

# 油套管及封隔器用钢在封隔液环境下的电偶腐蚀行为研究

化工过程机械专业

研究生 赵华莱 指导教师 闫康平

本文以酸性油气井典型油套管及封隔器材料为实验材料，采用电化学实验方法和浸泡实验法，研究了 Inconel 718-VM80SS 电偶对和 N08028-BG95SS 电偶对在封隔液环境中的电偶腐蚀行为，对两种实验方法所得数据进行了比较，探讨了电偶电位、阴阳极面积比以及阴阳极间距对电偶腐蚀效应的影响，拟为提高材料的使用寿命提供有益的参考数据。通过较为系统的实验研究和理论分析，得出如下主要结论：

根据理论分析及腐蚀产物EDS分析显示，该封隔液体系中金属的腐蚀为氧去极化腐蚀。Inconel 718-VM80SS电偶对中，VM80SS钢的自腐蚀电位比Inconel 718合金钢的相应值更负，当二者偶合后，VM80SS作为阳极腐蚀加剧，Inconel 718合金钢作为阴极受到保护而腐蚀减缓。N08028-BG95SS电偶对中，BG95SS钢的自腐蚀电位比N08028钢的更负，当二者偶合后，BG95SS作为阳极腐蚀加剧，N08028作为阴极受到保护而腐蚀减缓。

通过浸泡实验得到的电偶腐蚀效应是通过电化学实验得到的相应值的1~10倍，且该倍数随着阳极金属面积的相对增加呈上升趋势，根据理论分析及前人的研究分析，这可能是由于两组电偶对中作为阳极的VM80SS和BG95SS试样表面存在微电池，不仅存在金属阳极溶解过程，同时阴极过程也以很大的速度进行，以致阳极金属的阳极溶解电流大于电化学方法测得的电偶电流。

两组电偶对偶接后阳极金属的电偶腐蚀效应均随阴阳极面积比的增大而增

大。阴阳极面积比对两种不同偶对电偶腐蚀的影响呈现出相同的规律，即随着阴阳极面积比的增大，电偶电位基本呈对数增长，电偶电流密度基本呈线性增长。

Inconel 718—VM80SS 电偶对中，作为阴极材料的 Inconel 718 合金钢和作为阳极材料的 VM80SS 钢的自腐蚀电位只相差约 60mV，N08028 合金钢—BG95SS 钢电偶对的自腐蚀电位只相差约 50mV，且在阴阳极面积比小于 3:1 时偶合后的电偶电流密度及腐蚀速率都很小（阴阳极面积比为 3:1 时，作为阳极金属的 VM80SS 和 BG95SS 腐蚀速率分别为 0.033mm/y 和 0.028mm/y），因此在该体系中电偶腐蚀趋势并不严重。但根据电偶电流密度随阴阳极面积比呈线性增长的规律，实际工程应用中应注意避免大阴极小阳极的不利面积比。

根据本实验研究结果，参考航天航海等领域的研究成果，结合石油天然气自身的特点，油气井工程中的电偶腐蚀控制可以考虑采用合理的设计与选材、对材料进行表面处理、对易发生电偶腐蚀的部位进行绝缘与密封以及加入合适的缓蚀剂等措施。

**关键词：**电偶腐蚀，油管，套管，封隔器，封隔液

# Galvanic corrosion research of production tubing, production casing and packer materials in packer fluid

Department of Chemical Process Machinery

Postgraduate Zhaohualai      Supervisor Yan Kangping

In this paper, the materials of typical production tubing, production casing and packer in sour oil and gas wells were taken as the experimental materials, then the galvanic corrosion behaviors of Inconel 718-VM80SS couple and N08028-BG95SS couple in packer fluid system were investigated by electrochemical method and immersion experiment method. The Data gained by these two methods were compared and discussed. On the other hand, the effect of galvanic potential, cathode/anode area ratio and the distance between coupled steels on the galvanic corrosion behaviors of these two couples were researched. It was consulted as reference for improving life of these steels. Through series of tests and analysis, the conclusions is reached as follows:

It was oxygen depolarization corrosion of these steels in the packer fluid system according to the theoretical analysis and corrosion products' EDS analysis. Corrosion potential of VM80SS was lower than that of Inconel 718 and BG95SS was lower than that of N08028 in packer fluid. In Inconel 718-VM80SS couple, VM80SS acted as the anode and the corrosion rate increased, Inconel 718 acted as the cathode to be protected, and in N08028-BG95SS couple, BG95SS acted as the anode and the corrosion rate increased, N08028 acted as cathode to be protected.

The dissolution current of VM80SS and BG95SS got by immersion experiment method was as 1-10 times as the galvanic current got by ZRA method, and the value

of the multiple increases as the area ratio. According to the theoretical analysis and previous reseaches, the cause of this phenomenon might be the existence of micro-batteries on the surface of the anode VM80SS and BG9SS, i.e. not only the anode dissolution was taking place, but also the cathode process was acting rapidly.

Galvanic effect of the two couples increases as the area ratio, and relationship between galvanic potential and cathode/anode area ratio accorded with the rule of logarithm, when galvanic current density and cathode/anode area ratio accorded with the rule of linearity.

The interval of galvanic potential from the cathode to the anode was only 60mV for Inconel 718-VM80SS couple and 50mV for N08028-BG95SS couple and galvanic current and corrosion rate were both tiny when cathode/anode area ratio was less than 3 (when cathode/anode area ratio equal to 3, corrosion rates of VM80SS and BG95SS were 0.033mmpy and 0.028mmpy respectively), so the galvanic corrosion trend was not serious in this system. But to avoid large cathode/anode area ratio was indispensable in practical project according to the linear rule of galvanic current density and cathode/anode area ratio.

Combined with the characteristics of oil and gas wells, galvanic corrosion can be inhibited from taking methods such as reasonable design, reasonable selection of materials, surface treatment, insulation and addition of corrosion inhibitors according to our research results and correlative research in the field of spaceflight and navigation.

**Key words:** galvanic corrosion, production tubing, production casing, packer, packer fluid

## 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

研究生：赵华莱

导 师：周红

2007年5月

# 1. 绪论

## 1.1 研究背景及意义

腐蚀与防护学科是20世纪30年代发展起来的一门综合性、交叉性学科，现在已成为一门独立的学科，越来越受到重视并不断地发展与完善。金属材料在周围环境介质的化学或电化学作用下发生性能下降、状态改变、直至损坏变质的现象称为金属的腐蚀。金属腐蚀后其使用性能显著降低，其危害不仅是金属本身的损失，更严重的是整个金属结构因此而破坏。据估计，全世界每年因腐蚀而报废的金属量相当于金属年产量的1/4~1/3。发达国家每年为解决腐蚀问题所花的费用占国民经济的2~4%，而且成逐年增加的趋势。如美国1986年的腐蚀损失和防腐费用计为1260亿美元；1995年美国腐蚀工程师国际协会（NACE international）透露<sup>[1]</sup>，目前美国每年的腐蚀经济损失已高达3000亿美元，平均每人每年腐蚀损失费超过1100美元。而我国因腐蚀直接造成的经济损失也非常巨大<sup>[2]</sup>，据近期的腐蚀调查表明，我国每年因腐蚀造成的经济损失高达5000亿元人民币，约占国民生产总值的4~5%。统计资料还表明，腐蚀造成的经济损失占国民生产总值的比例随石油化工等工业的发展呈上升趋势。

石油管道在油气开采和输送工程中占据着重要的位置。石油管用量大、费用高，失效损失巨大，提高其安全性和使用寿命对节约开支、降低成本、增产增效等有着重要的影响。石油管道包括油井管和油气输送管两大类，其服役条件主要为载荷和环境两方面，服役行为包括力学行为、环境行为以及两者的复合行为<sup>[3]</sup>。构件在特定的服役条件下发生变形、断裂和表面损伤等而失去原有功能的现象称为失效。作为石油管失效的三大主要形式之一，腐蚀在“石油管工程”<sup>[4]</sup>中占有十分重要的位置。石油管的失效统计分析表明，70%的失效和腐蚀有关。根据中国腐蚀协会、中国石油协会、中国化工协会发布的资料，在石油和石化行业，腐蚀造成的损失占行业总产值的6%。油气田的腐蚀事故常常造成重大经济损失，特别是石油天然气管道，几乎每年都会发生因管道而导致的灾难性事故和环境污染。例如，1988年英国阿尔法海洋平台因腐蚀破坏而发生爆炸，造成166人死亡，导致北海油田年减产12%；中原油田自1989年采用气

举采油，油井增产效果十分明显，但是随着含水量的逐年升高，腐蚀也逐渐加剧，截止目前已多次发现油管腐蚀穿孔和套管腐蚀泄露现象，影响了油田的正常生产，年直接经济损失高达上千万元。

随着石化工业的不断发展，我国石油天然气的深层次开发所面临的环境问题越来越复杂，其用材的腐蚀性问题越来越突出。为满足不同设计要求和不同受力部位的需要，在石化工业中对材料要求越来越高，应用材料的种类也越来越多。各种材料联合使用已经成为石化工业材料应用的一大新动向，特别是石油管道<sup>[5]</sup>、换热器<sup>[6]</sup>等结构。对于多种金属联合使用的构件，如果工况条件为腐蚀电解质溶液环境，那就满足了发生电偶腐蚀的三要素，必然会导致电偶腐蚀（Galvanic corrosion）的发生。由于电偶腐蚀的作用，将导致电位较正的金属腐蚀速度减缓，而对于电位较低的金属，其腐蚀速度将被加速的现象。另外，电偶腐蚀可诱导甚至加速应力腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、氢脆等其他腐蚀行为的发生。因此，电偶腐蚀的发生对石油工业生产安全性能是十分危险的，因为它带来很多威胁石油工业生产安全的潜在性因素。

如今国内外高酸性油气井不断出现和开发，低合金钢和高强度合金钢的联合应用越来越多。在酸性油气井井下生产管柱结构中，油管、套管及封隔器往往采用不同的低合金钢和高强度合金钢材料，在井下环境中很容易满足电偶腐蚀发生需要的三个条件：电解质溶液、两种拥有不同自腐蚀电位的金属且存在电接触、两种金属同时与电解质溶液有电接触。油管、套管及封隔器材质之间电化学性质的差异导致一旦其同时暴露于油套管之间环空内的完井封隔液介质中，且存在电接触时，必然引发电偶腐蚀。而在电偶对形成以后，电偶腐蚀将使得电位低的材料更容易失效，并且在电偶腐蚀诱导的其它腐蚀行为以及其它各种形态的腐蚀协同作用下，材料的使用寿命将大幅度降低，井下生产设备的安全性也大幅度降低。

随着我国开发腐蚀性油气田的进行，井下油套管的材料已从低合金油套管，发展到采用不锈钢的材料，形成了在油气生产井管柱结构中，油管、套管采用多种材料，酸性油气井中应用较为广泛的有 VM80SS 低合金钢、BG95SS 低合金钢以及 N08028 镍基合金钢等材料，高酸性气井中封隔器所用材料一般选用 Inconel 718 镍基合金钢，如果发生电偶腐蚀，油套管用材将会加速腐蚀，导致封隔器中封隔液泄露，从而引发一系列的其它腐蚀行为。这种腐蚀破坏带

来的结果轻则减低生产效率，重则导致人员伤亡，环境破坏。要保证油气井生产过程的安全，在过去一般研究油套管单独腐蚀的基础上，有必要对油管、套管用材与封隔器用材之间的电偶腐蚀行为进行研究。

目前，国内对于酸性油气井油管、套管用材与封隔器用材在封隔液环境中的电偶腐蚀行为研究很少。基于以上背景，本文主要以当前井下生产设备中的油管、套管及封隔器用材作为研究材料，以四川罗家寨气田井下用封隔液为实验介质，研究油管、套管及封隔器材料之间的电偶腐蚀行为。通过本文的研究工作，期待为井下生产设备在实际应用中材料的优化选择和防腐方案的制定提供定量的依据。

## 1.2 油气井生产管柱结构概述

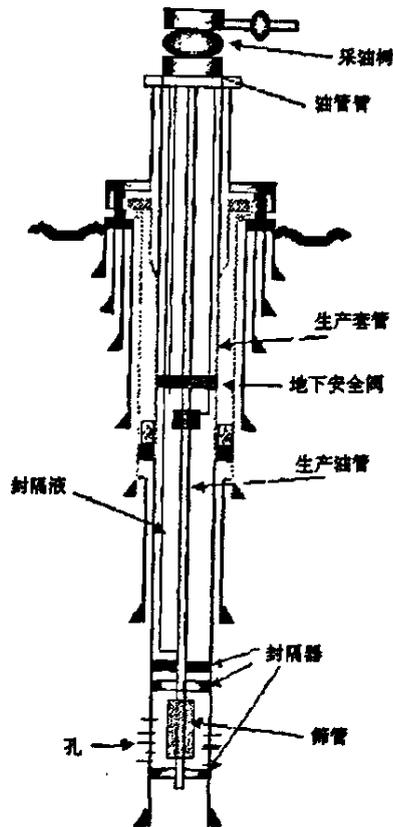


图 1.1 流动油井或气井的典型结构

在油气井工程中，生产管柱是正常生产的保证，也是完井工程的最后一道工序，生产管柱的合理选择关系到提高单井产量，安全生产以及减少井下作业工作量及操作费用的工程问题。对于油气井完井管柱，无论是自喷井或是抽油井，深井、超深井或是含酸性气体的油气井，其生产管柱都包括了生产套管、生产油管，且在重要油气井中，油管和生产套管之间的环形空间大多采用封隔器密封，并在油套管环形空间注入封隔液，以防止腐蚀气体进入。如图 1.1 中流动油、气井的典型结构。

### 1.2.1 油套管及封隔器

套管是一口井的主要结构组成部分，用于保持井筒稳定，防止油层伤害，封隔产层中的油水层，并在钻井、采油和修井作业过程中控制油井压力。套管还为防喷器、井口装置、采油封隔器以及油管提供安装的位置。套管的费用占据了全井花费的很大部分。因此，套管的材料选择和设计是工程设计及经济方面考虑的主要问题。生产套管的作用是把生产层和其它地层封隔开，把不同压力的产层封隔开，为油气生产建立一条牢固的通道，以保证长期生产并满足合理开采和增产措施的要求，又称之为油层套管。

