好	6	>5.0	不适用
俄罗斯	1	<0.001	I 完全腐蚀	6	0.1~0.5	IV 尚耐蚀
	2	0.001~0.005	II 很耐蚀	7	0.5~1.0	
	3	0.005~0.01		8	1.0~5.0	V 稍耐蚀
	4	0.01~0.05	III 耐蚀	9	5.0~10.0	
	5	0.05~0.1		10	>10.0	VI 不耐蚀
日本	1	<0.1	严格要求耐蚀性	3	>1.0	耐蚀性差, 实用价值低
	2	0.1~1.0	不严格要求耐蚀性			

二、局部腐蚀速度及评定方法

金属局部腐蚀破坏形式比较多，而且金属局部反映在金属物理性质和机械性能方面的变化也各不相同，其腐蚀速度很难完全定量表示出来。金属局部腐蚀引起有效截面积减小、应力集中和内部结构的破坏，导致金属机械性能的下降，因此可进行拉伸、弯曲和扭转等力学性能试验，以确定金属腐蚀的强度和延伸率等机械性能的变化。同时金属腐蚀前后其电阻也会发生变化，因此也可用电阻变化率来表示，其计算通式为：

$$K = \frac{x_0 - x_1}{x_0} \times 100\%$$
 (1-7)

式中 K——金属机械性能(如强度和延伸率等)变化率或电阻变化率；

x_0 ——腐蚀前金属机械性能指标或电阻；

x_1 ——腐蚀后金属机械性能指标或电阻。

点蚀一般用腐蚀深度来评定。腐蚀深度是指受腐蚀的金属表面某一点与其原始表面间的垂直距离。可用金属穿透法和统计法评定点蚀,具体参考《金属和合金的腐蚀点蚀评定方法》GB/T 18590—2001 的国家标准。金属穿透法根据蚀坑的最大深度或十个最深蚀坑的平均深度或两者兼用来测量最深的蚀坑以描述金属穿透。

如图 1-2 所示,金属穿透也可以用点蚀系数来表示。点蚀系数是最深腐蚀点的深度与由重量损失计算而得的“平均腐蚀深度”之比,即:

$$\text{点蚀系数} = \frac{p}{d} \quad (1-8)$$

式中 p ——最深腐蚀点深度;

d ——平均腐蚀深度。

点蚀系数为 1 表示均匀腐蚀。该值越大,腐蚀深度越大。点蚀系数不适用于点蚀或均匀腐蚀很小的情况,因为当分子或分母中任意一个趋近于零时,可能会得到零值或不确定值。

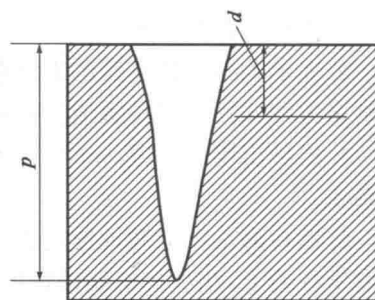


图 1-2 点蚀系数草图

第四节 海洋油气设备腐蚀防护的内容及任务

一、油气设备海洋腐蚀环境分析

在海洋环境下,油气设备的腐蚀介质除海水外,还有海洋大气、海泥、钻井液、采出水以及含有 CO_2 和 H_2S 的油气腐蚀。本书全面阐述了海洋环境中金属腐蚀的影响因素。

二、海洋油气设备电化学腐蚀机理及规律研究

海洋油气设备主要是电化学腐蚀,因此电化学方法成为研究海洋腐蚀与防护的重要手段之一。海洋石油工程、舰船、采油平台导管架、海底管线阴极保护优化设计、海上平台导管架与管线腐蚀与污损综合治理等均是本方向的重点研究内容。

三、海洋油气设备防腐检测及维护技术

腐蚀的监控技术是使用和保护海洋油气设备的关键技术。腐蚀监测与监控采用的各种技术手段对海洋环境下材料的腐蚀状况及环境的腐蚀性进行跟踪;了解腐蚀状况,掌握腐蚀规律,并对材料的寿命作出预测,避免由腐蚀引起的破坏。海洋油气设备设计最好采用可按常规经济而方便地进行维修的结构。

四、海洋油气设备腐蚀防护技术

合理的结构设计和合理选用相对耐腐蚀的材料及其热处理方法是腐蚀防护的有效方法;根据防腐蚀设计的要求选择涂层、电化学保护方法以及它们的复合保护方法;对密闭空间、管道及容器选择恰当的缓蚀剂。海洋油气设备的防护涉及产品的整个生命周期,同时腐蚀防护与检测也涉及设备设计、制造、安装、调试及维护等多部门人员,是一项系统工程。

复习思考题

1. 应用什么观点说明金属腐蚀是十分普遍的现象？它有哪些危害？
2. 金属腐蚀分类的根据是什么？可分成几大类？
3. 表示均匀腐蚀速度的方法有哪些？它们之间有何联系？在这些腐蚀速度表达式中，哪些是量方程式？哪些是数值方程式？有何不同？
4. 推导出腐蚀速度 mm/a 与 $\text{mdd}[\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})]$ 、 mm/y 与 $\text{gmd}[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})]$ 间的一般关系式。
5. 镁在海水中的腐蚀速度为 1.45gmd ，则镁在海水中的年腐蚀率是多少？如果这个腐蚀率发生在铅上，相应铅的腐蚀速度是多少(mm/a)？
6. 已知铁在介质中的腐蚀电流密度为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，求其腐蚀速度 V^- 和 V_L ，试问铁在该介质中是否腐蚀？