油管处于油气储层与井口装置之间，不仅是将油气自地下产层采至地面处理设备的通道，还用于对油层和井口的控制，并提供循环和产出、注入的通道，便于钢丝绳在井筒中起下。

油管一般下在套管柱或衬管内。油管必须有足够的强度以承受因生产和修井作业所产生的负荷及变形。特别在环境恶劣的油气井中，对油管材料的抗腐蚀性能还有严格的要求。

封隔器用来提供油管与生产套管或衬管之间的密封，系指具有密封性能，并以此封隔环空，以控制产（注）液，保护套管的井下工具。通常，封隔器是接在油管上下井或上井的。现场往往把这种带封隔器的油管柱叫做“封隔器管柱”。目前常用的封隔器分为两大类：可取式封隔器和永久式封隔器，前者指可以用油管（或钻杆）或电缆下井坐封，必要时采用动管柱和其他非破坏性手段解封，并从井下起出以备重复使用的封隔器；后者则指较长时间（永久性地）封隔地层，一般不易从井下起出的封隔器。

封隔器使用范围很广，几乎遍及勘探和开发的各个生产过程。之所以应用

封隔器，除了可满足生产中的各种工艺要求外，也有经济上和操作上的考虑，因为借助封隔器进行井下作业，比之其他井下工具更为合算、更为方便。不同类型的封隔器有不同的用途，例如，可以隔绝井液和压力，以保护套管免受影响，改善套管工作条件；封隔产层或施工目的层，防止层间流体和压力互相干扰，以适应各种分层技术措施的需要，或便于进行堵漏、封窜等修井作业；保存并充分利用地层能量（包括溶解气能量），以提高油井生产效率，延长其工作时间；使井的控制仅限于地面油管，以确保安全和最大限度地控制地层；便于采用机械采油的方式（如为气举和水力油塞泵抽油提供必要的生产通道，或将套管分隔为吸入和排出两部分，以利于管泵进行抽油）；用在气井中（尾管下至射孔段以下），可以缓和气井液面过早上升等。封隔器的密封由弹件密封元件来实现，弹性密封元件在所施加力的作用下从油管外膨胀至套管壁。当封隔器坐封时，此密封防止了环空压力和流体跨封隔器的连通。正是由于封隔器独特的密封作用，为油气井的正常生产和各种井下工艺措施的顺利进行提供了有效的手段。

### 1.2.2 封隔液

在油气井实际生产作业中，从钻开油气层到油气井正式投产这一过程中所使用的与产层接触的各种外来工作液称为完井液<sup>[7]</sup>。封隔液是完井液的一种，是在完井作业过程中留在油井油管与套管或技术套管与油层套管环形间隙内的一种液体。使用封隔液的主要目的是保持表层或技术套管间的液柱静压力，防止内外产生压力差以危及套管。更重要的是，封隔液可以在油井整个生产期间，保护表层和中间套管内壁与油层套管外壁不受腐蚀。

#### 1.2.2.1 封隔液的功能及要求

当一口井完井时，在油管和油层套管之间安放封隔器，并用封隔液填满环空是一个常用的办法。这是一种简单的安全措施，封隔液会降低油管内壁与外壁环空之间以及套管外壁与内壁环空之间的压差。封隔液的密度可以大到足以使液柱平衡油管底部的油管压力。

通常封隔液所处位置始终保持不变，直到有必要修井为止，因而在油气井作业中对封隔液有如下特殊要求<sup>[8]</sup>：

(1) 封隔液必须是机械稳定的，这样固相就不会沉积到封隔器上。

(2) 在井底温度与压力下，封隔液必须是化学稳定的。

(3) 封隔液本身必须不能引起腐蚀，它必须保护金属表面免受可能漏失到环空的地层流体的腐蚀。

套管封隔液也是完井液的一种，与上述封隔液不同之处在于它是留在井壁与套管之间环空里，在水泥上面的流体。它主要是保护套管免受地层流体的腐蚀，并有助于控制地层压力，而且需要的话，增加回收套管的可能性。套管封隔液除了必须具有封隔液的所有特性外，另外还必须具有桥塞与滤失性能，以防止封隔液滤失及滤出液进入到渗透性的地层。

### 1.2.2.2 封隔液的种类

封隔液种类较多，主要有两大类：

#### (1) 水基封隔液

##### a. 水基钻井液作为封隔液

实际工程中，常常将钻井用的水基钻井液留在井内作为封隔液，优点是方便而经济，缺点是腐蚀性大。因此把水基钻井液留在井内作为封隔液，结果可能是在长时间以后会引起套管或油管的严重腐蚀而导致漏失。所以这种方法除了在井内条件温和的情况外不值得推荐。同时，钻井液会随着温度增长逐渐固化，从而会大大增加修井费用。

##### b. 低固相封隔液

低固相封隔液通常由聚合物、提粘剂、腐蚀抑制剂及控制密度的可溶性盐组成，如果需要，还会加入桥塞颗粒、滤失控制剂及密封材料（如石棉纤维）。这种封隔液体体系要比高固相钻井液易于控制。但聚合物存在假塑性，固相粒子会慢慢沉积，不过沉积的固相中不含重晶石，使得沉积不太容易进行，因此固相沉积数量很小。低固相封隔液还存在一个问题，就是聚合物在高温下的不稳定性，因此，把聚合物用于井上之前，应当对这种封隔液做预期井底温度下的长期稳定试验。

##### c. 清洁盐水

清洁盐水可以用作封隔液，但不能用作套管封隔液，因为它们缺乏控制滤失的能力。从海水到溴化锌，各种盐水都可用作封隔液，但选用类型及密度要

根据压力控制、腐蚀性能及成本等要求来确定。

在封隔液选择时的一个重要问题是封隔液对油套管的腐蚀。通常，盐水对油套管具有低腐蚀性，除了密度在181b/gal以上的溴化锌盐以外，各种金属在大多数盐水里的腐蚀速率低于10mm/y。由各盐水供应商未发表的数据（包括Dow化学公司）证实在时间长达300d，即使温度达400°F（204.4°C），所有类型盐水只有极低的腐蚀速度：低于5—10mm/y，同时含有锌的高密度盐水具有较高的腐蚀速度：20—30mm/y，这些腐蚀速度作为非抑制性的盐水，添加腐蚀抑制剂可以得到更低的腐蚀速度。抑制剂一般是根据使用温度进行选择的，在较低温度下，低于300°F（148.9°C），通常使用的抑制剂是有机化合物胺类，较高温度下使用无机化合物硫氰酸盐。

与其它流体一样，盐水的井下密度随压力增加而增加，随温度的增加而降低。由于压力的影响较小，井下密度的近似值可以由温度变化而得到，但对于要求严格以及高密度、昂贵的盐水，最好在校正密度的计算时考虑压力的影响。

盐水处理中还存在的问题就是盐分的结晶。当盐水的密度接近饱和盐水的密度时，在温度下降到某一个临界值以下（这个临界值取决于盐水的组分）盐会产生结晶。例如，当温度降至63°F（17.2°C）以下时，密度14.81b/gal（1.77g/cm<sup>3</sup>）的CaCl<sub>2</sub>/CaBr<sub>2</sub>盐水中盐分会产生结晶，轻度的结晶会在管线内产生沉积，而使较轻的盐水流向井下，严重的结晶会造成盐水完全变成淤浆或固化。

## （2）油基封隔液

油基钻井液是非腐蚀性的，并且比水基钻井液的热稳定好。这些特点使油基钻井液特别适于作为封隔液使用，从而可以抵消高成本与潜在污染的缺陷。在深的热井中，盐水和其它的固相沉积可能成为一种不良因素，但添加一种油分散膨润土可避免这一问题。

在油气井中，当温度太高而不适于使用水基钻井液，或油套管的腐蚀比预期的严重时，如地层含有H<sub>2</sub>S时，应当考虑使用油基液。油基液具有良好的抗腐蚀性能、极好的滤失性能以及使套管回收变得容易等优点，可以作为理想的套管封隔液。

## 1.3 电偶腐蚀研究进展

### 1.3.1 电偶腐蚀原理

若两块不同的金属处在同一种离子导体介质中，如某种水溶液中，且两块金属在这一介质中的自腐蚀电位不一样，若一种金属 A 的腐蚀电位  $\varphi_{corr}^a$  低于另一种金属 B 的腐蚀电位  $\varphi_{corr}^b$ ，则当这两块金属之间存在“电接触”时，即电流可以从外部线路由一块金属流向另一块金属时，就组成了“腐蚀原电池”，也叫做“腐蚀电偶”<sup>[9]</sup>。这种“电接触”可以是两块金属直接接触，也可以是通过外部金属导线将两块金属相联接。组成腐蚀电偶后，自腐蚀电位较低的金属（金属 A）上将有阳极极化电流流过，而自腐蚀电位较高的金属（金属 B）上将有阴极极化电流流过。金属 A 由于阳极极化，它的腐蚀电位将从  $\varphi_{corr}^a$  向正的方向移动，假设移动到  $\varphi_g^a$ 。则该金属的极化值为：

$$\Delta\varphi^a = \varphi_g^a - \varphi_{corr}^a > 0 \quad (1-1)$$

而金属 2 由于阴极极化，它的腐蚀电位将从  $\varphi_{corr}^b$  向正的方向移动到  $\varphi_g^b$ ，其极化值为：

$$\Delta\varphi^b = \varphi_g^b - \varphi_{corr}^b < 0 \quad (1-2)$$

由于金属 A 发生阳极极化，其极化值应该是正的数值。如果其阳极溶解反应遵循塔菲尔式，塔菲尔斜率为  $\beta_A^a$ ，在电接触前，即金属 A 在介质中处于孤立状态时的腐蚀电流密度为  $i_{corr}^a$ ，则在与介质中自腐蚀电位较高的另一金属电接触后，金属 A 的阳极溶解电流密度  $i_A^a$  与接触前的阳极溶解电流密度亦即腐蚀电流密度  $i_{corr}^a$  的比值为：

$$\gamma_A = \frac{i_A^a}{i_{corr}^a} = \exp\left(\frac{\Delta\varphi^a}{\beta_A^a}\right) > 1 \quad (1-3)$$

由（1-3）式可以看出，金属 A 的阳极溶解速度将会由于这种电接触而增

大。例如，若  $\beta_A^a = 26\text{mV}$ ，则当  $\Delta\varphi^a$  为  $30\text{mV}$  时， $\gamma_A = 3.17$ ，即，金属 A 将因这种电接触而使其“腐蚀”速度增加为原来的三倍多。

反之，自腐蚀电位较高的另一种金属，金属 B，在与自腐蚀电位较低金属 A 电接触后，由于有阴极极化电流流过这一金属，金属 B 的电极电位将向负的方向移动。若金属 B 在介质中处于孤立状态时的腐蚀电流密度为  $i_{corr}^b$ ，与自腐蚀电位较低金属 A 接触后，金属 B 的电位由负移至  $\varphi_g^b$ ，接触后的阳极溶解电流密度  $i_B^a$  与  $i_{corr}^b$  之比为：

$$\gamma_B = \frac{i_B^a}{i_{corr}^b} = \exp\left(\frac{\Delta\varphi^b}{\beta_B^a}\right) < 1 \quad (1-4)$$

这种由于与腐蚀电位较低金属电接触而使腐蚀速度降低的效应，称为阴极保护效应。

若在金属 A 与金属 B 之间流过的电流为  $I_g$ ，金属 A 在介质中的暴露面积为  $A^a$ ，另外，如果  $\varphi_g^a - \varphi_{corr}^a = \Delta\varphi^a$  的数值比较大，以致  $\exp\left(-\frac{\Delta\varphi^a}{\beta_A^c}\right)$  小到可以忽略不计（ $\beta_A^c$  为去极化剂在金属 A 上阴极还原反应的塔菲尔斜率），则：

$$I_g \approx A^a \cdot i_{corr}^a \cdot \exp\left(\frac{\Delta\varphi^a}{\beta_A^a}\right) \quad (1-5)$$

若金属 A 和金属 B 之间的溶液电阻为  $R_s$ ，则两种金属接触后存在关系：

$$\varphi_g^b - \varphi_g^a = I_g \cdot R_s \quad (1-6)$$

如果溶液电阻  $R_s$  很小，以致可以忽略时，可以认为  $\varphi_g^b \approx \varphi_g^a = \varphi_g$ ，两种金属接触后的电极电位相等。此时  $\Delta\varphi^a = \varphi_g - \varphi_{corr}^a > 0$  而  $\Delta\varphi^b = \varphi_g - \varphi_{corr}^b < 0$ 。从 (1-3) 式和 (1-4) 式可以看出， $\varphi_g$  很重要，它决定了两种金属电接触后金属 A 电偶腐蚀效应的大小和金属 B 阴极保护效应的大小。显然， $\varphi_g$  愈正  $\Delta\varphi^a$  值就愈

大, 对于金属 A 来说, 电偶腐蚀效应就愈大; 而  $\varphi_g$  愈正,  $|\Delta\varphi^b| = \varphi_{corr}^b - \varphi_g$  值就愈小, 对于金属 B 的保护效应就愈小, 反之亦然。

影响  $\varphi_g$  值的因素有: 金属 A 和金属 B 的自腐蚀电位之差, 在两种金属表面与腐蚀过程有关的动力学参数, 特别是金属 A 表面的阳极溶解反应和金属 B 表面的阴极还原反应的动力学参数, 以及两种金属的面积比。简单情况下, 可以按下式计算  $\varphi_g$ :

$$\varphi_g = \frac{\beta_B^c}{\beta_A^a + \beta_B^c} \varphi_{corr}^a + \frac{\beta_A^a}{\beta_A^a + \beta_B^c} \varphi_{corr}^b + \frac{\beta_A^a \beta_B^c}{\beta_A^a + \beta_B^c} \ln \left( \frac{A^b \cdot i_{corr}^b}{A^a \cdot i_{corr}^a} \right) \quad (1-7)$$

式中  $\beta_B^c$  是去极化剂在金属 B 上的阴极还原反应的塔菲尔斜率,  $A^b$  是金属 B 的面积。

电接触后, 金属 A 的电位变化量为:

$$\Delta\varphi^a = \frac{\beta_A^a}{\beta_A^a + \beta_B^c} (\varphi_{corr}^b - \varphi_{corr}^a) + \frac{\beta_A^a \beta_B^c}{\beta_A^a + \beta_B^c} \ln \left( \frac{A^b \cdot i_{corr}^b}{A^a \cdot i_{corr}^a} \right) \quad (1-8)$$

金属 A 的接触腐蚀效应为:

$$\gamma_A = \left( \frac{A^b \cdot i_{corr}^b}{A^a \cdot i_{corr}^a} \right)^{\frac{\beta_A^a}{\beta_A^a + \beta_B^c}} \cdot \exp \left( \frac{\varphi_{corr}^b - \varphi_{corr}^a}{\beta_A^a + \beta_B^c} \right) \quad (1-9)$$

因此两种金属的自腐蚀电位差,  $A_2/A_1$  比值,  $i_{corr}^b/i_{corr}^a$  比值, 以及  $\beta_A^a + \beta_B^c$  的数值, 对电偶腐蚀效应都有重要影响。

对于金属 B 的阴极保护效应来说,  $\gamma_B$  的数值愈小, 或  $\gamma_B^{-1}$  的数值愈大, 阴极保护效应就愈大。在简单情况下, 可以导出:

$$\gamma_B^{-1} = \left( \frac{A^a \cdot i_{corr}^a}{A^b \cdot i_{corr}^b} \right)^{\frac{\beta_A^a \beta_B^c}{\beta_B^c \beta_A^a + \beta_B^c}} \cdot \exp \left( \frac{\beta_B^c}{\beta_B^c} \cdot \frac{\varphi_{corr}^b - \varphi_{corr}^a}{\beta_A^a + \beta_B^c} \right) \quad (1-10)$$

当采用腐蚀电位较低的金属 A 与金属 B 电接触而对后者进行阴极保护时, 金属 A 作为阳极而被腐蚀, 叫做牺牲阳极。对于金属 B,  $\varphi_{corr}^a$  的数值愈低,  $i_{corr}^a$

的数值愈大，阴极保护效应就愈大。注意到：

$$i_{corr}^a \approx i_{0,a}^a \cdot \exp\left(\frac{\varphi_{corr}^a - \varphi_{corr}^b}{\beta_A^a}\right) \quad (1-11)$$

式中  $i_{0,a}^a$  是金属 A 阳极溶解反应的交换电流密度， $\varphi_{e,a}^a$  是金属 A 阳极溶解反应的平衡电位。

因此，在工程中作为牺牲阳极的金属材料应该具备：热力学上较为活泼，即阳极溶解反应的平衡电位足够负；动力学上阳极溶解反应容易进行，即阳极溶解反应的交换电流密度尽可能大，而阳极溶解反应的塔菲尔斜率  $\beta_A^a$  尽可能小。

如果去极化剂的阴极还原反应完全由扩散过程控制，在这种情况下，若该反应的极限扩散电流密度为  $i_L$ ，也即金属 A 在介质中处于孤立状态时的腐蚀电流密度为  $i_L$ ，则与金属 B 发生电接触后的接触腐蚀效应为：

$$\gamma_A = 1 + \frac{A^b}{A^a} \quad (1-12)$$

总结以上的原理，发生电偶腐蚀必须同时具备三个前提条件：

(1) 电解液：主要是指凝聚在材料表面上的、含有某些杂质（氯化物、硫酸盐等）的水膜或溶液。电解液必须连续的存在于不同材料之间，构成腐蚀电池的离子导电支路。

(2) 存在电极电位差的异种金属或可导电的非金属（如碳纤维复合材料）：该电极电位差是指所讨论的有关材料在具体介质中的实际电位（自腐蚀电位），而不是该材料的标准电极电位或平衡电位。

(3) 电连接：指两种不同材料的直接接触或通过其他导体连接构成腐蚀电池的电子导电支路。

### 1.3.2 电偶腐蚀影响因素

查阅文献可以得知，目前对于电偶腐蚀的研究着重于从以下几个因素对电偶腐蚀行为的影响入手，分析不同材质耦合后的电偶腐蚀问题。这些因素是：

电位、极化、介质因素、阴阳极面积比、温度、电偶对的间距和腐蚀产物。

### 1.3.2.1 电位的影响

金属在该金属离子浓度为 $1\text{mol/L}$ 的溶液中的电极电位是标准电极电位，而在给定环境中测得的真实电位称为自腐蚀电位，自腐蚀电位决定电偶电流的方向。我们通常所说的电位一般是指自腐蚀电位。由以上所述的电偶腐蚀原理可知，两种金属的自腐蚀电位相差越大，其电位低的金属作为阳极越容易腐蚀，而电位高的金属作为阴极受到保护。

在实际工程中，所遇到的大多数金属都含有杂质，或者是合金。对其测定不能得到单一的金属电极电位，只能得到几个电极电位的混合值。这一混合电位值便是这种金属材料在该种溶液中的腐蚀电位或混合电位。因此，金属的腐蚀电位受金属材料成份，金属结构，表面状态，溶液的成份、浓度、温度和酸度等因素的影响。

在同一种介质中，金属材料腐蚀电位越低，这种材料越容易被介质中的氧化性物质（如 $\text{H}^+$ ， $\text{O}_2$ ， $\text{CrO}_4^{2-}$ ， $\text{NO}_3^-$ 等）所腐蚀。反之，腐蚀电位越高，材料越不易腐蚀。特定的介质中金属的腐蚀电位可通过实验方法来测量。为了比较各种金属材料在同种腐蚀介质中的耐腐蚀性能和互相接触时的腐蚀行为，把各种金属在同一腐蚀介质中所测得的腐蚀电位，由低到高排列起来，形成一个电位顺序，叫作金属腐蚀电位序或电偶序。此顺序表对于了解金属在这一特定介质中的电偶腐蚀效应很有实际意义。当然，各种金属的电偶序会由于腐蚀介质不同而发生改变。

### 1.3.2.2 极化的影响

电流流过电极时，电极电位偏离开路电位的现象称为极化。当电极发生阴极极化时，电极电位负移；发生阳极极化时，电极电位正移。在坐标系中绘制的过电位与电流密度之间的关系曲线为极化曲线，曲线的斜率为极化度（ $\eta$ ）。金属电极腐蚀的速度主要由极化度决定，如图1.2所示<sup>[10]</sup>。

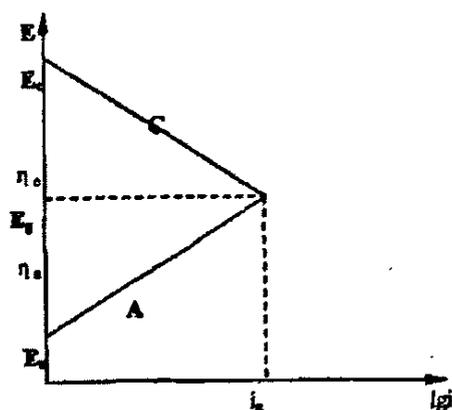


图 1.2 电偶腐蚀极化曲线图<sup>[10]</sup>

图中 $\eta_c$ 为阴极极化度， $\eta_a$ 为阳极极化度。当 $\eta_c \gg \eta_a$ 时，电偶腐蚀速度主要受阴极极化控制；当 $\eta_c \ll \eta_a$ 时，电偶腐蚀速度主要受阳极极化控制。

### 1.3.2.3 介质因素的影响

电解液的组成、温度、pH值、电阻和对电解液的搅拌都会对电偶腐蚀产生影响。

1、介质成分：金属的稳定性（或活性）会因介质成分不同而发生改变。由于介质不同，电偶序不同，因此腐蚀速度会发生明显变化，还可能使偶对金属发生阴、阳极逆转，即偶对中受到保护和加剧腐蚀的金属互换。例如，铜—铁电偶对在中性NaCl溶液中铁为阳极，腐蚀加剧，若介质中含有 $\text{NH}_4^+$ ，则铜变为阳极，铁变为阴极而受到保护。

2、介质温度：介质温度不仅影响电偶腐蚀的速度，有时还会改变金属表面膜或腐蚀产物的结构，从而引起阴、阳极逆转。如在冷水中的锌—铁电偶对，锌为阳极，腐蚀加剧，但在大于 $70^\circ\text{C}$ 的热水中锌变为阴极而得到保护。

3、介质pH值：电解液pH值的变化可能会改变电极反应，引起电位变化，从而改变电偶对的极性。如镁—铝电偶对在酸性或弱碱性的NaCl溶液中，镁作为阳极腐蚀加速，但随着镁的溶解，溶液pH值逐渐增大变为碱性，使得电偶极性发生逆转，镁成为阴极而受到保护。

4、介质电阻率：电解液的电阻率也与电偶腐蚀密切相关。通常在电阻率大的介质中，通常电偶腐蚀较轻且集中于异种金属的“结合部”，而在电阻率较小的介质中电偶腐蚀较为严重且分布面积较大。例如蒸馏水中，电偶腐蚀电流的有效距离只有几厘米，而海水中电偶腐蚀电流的有效距离可达几十厘米。介质电阻率的影响可通过腐蚀电池内阻原理来说明。介质的电阻率较小时，阳极金属的腐蚀可延伸到离接触点较远的表面，腐蚀面积较大，而程度较轻；介质的电阻率较大时，阳极金属腐蚀将集中在接触点附近，腐蚀面积小，程度较重。

C. M. Abreu等人<sup>[11]</sup>对碳钢和奥氏体不锈钢在碱性环境中的电偶腐蚀特征进行了研究，结果发现：

(1) 在0.01M的NaOH溶液中，钝化膜的结构是影响电偶腐蚀行为的主要因素，通过对极化曲线分析，这是由于阴极电流大小受钝化膜的减薄控制。

(2) 当不锈钢表面生成氧化性膜时，其分界面上呈现出与磁铁矿氧化膜相类似的特征，此时电偶电流逐渐减小并趋于消失，因此碳钢和304L不锈钢电偶对基本不存在电偶腐蚀的危险性。

(3) 钝化膜的形成过程也与Cr和Ni有关。因此对于溶液中和空气中形成的钝化膜，其性质更像是一种具有不同半导体相的双氧化层结构，这种膜的导电率应该通过下式计算： $\sigma = (\sigma_0 / T) [Fe_{\alpha\alpha}^{2+}] [Fe_{\alpha\alpha}^{3+}] \exp(-E_H / kT)$ ，而且电偶电流密度存在差异可能是由于不锈钢表面的氧化层结构中Cr和Ni的含量不同。

(4) 在含有氯离子的NaOH溶液中，比如0.01M NaOH+0.01M NaCl溶液中，不锈钢活化所必须的 $[OH^-]$ 与 $[Cl^-]$ 的比例有限定值，而且这个界限还会受到测量方法的影响。在此溶液中只有碳钢具有点蚀敏感性，通过研究发现，碳钢在此介质中的阳极电流密度仍然比较小，因此在含氯离子介质中即活性介质中也不具备特殊的电偶腐蚀敏感性。

其它学者在有关NaOH溶液中电偶腐蚀行为的研究也得出了类似的结论<sup>[12-14]</sup>。有学者<sup>[15]</sup>研究了钢—表面无覆盖层钴和钢—表面有 $Si_3N_4$ 涂层钴电偶对两种在3.5%NaCl溶液中的电偶腐蚀行为，结果发现：阴极反应为吸氧反应； $Si_3N_4$ 弥散相在表面层中分布越均匀，电偶电流密度越低。

5、介质搅拌或流动：电解液的搅拌可以减轻或消除浓差极化，不仅加速电偶腐蚀，还可能改变充气状况或金属表面状态，从而改变腐蚀速度甚至引起电

偶极性的逆转。如不锈钢—铜电偶对在静止海水中由于充气不良，不锈钢处于活化状态而为阳极，但在流动海水中充气良好，不锈钢会处于钝化状态而成为阴极。

#### 1.3.2.4 阴阳极面积比的影响

在电偶腐蚀过程中，通常偶接电极的面积比对电偶电位、电偶电流密度有很大影响<sup>[16]</sup>。在实际工程的电偶腐蚀体系中，常常涉及到含溶解氧的电解液，电偶电流密度受溶解氧的扩散速度控制。在扩散条件控制下的电偶腐蚀现象原理称为“汇集原理”，也称为“集氧面积原理”。如最常见的海洋环境中，阴极和阳极的腐蚀均受氧的扩散控制，当其腐蚀速度等于氧的极限扩散电流密度时，阳极的腐蚀速度与单位时间内扩散达到阳极和阴极的溶解氧总量相等，即：

$$I_a = i_{LO_2} (A_a + A_c) \quad (1-13)$$

Evans<sup>[17]</sup>在总结了Whitman和Russell等对钢表面镀铜的电偶腐蚀研究<sup>[18]</sup>数据后最早得出该原理，后来Pryor和Keir对锌—钢、铝—钢电偶对在NaCl溶液中的电偶腐蚀行为研究进一步证实了这一原理，认为“汇集原理”是电偶腐蚀的一般规则<sup>[19]</sup>。Mansfold根据混合电位理论，同时假设阴极反应受扩散控制，从理论上也得出此结论，并在铝与电位更正的金属的电偶腐蚀实验中得到证实<sup>[20]</sup>。

面积比对电偶腐蚀的影响通常较大。当阳极面积不变时，随着阴极面积的增大，阳极金属的腐蚀速度会加快。若是氢去极化，阴极上的氢过电位与电流密度有关，当阴极面积增大，相应地电流密度减小，氢过电位也随之减小，氢去极化便更易产生，因而腐蚀速度增加。对于氧去极化腐蚀，若腐蚀是受氧离子化过电位控制，同样会由于阴极面积增加导致离子化电位降低，使腐蚀速度增加。如果腐蚀过程受氧的扩散控制，阴极面积增加意味着可接受更多的氧发生还原反应，同样导致电偶腐蚀速度增加。

Mansfold对电偶腐蚀中面积比变化对电偶腐蚀的影响做了较为详细的理论分析<sup>[21]</sup>，讨论了三种情况下阴阳极面积变化对电偶腐蚀的影响。

第一种情况：塔菲尔行为。

假设在偶合电位 $\phi_g$ 时，阳极金属A与阴极金属B均处于强极化区，A电极的有效过程是金属的阳极溶解，对于电位更正的金属B来说有效过程是氧化剂(H

+、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>) 的还原, 因此有塔菲尔行为, 电流  $I$  与电位  $\varphi$  之间存在如下的关系。

对于阴极金属B的阴极电流是:

$$I_B^c = i_0^b A^b \exp\left(\frac{\varphi_0^b - \varphi}{\beta_B}\right) = i_{corr}^b A^b \exp\left(\frac{\varphi_{corr}^b - \varphi}{\beta_B}\right) \quad (1-14)$$

式(1-14)中:  $i_0^b$  是交换电流密度,  $\varphi_0^b$  是阴极金属B的平衡电位,  $A^b$  是阴极的面积,  $i_{corr}^b$  是阴极的自腐蚀电流密度,  $\varphi_{corr}^b$  是阴极的自腐蚀电位,  $\beta_B$  是阴极的塔菲尔常数。

同样对于阳极金属A有:

$$I_A^a = i_0^a A^a \exp\left(\frac{\varphi - \varphi_0^a}{\beta_A}\right) = i_{corr}^a A^a \exp\left(\frac{\varphi - \varphi_{corr}^a}{\beta_A}\right) \quad (1-15)$$

当两种金属偶合时, 阳极外电流  $I_a$  与阴极电流  $I_b$  的绝对值相等, 并等于偶电流  $I_z$ , 也就是:

$$I_z = I_a(\varphi_z) = |I_b(\varphi_z)| \quad (1-16)$$

因此有

$$\lg I_z = \lg i_0^a A^a + \frac{\varphi_z - \varphi_0^a}{\beta_A} = \lg i_0^b A^b + \frac{\varphi_0^b - \varphi_z}{\beta_B} \quad (1-17)$$

消  $\varphi_z$  有:

$$\lg I_z = \frac{\varphi_0^b - \varphi_0^a}{b_a + b_b} + \left( \frac{b_b}{b_a + b_b} \lg i_0^b A^b + \frac{b_a}{b_a + b_b} \lg i_0^a A^a \right) \quad (1-18)$$

式中  $b_a$ 、 $b_b$  分别为以十对数为底的阳极和阴极Tafel直线斜率。对于电偶电位有:

$$\varphi_z = \frac{b_a \varphi_0^b + b_b \varphi_0^a}{b_a + b_b} + \frac{b_a b_b}{b_a + b_b} \lg \frac{i_0^b A^b}{i_0^a A^a} \quad (1-19)$$

假定其它参数不变, 仅阴阳极面积比改变, 则方程(1-18)、(1-19)

可改写成:

$$\lg I_g = K_1 + \frac{b_b}{b_a + b_b} \lg A^b + \frac{b_a}{b_a + b_b} \lg A^a \quad (1-20)$$

$$\varphi_g = K_2 + \frac{b_a b_b}{b_a + b_b} \lg \frac{A^b}{A^a} \quad (1-21)$$

式中  $K_1$ 、 $K_2$  为常数。

式 (1-20) 表明, 当阴阳极面积  $A^b$ 、 $A^a$  改变时, 电偶电流  $I_g$  会随之变化, 阳极偶电流密度  $i_g^a$  会随阴阳极面积比的增加而增加, 同时  $\varphi_g$  正移。

第二种情况: 微极化。

假定阳极金属A与阴极金属B偶接后电位改变不大, 在阳极A上阴极过程不可忽略, 因此不满足塔菲尔条件, 但阴极B电极过程仍满足塔菲尔条件。此时阳极金属A的阳极溶解速度  $I_A^a$  等于金属B的阴极端电流  $I_B^c$  和自身阴极电流  $I_A^c$  之和, 而不再等于偶电流  $I_g$ , 金属B的阴极电流仍等于偶电流, 而无自溶解, 即:

$$I_d = I_A^a(\varphi_g) = |I_A^c(\varphi_g)| + |I_B^c(\varphi_g)| \quad (1-22)$$

$$I_g = I_d(\varphi_g) - |I_A^c(\varphi_g)| = |I_B^c(\varphi_g)| \quad (1-23)$$

此时偶电流不等于且小于阳极溶解电流。

第三种情况: 扩散控制。

假定金属的腐蚀速度由氧的扩散速度控制。海洋环境和部分水溶液中的腐蚀主要是这种形式, 此时金属的自腐蚀速度  $i_{corr}$  等于氧的扩散电流密度  $i_{LO_2}$ 。

当不考虑阴极金属的自溶解时, 由 (1-22) 式知,

$$I_A(\varphi_g) = |I_B^c(\varphi_g)| + |I_B^c(\varphi_g)| \quad (1-24)$$

亦:

$$i_g^a A^a = i_g^c A^a + i_b^c A^b = i_{LO_2} (A^a + A^b) \quad (1-25)$$

若忽略阴、阳极金属的氧扩散电流密度差异, 可得阳极溶解电流密度:

$$i_a^a = i_{LO_2} \left( 1 + \frac{A^b}{A^a} \right) = i_{corr}^a \left( 1 + \frac{A^b}{A^a} \right) \quad (1-26)$$

$$\gamma = 1 + \frac{A^b}{A^a} \quad (1-27)$$

与 (1-12) 式所述相同。

由 (1-23) 式可知

$$I_g = i_a^a A^a = i_a^a A^a - i_b^c A^a = i_b^c A^b \quad (1-28)$$

因电极过程为扩散控制，且忽略了阴、阳极扩散电流密度的差异，所以有：

$$i_b^c \approx i_b^c \approx i_{LO_2},$$

代入 (1-28) 式可推出：

$$i_g = i_a^a - i_{LO_2} = i_{LO_2} \frac{A^b}{A^a} \quad (1-29)$$

F. Mansfeld 等人<sup>[20]</sup>在环境为 3.5%NaCl 溶液，以铝为阳极金属的电偶腐蚀实验进一步验证了公式 (1-28)、(1-29) 和公式 (1-25)。

上面的结论是在忽略阳极金属的阴极溶解过程的情况下得到的。对于电位差较小的偶对金属，阳极金属表面往往还存在阴极溶解。张英等人<sup>[22]</sup>从理论上讨论了同类材料低电位差时电偶腐蚀与面积比的关系，得出的结论是：

$$\gamma = 1 + \frac{\Delta\phi}{\beta_A} \frac{A^b}{A^b + A^a} \quad (1-30)$$

对比 (1-27) 式可看出， $\gamma$  不再与面积比成线性关系，但这一式子的准确性还缺少实验证实。

“面积汇积原理”表明：在双金属电偶中，保持阳极面积不变时，电偶腐蚀程度与阴极面积成正比。如果减小阴极面积，则可以使阴极还原反应总的速度减小，即电偶电流减小，从而抑制腐蚀。

E. P. Rajiv 等人<sup>[15]</sup>研究了钢—表面无覆盖层钴和钢—表面有  $Si_3N_4$  涂层钴两种电偶对在 3.5%NaCl 溶液和硫酸溶液中面积比对电偶腐蚀行为的影响，结果发现电偶电流密度随着阴阳极面积比的变化呈线性规律，电偶电位随着阴阳极面

积比的变化呈对数规律，即阴阳极面积比越大，电偶腐蚀电流密度越大，腐蚀越严重；孙冬柏等人<sup>[23]</sup>也研究了阴阳面积比的变化对电偶腐蚀行为的影响，也得出类似的结论：随着阴阳极面积比的增大，电偶电位呈现对数增长的趋势，而电偶电流密度基本上呈线性增长。

R. P. Zahran等人<sup>[24]</sup>采用失重法研究了碳钢—锌电偶对在充气盐水溶液中的电偶腐蚀行为，研究表明：随着阴阳极面积比的减小，电偶腐蚀速率先呈下降趋势，在阴阳极面积比到达某一临界值后，电偶腐蚀速率基本不再变化。电偶电流随阴阳极面积比的变化呈现如下规律：

$$\lg I_x = \lg i_{L_{O_2}} + \lg \left( \frac{A^b}{A^a} \right) \quad (1-31)$$

也即是说，随着阴阳极面积比的增加电偶电流密度基本呈线性增大。Mansfield等人<sup>[21]</sup>也曾根据阴阳极面积比与极化率的关系分析推导了电偶腐蚀中电偶电流密度、电偶电位与阴阳极面积比的关系：

$$\lg I_x = K_1 + \frac{b_b}{b_b + b_a} \lg \frac{A^b}{A^a} \quad (1-32)$$

$$\varphi_x = K_2 + \frac{b_b \cdot b_a}{b_b + b_a} \lg \frac{A^b}{A^a} \quad (1-33)$$

式中 $K_1$ 、 $K_2$ 为常数， $b_a$ 、 $b_b$ 分别为以十为底对数时的阳极和阴极Tafel直线斜率。这一关系与上述的研究成果基本吻合。

但在某些环境下，一些特殊的电偶对虽然存在电偶腐蚀倾向，却不存在电偶腐蚀的危险性。Ramakrishna Venugopalan等人<sup>[25]</sup>采用ZRA的方法研究了模拟唾液环境中若干种合金材料与钛材电偶对的电偶腐蚀行为，结果发现：Modulay合金—钛材电偶对和Maestro合金—钛材电偶对中，钛材均作为电偶腐蚀的阳极。在研究改变阴阳极面积比的大小对电偶腐蚀行为的影响中发现：其电偶电位为 $70 \pm 20 \text{mV}$ 左右，远远低于钛材钝化膜的破裂电位，因此并不存在很大的电偶腐蚀危险性。但在实际环境中这种情况并不常见。实际环境中随着介质离子的局部富集以及其它因素的作用往往会导致钝化膜的局部破坏，使得自腐蚀电位不同的材料发生电偶腐蚀。

### 1.3.2.5 温度的影响

温度对电偶腐蚀的影响也很大。F. E. Varela等人<sup>[26]</sup>采用溶有饱和CO<sub>2</sub>气体的3.5%NaCl溶液中，研究了温度对碳钢—不锈钢电偶对的电偶腐蚀行为的影响，结果发现：在低于100℃时，随着温度的升高电偶电流密度逐渐增大，在100℃左右会突然急剧下降，然后在高于100℃时随着温度的升高电偶电流密度会再次上升。在低温时电偶电流密度与电位的分布较为平均，要比高温时的分布平均得多。

### 1.3.2.6 电偶对之间距离的影响

电偶对之间的距离对电偶对的腐蚀行为也有重要的影响。C. Arya等人<sup>[27]</sup>研究了在3%NaCl溶液中电偶对之间距离对电偶电流密度的影响，结果显示：在给定阴阳极面积比的条件下，电偶对间距越大，则电偶电流密度越小；而增大电偶对间距的唯一影响就是增大了带电阴离子的扩散距离，从而使电解液中的传质过程受到阻碍。因此，电偶对间距对电偶腐蚀的影响与介质电阻率有关。

### 1.3.2.7 腐蚀产物的影响

在腐蚀过程中，金属表面生成的腐蚀产物由于附着强度不一样，一些会脱落，而一些会附着在金属电极表面。如果腐蚀产物附着在电极上，则会增加电偶电极之间的电阻，从而使电偶电流减小。另外在大气腐蚀环境中，由于腐蚀产物易吸湿，增加了电极表面的润湿时间，使得电偶腐蚀作用时间也随之加长，总的腐蚀量也将会增加。

## 1.3.3 国内外研究现状

有关电偶腐蚀的研究历史颇为悠久。航天、航海领域是最早发现并开始进行电偶腐蚀研究的领域。随着钛合金在航空航天领域的广泛使用，钢、铝合金与钛合金之间巨大的电位差导致电偶腐蚀现象逐渐被重视和关注。查阅国内外的文献资料显示，有关电偶腐蚀研究主要集中在钛合金、铝合金、钢以及复合材料等材料之间电偶腐蚀行为及其防护措施设计。随着冶金技术与现代科技的不断发展，电偶腐蚀在医学植入（牙齿、假肢）领域也被引起重视，相关的研

究报道日益增多, 控制措施也得到不断的发展。

在石化行业, 由于工程结构复杂, 采用材料繁多, 电偶腐蚀现象也开始逐渐受到关注<sup>[28]</sup>, 但相关的研究报道还很少, 针对油气工程结构的电偶腐蚀控制措施的技术力量还有待增强和改进。而石化工程中, 油气开采、处理设备以及输送管道结构中电偶腐蚀的隐患常常存在, 特别随着高酸性气田的不断出现与开发, 对材料的要求越来越高, 且往往是多种金属组合使用, 正如生产管柱中油管、套管与封隔器的结构, 极易发生电偶腐蚀。因此, 石化行业中针对实际生产工况的电偶腐蚀研究应当引起足够的重视。

## 1.4 本文主要研究工作

随着国内外酸性油气井的不断出现和开发, 对材料的要求也越来越苛刻, 材料的优化选择及应用成为一个十分重要的问题。本课题研究有两个目的: 一是通过对目前高酸性油气田常用的油套管和封隔器材料进行电偶腐蚀在四川罗家寨气田井下封隔液环境中的模拟试验, 得出特定条件下的年平均腐蚀速率, 为其在实际应用中材料的优化选择和防腐方案的制定提供定量的依据; 二是通过电化学测量, 探讨高合金钢与低合金钢在封隔液中的电偶腐蚀行为, 重点研究电偶电位差, 阴、阳极面积比等对电偶腐蚀的影响, 从而确定有效的防护措施, 以避免或减少材料电偶腐蚀的发生, 为提高材料的使用寿命提供有益的参考数据。本课题主要研究内容如下:

(1) 采用酸性油气井通常使用的油套管材料VM80SS低合金钢、BG95SS低合金钢和N08028镍基合金钢, 以及封隔器材料Inconel 718镍基合金钢, 以四川罗家寨气田井下封隔液为介质, 进行常温常压下的电偶腐蚀实验。

(2) 通过失重法计算四种材料各自的平均腐蚀速率和偶合后的平均腐蚀速率。

(3) 采用电化学测试技术进行在线检测油套管及封隔器材料腐蚀行为的变化。对失重法所得的数据与电化学测得的数据进行对比和讨论。

(4) 用SEM, XRD等显微分析方法对腐蚀产物膜进行形貌以及成分分析, 探讨腐蚀产物特性, 揭示其与腐蚀行为之间的关系。

(5) 探讨合理的防止油套管及封隔器材料之间的电偶腐蚀控制方案。

## 2. 研究方法与实验方案

### 2.1 电偶腐蚀研究方法概述

电偶腐蚀试验方法包浸泡实验法和电化学试验法两大类，均可评定电偶腐蚀的可能性、腐蚀速度、极性、影响因素和控制因素以及防护措施的有效性等，但为了得到可靠的结果，往往同时采用几种方法。下面分别对这几种方法的试验装置和特点进行介绍。

#### 2.1.1 浸泡实验法

浸泡实验法是将两种研究金属按规定的面积比制成一定形状的试样，紧固后构成电偶对，暴露在腐蚀介质中进行电偶浸泡实验；同时将这两种金属的单独试样置于同样的腐蚀介质中进行对比性实验。腐蚀介质参考不同环境进行选择。这一过程中，最关键的是关于电偶对的设计。图1是浸泡实验电偶对的一种设计方式<sup>[29]</sup>；图2.1 (a) 所示的电偶对试样适用于评价高电导率介质中的电偶腐蚀行为，在低电导率介质中则需缩短中间绝缘衬套。(b) 是将两种偶合金属制成圆柱形试样，由对接螺纹紧固，金属之间可以根据需要衬垫不同直径大小和厚薄的绝缘垫片，来改变金属之间的电解质通路长短，因此在电导率不高的介质中这一连接方法很实用。

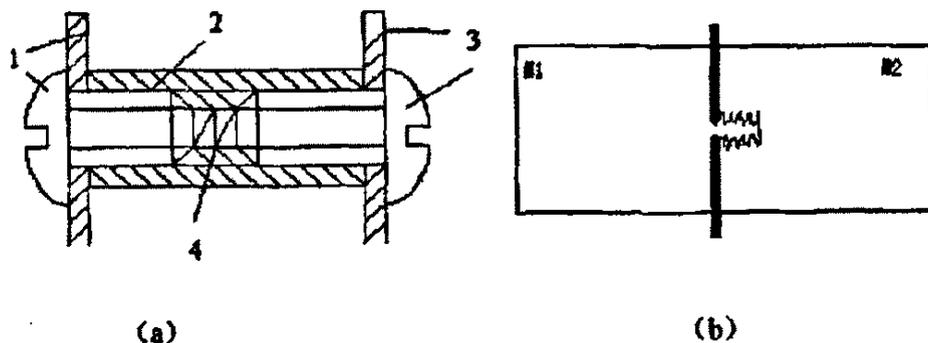


图 2.1 浸泡实验电偶对设计方案图<sup>[29]</sup>

1. 甲金属 2. 聚四氟乙烯管 3. 乙金属 4. 弹簧

将上述电偶对试样暴露于腐蚀介质中进行腐蚀试验，并将试验结果与在相同介质条件下未经偶接的这两种金属的腐蚀试验结果相比较，以判断电偶效应。根据试验的目的和要求，采用失重测量<sup>[24]</sup>，电阻测量和表观检查的方法，对比上述两组试验结果。失重测量是各种腐蚀试验中测量腐蚀速度最常用的方法之一，而表观检查主要是确定金属材料的腐蚀形态、类型、程度和受腐蚀部位等。

## 2.1.2 电化学实验法

### 2.1.2.1 测量参数

电化学法是研究电偶腐蚀的基本方法，主要用于预测电偶腐蚀行为。其测量的参数主要有：

(1) 电位测量：包括电偶对中各个金属本身的自腐蚀电位测量、偶对金属的电位差测量和金属偶接后的电偶电位测量。不同金属在接近实际使用介质条件下所测得的稳定开路电位的高低，标志着它们在该特定环境下相对的热力学稳定性。因此，可根据开路电位的测量结果，预测不同金属偶接后的电偶效应。需要注意的是，电位测量结果和电偶序并不反映金属的极化特征，所以不能直接由此得到电偶腐蚀速度。此外，电极电位往往随时间变化，因此金属在电偶序中的位置也可能随时间而变化<sup>[30]</sup>。

(2) 极化测量：根据混合电位理论，极化曲线可用来预测两种金属偶合后各自的腐蚀速度<sup>[31]</sup>。由于电偶腐蚀的推动力是异金属之间的电位差，因此通过测量极化曲线来分析电偶腐蚀的倾向和基本参数是一种常用的方法。张洪斌等人<sup>[32]</sup>采用弱极化区极化曲线的方法对3%NaCl溶液中55%Al-Zn-1.6%Si合金镀层的电偶腐蚀行为进行了分析，结果发现使用弱极化区极化曲线分析所得到的实验结果与实际情况比较吻合。极化测量在电偶腐蚀中的另一个重要应用是判断局部腐蚀。此外，极化曲线也用于分析面积比对电偶腐蚀行为的影响。近年来已经有许多学者改变阴阳极的面积比来模拟实际环境中电偶腐蚀情况，因为阴阳极面积比是电偶腐蚀实验中一个重要的变量，可以通过改变阴阳极面积比来判断实际电偶对的电偶腐蚀倾向及其后果<sup>[27]</sup>。E. P. Rajiv等人<sup>[33]</sup>通过恒电位法和线性电位扫描法获得极化曲线并进行分析，发现有些环境中会出现阴阳极面积比到达某一极限值后再改变该比值，电偶电流密度和电偶腐蚀效应变化不大，甚至基本不变的情况<sup>[34]</sup>。

(3) 电偶电流测量：电偶电流或电偶电流密度在衡量电偶腐蚀的严重程度及随时间的变化规律、最佳偶对的选择以及防护措施的评价等方面都是非常有用的。对电偶电流随时间的变化进行连续的测量可以提供电偶腐蚀程度及变化信息，还能指示可能发生的极性变化等<sup>[35,36]</sup>。电偶电流是电偶对中阴阳极之间的短路电流，故电偶电流测量的基础是零电阻电流表技术<sup>[37]</sup>。

### 2.1.2.2 测量方法

电化学测量方法主要有以下几类：ZRA(zero resistance ammeter)方法、SRET(scanning reference electrode technique)方法以及Kelvin探针研究法等。

#### (1) ZRA法：

最基本的零电阻安培表电路可参考有关文献<sup>[38]</sup>。而现在大部分商品化的电偶电流计是应用运算放大器直接制成的。此外，为了测得回路的电偶电流，恒电位仪测量也是一种不错的方法。较简单的恒电位仪测量方法如图2.2所示<sup>[39]</sup>。使用ZRA方法所测得的极化曲线图以及电偶电流与时间关系图分析，可以确定电偶电流密度的大小，并进一步分析材料的电偶腐蚀行为<sup>[32,40,41]</sup>。

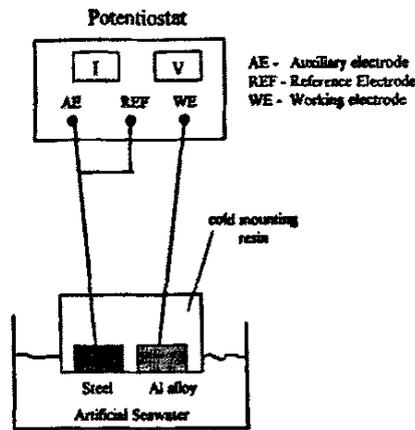


图 2.2 恒电位仪作为零电阻安培计测量电偶电流示意图<sup>[39]</sup>

Guangling Song等人<sup>[42]</sup>设计了一套特殊的装置，通过电流表来测试电偶腐蚀中的电流密度分布，如图2.3，每个实验面板由10—20个金属块组成，所有金属块由导线连接，并将非暴露部分用环氧树脂覆盖。该装置有一个很好的优点，

就是可以通过对开关的控制，测得每个金属块各自的电流，再由各金属块的位置，很方便地作出电偶电流密度的分布图，从而分析电偶腐蚀的影响范围。该装置还可以通过增加或减少金属块的数量很容易地改变阴阳极面积比，从而研究面积比对电偶腐蚀电流的影响。

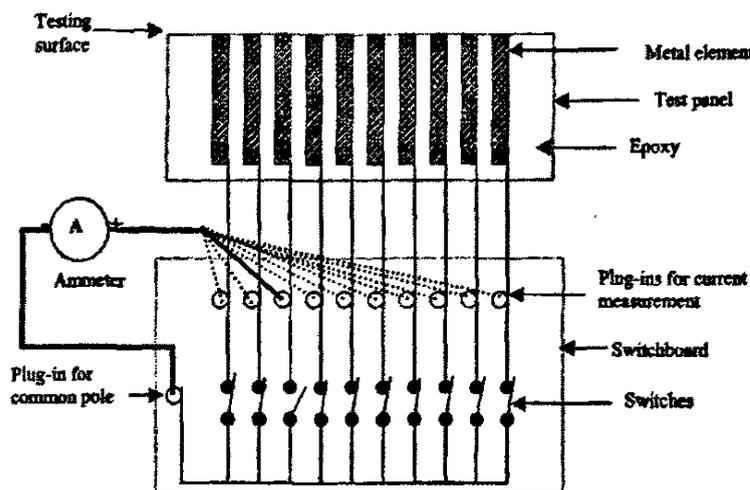


图 2.3 测试电偶电流的试验面板和接线图<sup>[42]</sup>

(2) SRET法

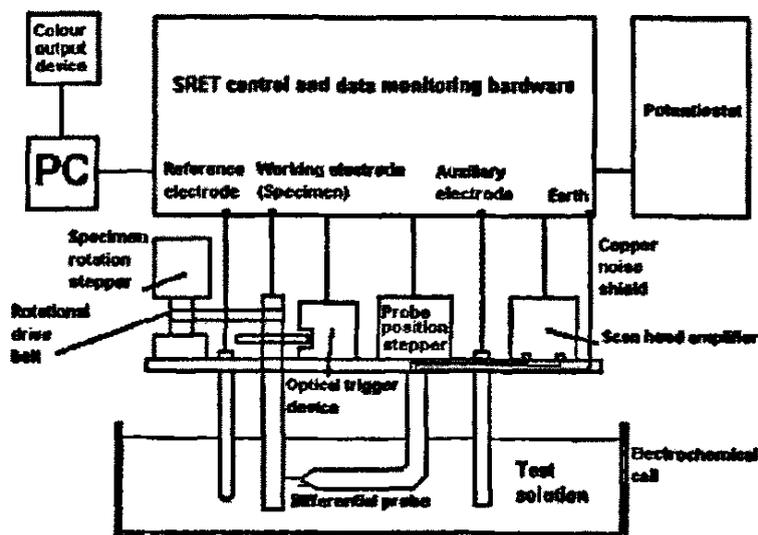


图 2.4 旋转式SRET装置结构图<sup>[39]</sup>

扫描参比电极技术 (SRET) 是近年来兴起的研究电偶腐蚀行为的一种重要方法。它是扫描探针测量技术的一种, 采用扫描参比电极的方式, 能够提供试样局部较小面积上的腐蚀电流密度。R. Akid等人<sup>[39]</sup>将SRET的方法 (结构如图2.4)与ZRA和极化曲线测量的方法做了比较, 指出SRET法有无可比拟的优越性。该文中分别用这几种方法对不锈钢、工业纯铝以及铝合金构成的电偶体系进行了分析, 结果发现: 通过极化曲线和ZRA方法所测得的电偶电流密度比SRET法所测得的值要小2—3个数量级。这几种测量方法之间的最大区别是ZRA和极化曲线法所测量的电流是由整个试样表面上的腐蚀的状况所决定的, 而SRET的电流测量有腐蚀电流校订过程, 因此能够提供局部区域的腐蚀电流密度; SRET的另一个优点是可以很快的监测到由于某些参数改变而引起其它性能参数的改变。

(3) Kelvin探针研究法

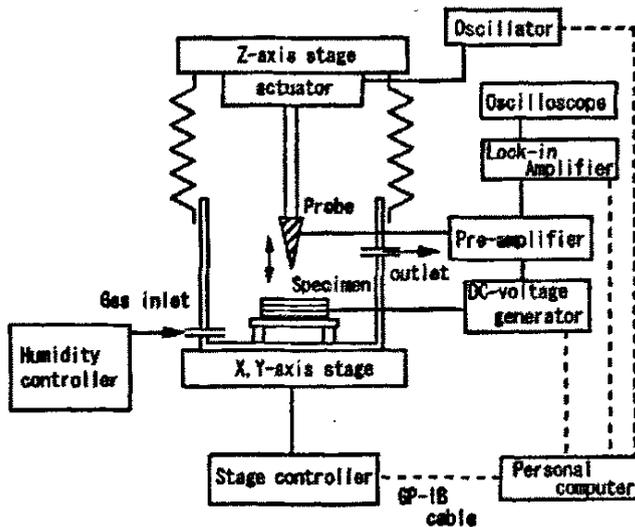


图2.5 采用无接触电极 (Kelvin探针) 测试电位分布的系统装置示意图<sup>[45]</sup>

扫描开尔文探针 (Scanning Kelvin Probe, SKP) 是常用于检测试样表面电位分布的一种测量手段, 它是一种无损检测方法, 是近年来由Stratmann等人<sup>[43]</sup>介绍用于腐蚀研究中的。Kelvin探针是基于用于测量试件与参比电极之间的伏特电位差的振动电容器技术基础上的<sup>[44]</sup>。作为参比电极使用测量电位时, 不需要将探针尖端与溶液层接触, 这就避免了传统的微区扫描测量电位时, 由于在鲁金

毛细管附近液膜的不均匀性导致测量的不准确。而且Kelvin探针检测完后的试样表面并未损坏，还可以继续使用其它方法进行下一步的检测。Akira Tahara等人<sup>[45,46]</sup>采用Kelvin探针对电偶对表面的电位分布进行了研究，图2.5是一种使用Kelvin探针检测试样表面电位分布的装置示意图。图中Kelvin探针是用0.5mm粗的Ag丝在盐酸中氯化将其表面转化为AgCl制作而成的，Ag丝的横截面作为功能面，而纵断面覆盖一层绝缘瓷釉。使用Kelvin探针扫描试样，能够得到分辨率在100nm数量级的表面电位分布图。由此制作而成的扫描Kelvin显微镜将成为进行纳米尺寸静电学分析的非常有前景的方法之一。

## 2.2 实验方案设计

### 2.2.1 实验方法选择

基于以上电偶腐蚀实验方法的概述，本文采用浸泡实验方法和电化学实验法共同进行研究。由于实验介质并非高导电溶液，因此浸泡试样连接采用图2.1中所示螺纹紧固连接，在电偶试样连接处加上绝缘垫圈。浸泡实验遵循标准JB/T 7901-1999，金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法，利用挂片失重法计算得出一段时间内的平均腐蚀速率，并采用电化学测试技术进行在线检测油套管及封隔器材料腐蚀行为的变化，结合腐蚀产物形貌、结构以及成分分析进行综合研究。

### 2.2.2 实验材料

本文实验材料选择酸性油气井井下常用的油套管材料VM80SS、BG95SS、N08028和封隔器材料Inconel 718合金钢，各自的化学成分如表2.1。

电偶实验选择两种偶对，即封隔器材料与油套管材料的偶对和油管材料与套管材料的偶对。三种油套管材料中N08028钢为高合金钢，VM80SS和BG95SS为低合金钢，根据以往的经验分析以及材料的成分分析，这三种材料在同一介质环境中最容易受腐蚀的通常为VM80SS钢和BG95SS钢。与封隔器材料偶对的油套管材料选择容易腐蚀的两种钢一种，本文选择Inconel 718镍基合金钢（以下简称718）与VM80SS低合金钢偶对。根据现场使用状况，油管材料与套管材料的偶对选择N08028高合金钢与BG95SS低合金钢偶对。

表2.1 实验材料化学成分

材料		封隔器材料	油套管材料		
		Inconel 718	VM80SS	BG95SS	N08028
化学成分, %wt	C	0.08	0.22	0.27	0.015
	Ni	53.64	0.036	0.04	31.270
	Cr	18.26	1.01	0.99	26.750
	Mo	2.96	0.008	0.48	3.300
	Cu	0.01	—	—	1.190
	Co	0.06	—	—	—
	Ti	0.94	—	0.028	0.010
	Al	0.46	—	—	—
	Si	—	0.21	0.23	0.420
	Mn	—	0.52	0.63	1.470
	P	—	0.009	0.006	0.018
	S	—	0.004	0.002	0.0003
	Nb	—	—	0.016	—
	Fe	其余	其余	其余	其余

### 2.2.3 实验介质

实验介质采用四川罗家寨气井实际应用的井下封隔液（又称环空保护液）。介质成分为加入适量亚硫酸钠和缓蚀剂A的水溶液，pH值约为8。

### 2.2.4 实验仪器

电化学测量采用EG&G公司的M-283电化学测量仪，测量前根据该仪器标定程序进行标定，确定仪器的功能正常及数据的准确性。浸泡试样称重采用德国赛多利斯公司的CP324S电子天平，精度为 $10^{-4}$ g。扫描电镜观察采用日本电子公司的JMS-5910V电镜扫描仪，腐蚀产物成分分析采用Oxford公司的能谱分析仪。

### 2.2.5 研究思路

本文研究思路如图2.6所示。

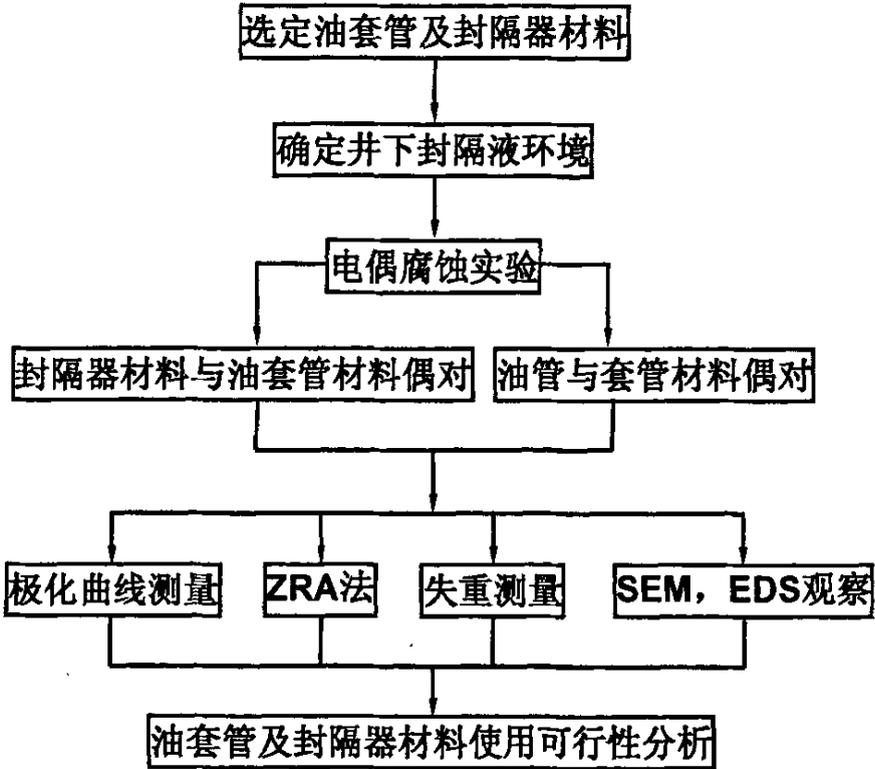


图2.6 本文研究思路

电偶对选择封隔器与油套管材料偶合以及油管与套管材料偶合分别进行研究。采用传统的浸泡实验法进行失重测量，可以计算得到实验试样较为准确的腐蚀速率及电偶腐蚀效应。同时采用电化学测量可以采集到浸泡实验无法获得的多种腐蚀参数：通过测量极化曲线可以分析材料的自腐蚀电位及极化腐蚀特性；通过ZRA法可以测量各种材料偶对后的电偶电位及电偶电流值。两种方法的结合可以对电偶对的腐蚀行为进行更为详细的分析，且可将两种方法所得的相应结果进行比较和讨论。再通过SEM观察浸泡试样表面腐蚀形貌，EDS分析腐蚀产物成分，来分析金属在封隔液环境中的腐蚀原理，总结并综合分析所选材料的使用可行性，从而探讨防止电偶腐蚀的有效方法。

### 3. Inconel 718—VM80SS 电偶对电偶腐蚀行为研究

电偶腐蚀是由于电化学性质有差异的金属在电解质溶液中有电接触造成的，在油套管及封隔器的实际应用体系中，油管 and 套管通过封隔器连接并同时暴露于外界环境中，因而存在电偶腐蚀的潜在危险性。因此研究酸性油气井普遍使用的油套管钢和作为封隔器材料的镍基合金钢形成电偶对的腐蚀行为成为一项很重要的工作。

文献检索表明，近年来尚未有关于在酸性油气井中使用的高强度材料在封隔液环境中的电偶腐蚀相关报道。本章通过电化学法和电偶对浸泡法研究了在四川罗家寨气井封隔液环境中四种不同阴阳极面积比的718—VM80SS电偶对的电偶腐蚀行为，分析了阴阳极面积比对电偶腐蚀行为的影响，对油套管用低合金钢—封隔器用镍基合金钢在油气井生产管柱中的应用具有一定的借鉴意义。

#### 3.1 实验介绍

实验材料为718镍基合金钢与VM80SS低合金钢，其化学成分见表2.1。将718镍基合金钢与VM80SS低合金钢根据实验要求进行线切割加工。根据标准JB/T 7901-1999，金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法，浸泡实验试样表面打磨至120#水砂纸。电化学测试试样与导线连接后，用环氧树脂涂封，试样表面打磨至800#水砂纸。

实验介质选用四川罗家寨气田井下用封隔液，pH值为8。实验在常温常压下进行。

电化学测量包括动电位极化、线性极化和ZRA测量。未经特殊说明，电化学测量测得的数值均为相对于饱和甘汞电极（饱和KCl电极）而言。

- 动电位极化和线性极化采用EG&G公司的M-283电化学测量仪，动电位极化扫描速率为1mV/s，极化范围设定为-200mV~+500mV（相对于自腐蚀电位）。线性极化扫描速率为0.033mV/s，极化范围设定为±10mv。实验采用三电极体系，待研究试样为工作电极，饱和甘汞电极（SCE）为参比电极，石墨电极为辅助电极。

- ZRA测量使用EG&G公司的M-283电化学测量仪中的电偶腐蚀测量技

术, 采用三电极体系。自腐蚀电位的测量分别以718和VM80SS作为工作电极, 石墨电极为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 得到试样的自腐蚀电位 $E_{K1}$ , 和 $E_{K2}$ 。电偶腐蚀测量以718和VM80SS分别作为工作电极1和2, 饱和甘汞电极作为参比电极, 电偶对选择3:1, 1:1, 1:3, 1:6四种不同的阴阳极面积比( $S_c:S_a$ , 即718:VM80SS)参数, 分别测量这几种面积比下的电偶电位 $E_g$ 和电偶电流 $I_g$ 。

● 浸泡实验每组有三对平行样, 其阴阳极面积比分别为 3:1, 1:1, 1:3 和 1:6。718 试片与 VM80SS 试片之间通过螺纹连接实现电接触, 中间采用橡胶密封圈密封以防止缝隙腐蚀, 同时进行两种钢的自腐蚀浸泡实验。实验前后检测溶液的 pH 值。浸泡取样周期根据标准 JB/T 7901-1999, 金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法选择 7 天, 根据电化学实验中电偶电位及电流的测量显示, 偶接后电偶腐蚀的不稳定阶段只有 30min 左右(见图 3.2), 对于 7 天的实验时间, 这一不稳定阶段对腐蚀速率的影响可以忽略不计。浸泡试样除锈后经丙酮擦拭后吹干, 置于干燥器中 24 小时后称重, 计算腐蚀速率。用 SEM 观察试样的表面形貌, 用 EDT 对腐蚀产物进行元素分析。

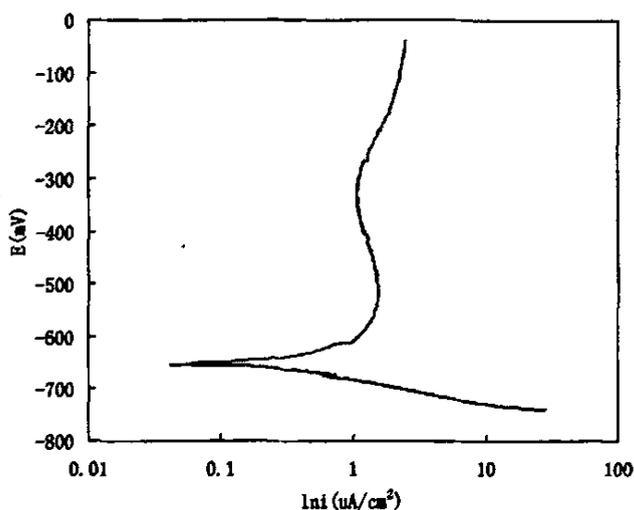
## 3.2 实验结果

### 3.2.1 自腐蚀电位、电流及极化曲线测量

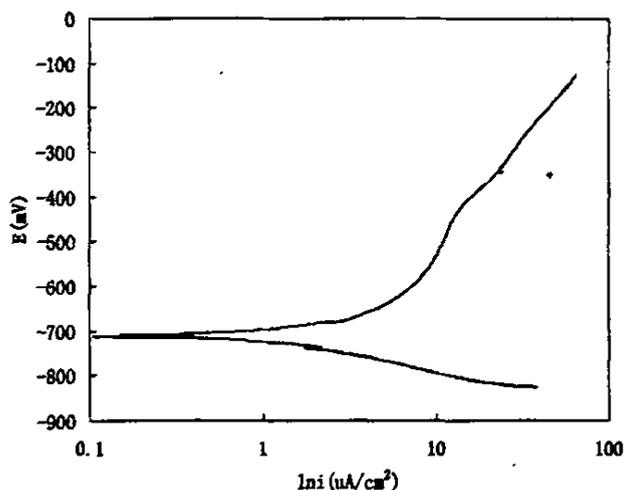
实验连续监测了718合金钢和VM80SS钢在封隔液中浸泡48小时内的自腐蚀电位值, 发现刚开始二者的电位值随时间迅速负移, 后随着时间的延长, 自腐蚀电位值逐渐趋于稳定, 718合金钢的自腐蚀电位变化范围较大, 位于 $-0.65 \sim -0.20V$ 区间内, 但均高于相应的VM80SS的自腐蚀电位值(位于 $-0.71 \sim -0.45V$ 区间内)。二者在封隔液环境中的自腐蚀电位相差不大, 只有几十毫伏。稳定后718合金钢的自腐蚀电位 $E_{con}$ 为 $-653mV$ , 而VM80SS的 $E_{con}$ 为 $-712mV$ 。

由以上测得的自腐蚀电位, 分别对718合金钢和VM80SS钢进行动电位扫描, 得到各自的极化曲线, 如图3.1所示。由图3.1也可以看出, 在该封隔液环境中718合金钢的自腐蚀电位高于VM80SS的自腐蚀电位。根据电偶腐蚀理论, 在同一种介质中, 当存在电位差的两种金属材料相偶接时, 自腐蚀电位较低的金属会有阳极极化电流流过, 作为阳极而腐蚀加剧, 自腐蚀电位较高的金属会有阴极极化电流流过, 作为阴极而腐蚀减缓。因此, 在该封隔液环境中, 当718合金钢与

VM80SS材料偶接时，低电位VM80SS钢作为阳极会加速腐蚀，高电位718合金钢作为阴极会受到保护而腐蚀减缓。



(a) 718合金钢



(b) VM80SS

图3.1 718和VM80SS在封隔液环境中的动电位极化曲线图

分别对封隔液环境中VM80SS钢和718合金钢试样进行线性极化并根据仪器中拟合程序得到材料的自腐蚀电流密度，与以上所得自腐蚀电位一起列于表3.1。由表3.1可见，在封隔液环境下，VM80SS钢的自腐蚀电流密度 $i_{corr}$ 比718合金钢的相应值大，说明未偶合时VM80SS钢在封隔液环境中腐蚀更为严重。

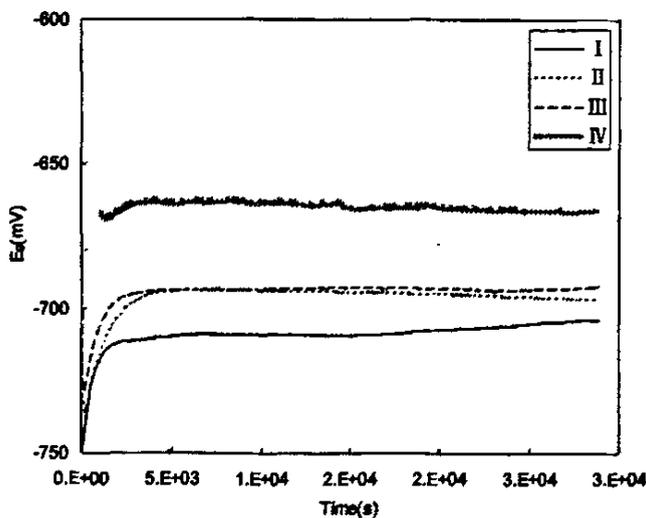
表3.1 VM80SS钢和718合金钢的自腐蚀电位和自腐蚀电流

材料	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
VM80SS	-712	1.23
718	-653	0.03

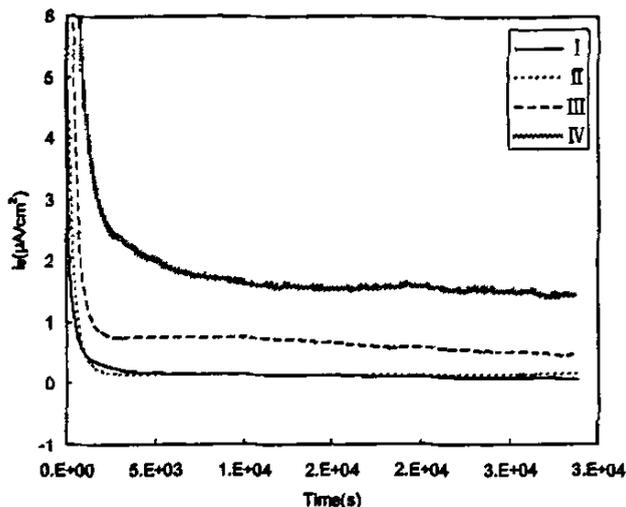
### 3.2.2 电偶腐蚀测量

电偶腐蚀测量表明,偶接后电偶电位相对于VM80SS钢的自腐蚀电位随阴阳极面积比的变化其偏移量变化较大。图3.2为电偶电位和电偶电流密度随时间的变化曲线。

由图3.2可以看出,电偶对刚刚偶接的很短一段时间内,电偶电位和电偶电流密度变化非常剧烈,后随时间的延长,电偶电位及电流密度的数值变化逐渐减小,并逐渐趋于稳定。分析图3.2(a)还可以发现,随着阴阳极面积比的变化,电偶电位依次升高。分析图3.2(b)可知,随着阴阳极面积比的增加,电偶电流密度依次增大。在阴阳极面积比( $S_{718}:S_{VM80SS}$ )分别为 $S_c:S_a=3:1$ 、 $S_c:S_a=1:1$ 、 $S_c:S_a=1:3$ 和 $S_c:S_a=1:6$ 时,在封隔液中浸泡的电偶对趋于稳定的电偶电位分别为 $-667\text{mV}$ 、 $-692\text{mV}$ 、 $-697\text{mV}$ 和 $-704\text{mV}$ ,相应的电偶电流密度分别为 $1.46\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.46\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.08\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。



(a) 电偶电位随时间变化曲线



(b) 电偶电流密度随时间变化曲线

图3.2 718-VM80SS电偶对电偶电位 $E_g$ 和电偶电流密度 $i_g$ 随时间的变化曲线图

- (I)  $S_c:S_a=1:6$ ; (II)  $S_c:S_a=1:3$ ;  
 (III)  $S_c:S_a=1:1$ ; (IV)  $S_c:S_a=3:1$ ;

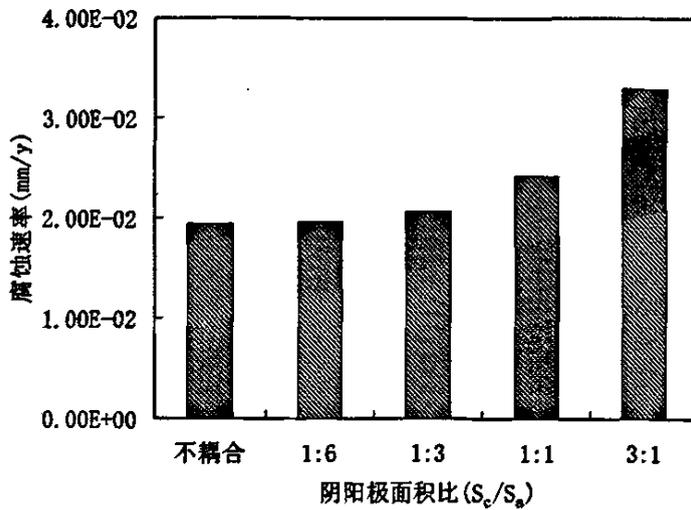
### 3.2.3 浸泡实验

浸泡后的失重实验试件腐蚀外观形貌如图3.3（偶接试件左为718合金钢，右为VM80SS钢）。由图可知718合金钢表面仍很光亮，表明其腐蚀十分轻微；而VM80SS表面已经变成灰黑色，表明其腐蚀较为严重。为了定量比较不同条件下两种材料偶接后各自的腐蚀情况，通过计算其失重实验数据得到各自的腐蚀速率，如图3.4所示。

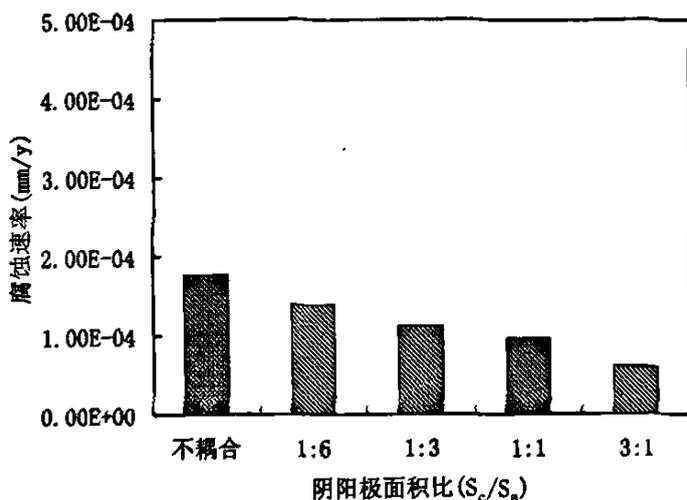
由图3.4可知在封隔液环境中，随着阴阳极面积比的增大，VM80SS试样的腐蚀速率增大，而718合金钢的腐蚀速率减小。对于VM80SS钢，当阴阳极面积比分别为 $S_c:S_a=3:1$ 、 $S_c:S_a=1:1$ 、 $S_c:S_a=1:3$ 和 $S_c:S_a=1:6$ 时，试样在封隔液环境中浸泡168h的平均腐蚀速率分别为 $3.288 \times 10^{-2} \text{mm/y}$ ， $2.408 \times 10^{-2} \text{mm/y}$ ， $2.059 \times 10^{-2} \text{mm/y}$ 和 $1.960 \times 10^{-2} \text{mm/y}$ ，自腐蚀浸泡试样的腐蚀速率为 $1.932 \times 10^{-2} \text{mm/y}$ ，而相应的718合金钢试样的平均腐蚀速率分别为 $6 \times 10^{-5} \text{mm/y}$ ， $1.0 \times 10^{-4} \text{mm/y}$ ， $1.0 \times 10^{-4} \text{mm/y}$ 和 $1.4 \times 10^{-4} \text{mm/y}$ ，自腐蚀浸泡试样的腐蚀速率为 $1.8 \times 10^{-4} \text{mm/y}$ 。



图3.3 718-VM80SS电偶对浸泡试样腐蚀外观形貌



(a) VM80SS失重试样平均腐蚀速率

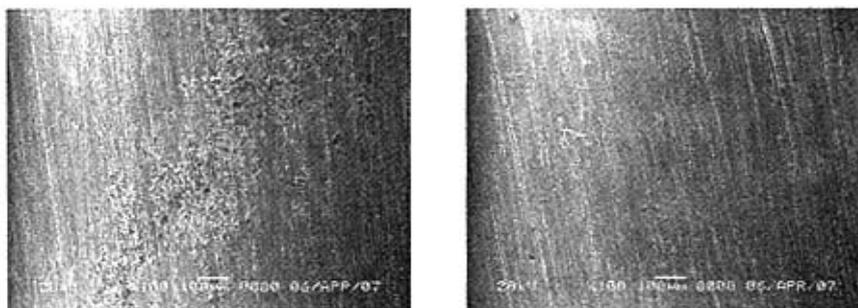


(b) 718失重试样平均腐蚀速率

图 3.4 VM80SS—718 电偶对失重腐蚀速率变化规律图

### 3.2.4 浸泡试样微观形貌观察

由图3.2中所示的浸泡实验数据可知，浸泡后的718试样几乎无腐蚀，VM80SS试样的腐蚀也不严重。图3.5为浸泡后VM80SS试样的腐蚀形貌图片，由图可见，在 $S_c:S_a$ 为3:1时，试样表面存在分布不均的蚀斑，而未与718偶接的试样表面不存在蚀斑，为均匀腐蚀。利用EDS分析图3.5 (a)中蚀斑内的腐蚀产物成分，如图3.6所示，结果显示：蚀斑内成分主要为氧和铁，其原子百分比为O:Fe=31.38:67.23，其中O元素来自溶液中未除尽的氧气。



(a)  $S_c:S_a=3:1$

(b) 未偶接

图3.5 VM80SS浸泡试样腐蚀形貌图

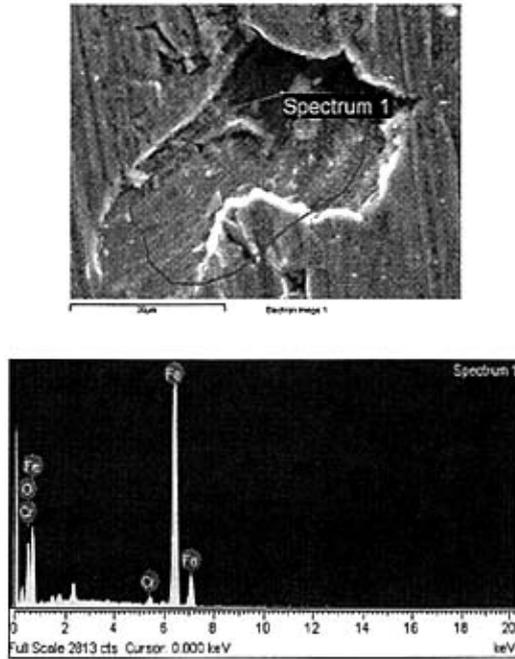
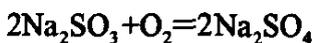


图3.6 VM80SS浸泡试样表面成分EDS图

### 3.3 分析与讨论

#### 3.3.1 VM80SS-718 电偶对的电偶腐蚀行为预测

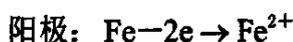
水溶液中通常含有溶解氧，水中的溶解氧可以增加金属的腐蚀，也可以使溶于水中的化学剂氧化变质。脱出水中的溶解氧可以采用加热、气提、抽真空等<sup>[47]</sup>方法，但实际工程应用中最常用的方法是使用除氧剂。在油气井工程中，通常也采用加入除氧剂的方法除去封隔液中溶解的大部分氧以缓解与其接触的金属材料的氧去极化腐蚀。在配置油气田化学工作液时，普遍采用亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )作为除氧剂<sup>[48]</sup>。其除氧机理是利用水中的溶解氧，把 $\text{SO}_3^{2-}$ 氧化成 $\text{SO}_4^{2-}$ ，从而把溶解氧除去。该除氧反应式为：



理论上，每1份溶解氧需消耗8份亚硫酸钠<sup>[49]</sup>。实际应用中，根据经验通常在清水中加入1~2%（质量比）的亚硫酸钠。加入除氧剂后溶液中的溶解氧不

可能完全被除尽，仍然会有一部分残留。结合以上腐蚀产物成分分析，该溶液环境中金属的腐蚀主要还是氧去极化腐蚀。

分析图3.1可知，两种材料的阴极过程均受到电化学活化控制。实验过程中，封隔液的pH值约为8，因此两种钢的阴极过程均为氧在弱碱性环境中的去极化过程。718合金钢的阴极过程为电化学活化控制，而阳极过程在某一电位范围内随着阳极极化的继续进行，出现电流密度的增大速度突然下降，甚至基本保持不变的现象，说明存在钝化区。VM80SS钢的阳极极化电流密度随极化电位的升高一直呈上升趋势，也是受到电化学活化控制。两种试样的电极反应均为：



下文将结合电偶腐蚀实验测得的电偶电流密度数据分析耦合对金属腐蚀行为的影响，以及阴阳极面积比对电偶腐蚀的影响。

### 3.3.2 电偶腐蚀效应的计算

通常采用电偶腐蚀效应 $\gamma$ 表征耦合对材料电偶腐蚀行为的影响。根据F. Mansfeld的研究<sup>[50,51]</sup>，当电偶对的阳极上仅发生金属的溶解反应时，阳极金属的电偶腐蚀效应 $\gamma_A$ 可通过下式计算：

$$\gamma_A = \frac{i_a^a}{i_{corr}^a} = \frac{i_g + |i_a^c|}{i_{corr}^a} \approx \frac{i_g}{i_{corr}^a} \quad (3-1)$$

同时电偶腐蚀效应也可以根据电偶对浸泡实验的失重进行计算：

$$\gamma_A = \frac{i_a^a}{i_{corr}^a} = \frac{i_g + |i_a^c|}{i_{corr}^a} = \frac{\Delta W'_A}{\Delta W_A} = \frac{v'_A}{v_A} \quad (3-2)$$

式中： $i_{corr}^a$ 和 $i_a^a$ 分别是耦合前后阳极金属的阳极腐蚀电流密度， $\Delta W_A$ 和 $\Delta W'_A$ 分别是耦合前后阳极材料的失重， $v_A$ 和 $v'_A$ 分别是耦合前后阳极材料的腐蚀速率。

上式中的 $i_g$ 采用实验周期内测量的平均电偶电流密度的值代入进行计算。

平均电偶电流密度的数值求解如下：把实验周期内的 $i_g(t)$ 积分后求平均，所得

到的就是平均电偶电流密度，计算公式如下：

$$i_g = \frac{I_g}{S_A} = \frac{1}{S_A \times T} \int_0^T I_g(t) dt \quad (3-3)$$

根据公式 (3-1)，(3-2)，(3-3) 和 (3-4) 计算耦合后的电偶腐蚀效应，结果如表3.2所示：

表3.2 根据电化学测量和失重实验数据计算得到VM80SS的电偶腐蚀效应

电偶对	介质	阴阳极面积比 (S <sub>c</sub> :S <sub>a</sub> )	电化学测量数据及计算值 (VM80SS)				失重实验数据及计算值 (VM80SS)		
			i <sub>g</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	γ <sub>1</sub>	γ <sub>1</sub> '	V' <sub>A</sub> (mm×10 <sup>-2</sup> /y)	V <sub>A</sub> (mm×10 <sup>-2</sup> /y)	γ <sub>2</sub>
718- VM80SS	井下封隔液	1:6	0.18	1.23	0.15	1.15	1.960	1.932	1.01
		1:3	0.21		0.17	1.17	2.059		1.07
		1:1	0.84		0.68	1.68	2.408		1.25
		3:1	2.00		1.62	2.62	3.288		1.70

分析表3.2可以发现，在阴阳极面积比为3:1时，根据浸泡实验VM80SS钢的腐蚀速率计算得到的电偶腐蚀效应值 γ<sub>2</sub> 与相应的电化学实验方法得到的电偶腐蚀效应值 γ<sub>1</sub> 相差不大，但随着阴阳极面积比的减小，二者相差越来越大，在 S<sub>c</sub>:S<sub>a</sub> = 1:1 时，γ<sub>2</sub> 约为 γ<sub>1</sub> 的 1.8 倍，在 S<sub>c</sub>:S<sub>a</sub> = 1:3 时和 S<sub>c</sub>:S<sub>a</sub> = 1:6 时，γ<sub>2</sub> 甚至是 γ<sub>1</sub> 的 5~6 倍之多。且当 S<sub>c</sub>:S<sub>a</sub> = 1:1、1:3 和 1:6 时，电化学实验方法得到的电偶腐蚀效应值 γ<sub>1</sub> 均小于 1，这说明 VM80SS 在与 718 耦合后的电偶电流甚至小于耦合前的自腐蚀电流。因此，根据公式 (3-1) 计算这一材料的电偶腐蚀效应，特别是阴阳极面积比很小的情况下是不准确的。实际上，在耦合后阳极金属极化很小时（即对于电偶对中阳极 E<sub>g</sub> ≈ E<sub>corr</sub> 时），存在 I<sub>g</sub> ≈ I<sub>d</sub> - I<sub>corr</sub><sup>[50]</sup>，因此，公式 (3-1) 应修

正为:

$$\gamma = \frac{i'_A}{i_A} = \frac{i_g + i_{corr}}{i_{corr}} = 1 + \frac{i_g}{i_{corr}} \quad (3-4)$$

但根据公式(3-4)计算电化学实验方法所得的电偶腐蚀效应 $\gamma_1'$ 虽然均大于1(见表3.2),但除个别数值外,仍与浸泡实验方法所得的相应 $\gamma_2$ 值偏差较大。这说明在本实验体系下,阳极金属VM80SS试样表面不仅发生阳极溶解反应,该表面上的阴极吸氧反应速率也很大,公式(3-1)中的 $|i_a^c|$ 值不可忽略。根据F. Mansfeld的推导<sup>[51]</sup>,当阳极金属在偶合后电位仅发生很小的偏移,而且阳极上阳极过程和阴极过程均以很大速度进行时,阳极金属表面的阳极总电流不遵循Tafel行为,其阳极溶解电流为:

$$I_d = I_A^a(\varphi_g) = |I_A^c(\varphi_g)| + |I_B^c(\varphi_g)| = I_g + |I_A^c(\varphi_g)| \quad (3-5)$$

假设阴阳极区的每一个分电流均遵循Tafel行为,可以推导出:

$$\frac{I_d}{I_g} = \frac{i_d^a}{i_g^a} = 1 + \frac{i_g^c S_a}{i_g^c S_c} \quad (3-6)$$

上述各式中: $I_A^a(\varphi_g)$ 为阳极金属的阳极电流, $i_g^a$ 和 $i_g^c$ 分别是阳极金属和阴极金属阴极反应的交换电流密度, $S_a$ 和 $S_c$ 分别为阳极和阴极金属的暴露面积。

由公式(3-5)可以看出, $I_g < I_d$ 。因此根据ZRA测量得到的数据通过公式(3-1)和(3-3)计算出来的电偶腐蚀效应会小于由浸泡实验得到的相应的电偶腐蚀效应值。也就是说,根据公式(3-1)和(3-3)分析在本实验体系中的电偶腐蚀效应得到的结果是不完全准确的。Mansfeld等人认为<sup>[50,51]</sup>这种差异是由于阳极金属表面存在局部微电池而引起的。

根据本实验的结果,对于四种不同阴阳极面积比的电偶腐蚀而言,其阳极溶解电流不等于电偶电流,阳极区上同时发生阴极反应,电偶腐蚀效应的计算必须根据阳极溶解电流的大小进行,而不能作近似处理。

### 3.3.3 阴阳极面积比对电偶腐蚀的影响

如1.3.2.4节中所述，电偶腐蚀过程中，阴阳极面积比对电偶电位、电偶电流都有很大影响。

将已测得的趋于稳定时阳极金属VM80SS和阴极金属718的自腐蚀电位以及二者偶合后的电偶电位值列于表3.3。

表3.3 阴阳极金属的自腐蚀电位与偶合电位值比较

VM80SS 自腐蚀电位	不同阴阳极面积比 ( $S_c:S_a$ ) 情况下电偶电位				718 自腐蚀电位
	1:6	1:3	1:1	3:1	
-712mV	-704mV	-697mV	-692mV	-667mV	-653mV

分析表3.3可以发现：在封隔液实验环境中，阴阳极面积比越小，电偶电位越接近作为阳极的VM80SS试样的自腐蚀电位；随着阴阳极面积比的增大，电偶电位向正方向移动，越来越接近作为阴极的718试样的自腐蚀电位。分析表3.2中电偶电流密度可以发现，随着阴阳极面积比的增大电偶电流密度呈上升趋势。作电偶电位与阴阳极面积比的对数关系图（图3.7）及电偶电流密度与阴阳极面积比关系图（图3.8），可以发现，面积比对电偶电位、电偶电流密度的影响与 E. P. Rajiv 等人<sup>[33]</sup>和孙冬柏等人<sup>[23]</sup>研究所得的结论相同：随着阴阳极面积比的增大，电偶电位基本呈现对数增长的趋势，而电偶电流密度基本上呈线性增长。

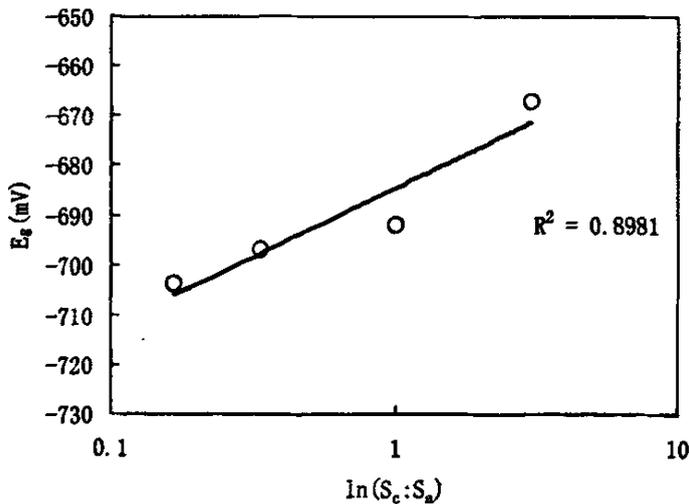
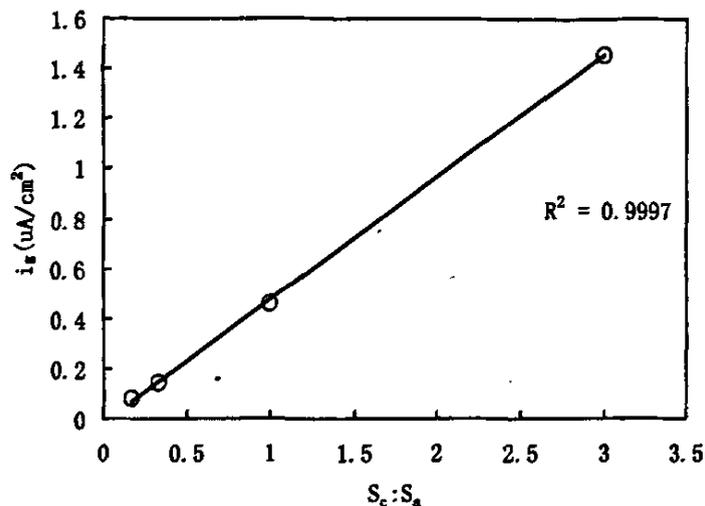


图3.7  $E_g$ 与 $\ln(S_c:S_a)$ 关系曲线


 图3.8  $i_g$ 与 $S_c:S_a$ 关系曲线

### 3.3.4 电偶对间距对电偶腐蚀的影响

根据腐蚀电化学原理, 由于电偶对阴阳极之间距离越远, 溶液电阻就会越大, 所以电偶对之间的距离对电偶腐蚀电流会产生很大的影响。A. Tahara等人<sup>[45]</sup>研究了Fe-Zn电偶对在水薄膜溶液中的电偶腐蚀行为, 得出电偶电流密度与阴阳极间距  $x$  之间的关系如下:

$$I_g = I_0 \exp(-x/L) \quad (3-7)$$

其中

$$L = (R_p / \rho_s)^{1/2} \quad (3-8)$$

$$I_0 = V_0 / (R_p \rho_s)^{1/2} \quad (3-9)$$

式中,  $V_0$ 是指阴阳极金属接触处的电位;  $R_p$ 是指阴阳极金属单位长度上的极化电阻;  $\rho_s$ 是指测量试样表面水薄膜的溶液电阻率。  $L$ 可认为是度量电偶试样上产生明显电偶电流的有效距离的一种方式。

从式中可以看出,  $R_p$ 越高, 或 $\rho_s$ 越低, 则 $L$ 值越小, 这种情况下电偶电流分布范围越宽。反之, 电偶电流分布范围越窄, 说明极化电阻 $R_p$ 越小, 或溶液

电阻率  $\rho_s$  越大。

由式 (3-7) 可知,  $\ln(I_g)$  与  $x$  之间存在如下线性关系:

$$\ln(I_g) = \ln(I_0) - x/L \quad (3-10)$$

斜率越大, 则电偶电流分布范围越窄。

在 G. L. Song 等人<sup>[42]</sup>对 AZ91D 镁合金分别与铝合金、铁、锌之间的电偶腐蚀行为的研究中, 设计了一套特殊的试验装置用来测试电偶腐蚀中的电流密度分布, 也得出如上结论: 电偶电流密度随着与阴阳极接触处距离的增加基本呈指数分布。

如上所述, 若阳极金属表面的阳极总电流遵循 Tafel 行为, 则电偶试样的腐蚀速率与所测得的电偶电流密度一样, 随着与阴阳极接触处距离的增加基本呈指数分布, 阴阳极金属接触部位的腐蚀严重, 随着与接触部位距离的增加腐蚀速率越来越低。

但电偶试样的腐蚀速率与阴阳极间距并不一定存在以上关系。如 3.3.2 节中所述, 当阳极上阳极过程和阴极过程均以很大速度进行时, 电偶试样的腐蚀速率就不能以外电路测得的电偶电流密度来衡量。如图 3.3 中的电偶腐蚀试样, 其接触部位与远离接触部位的腐蚀差异并不大, 其原因可能是阳极试样在远离接触处的部位存在微电池, 表面不仅发生阳极溶解反应, 同时阴极过程也以较大的速度进行。

### 3.4 本章小结

根据本实验结果, 可以得出如下结论:

(1) 在四川罗家寨气田井下封隔液体系中, 常温常压下 VM80SS 钢的自腐蚀电位较 718 合金钢的相应值为负, 当二者偶合后, VM80SS 作为阳极会加速腐蚀, 718 钢作为阴极会受到保护而腐蚀减缓。根据理论分析及腐蚀产物 EDS 分析显示该溶液体系中 VM80SS 钢和 718 合金钢的腐蚀为氧去极化腐蚀。

(2) 偶接后 VM80SS 钢的电偶腐蚀效应随阴阳极面积比的增大而增大, 但通过失重实验得到的电偶腐蚀效应远大于通过电化学实验得到的相应值, 根据理论分析及前人研究结果, 这有可能是偶接后作为阳极的金属表面阳极溶解电

流大于ZRA测得的电偶电流，即VM80SS表面不仅存在金属阳极溶解过程，同时存在阴极过程。

(3) 随着阴阳极面积比的增大，电偶电位基本呈现对数增长的趋势，而电偶电流密度基本呈线性增长。

(4) 在封隔液环境下，VM80SS钢的自腐蚀电位低于718合金钢的相应值，若构成电偶对则VM80SS作为阳极腐蚀加剧，但二者自腐蚀电位相差只有约60mV，且耦合后的电偶电流密度及腐蚀速率也很小（阴阳极面积比为3:1时腐蚀速率为0.033mm/y），因此在该体系中阴阳极面积比小于3:1的情况下电偶腐蚀并不严重，但根据电偶电流密度随阴阳极面积比的增大呈线性增长的规律，当阴极金属面积远大于阳极金属面积时电偶腐蚀效应便很严重。

## 4. N08028—BG95SS 电偶对电偶腐蚀行为研究

根据对油气井生产管柱结构的分析（见第一章1.1、1.2节），油管 and 套管材料都同时暴露于封隔液环境中，且通过封隔器实现电接触，完全满足电偶腐蚀发生的三个条件。本章主要以酸性油气井通常使用的油套管钢N08028和BG95SS为实验材料，通过电化学实验和浸泡实验研究了常温常压下四川罗家寨气田井下封隔液环境中二者之间的电偶腐蚀行为，分析了阴阳极面积比对电偶腐蚀行为的影响，对N08028钢和BG95SS钢在油气井生产管柱中的应用具有一定的借鉴意义。

### 4.1 实验介绍

实验材料为N08028镍基合金钢和BG95SS低合金钢，其化学成分见表2.1。将N08028镍基合金钢和BG95SS低合金钢根据实验要求进行线切割加工。根据标准JB/T 7901—1999，金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法，浸泡实验试样表面打磨至120#水砂纸。电化学测试试样与导线连接后，用环氧树脂涂封，试样表面打磨至800#水砂纸。

实验介质选用四川罗家寨气田井下用封隔液，pH值为8。实验在常温常压下进行。

电化学测量包括动电位极化、线性极化和ZRA测量。未经特殊说明，电化学测量测得的数值均为相对于饱和甘汞电极（饱和KCl电极）而言。

- 动电位极化和线性极化采用EG&G公司的M-283电化学测量仪，动电位极化扫描速率为1mV/s，极化范围设定为-200mV~+500mV（相对于自腐蚀电位）。线性极化扫描速率为0.033mV/s，极化范围设定为±10mv。实验采用三电极体系，待研究试样为工作电极，饱和甘汞电极（SCE）为参比电极，石墨电极为辅助电极。

- ZRA测量使用EG&G公司的M-283电化学测量仪中的电偶腐蚀测量技术，采用三电极体系。自腐蚀电位的测量分别以N08028和BG95SS作为工作电极，石墨电极为对电极，饱和甘汞电极作为参比电极，得到试样的自腐蚀电位 $E_{K1}$ 和 $E_{K2}$ 。电偶腐蚀测量以N08028和BG95SS分别作为工作电极1和2，饱和甘汞电

极作为参比电极,电偶对选择3:1,1:1,1:3,1:6四种不同的阴阳极面积比( $S_c:S_a$ ,即N08028:BG95SS)参数,分别测量这几种面积比条件下的电偶电位 $E_g$ 和电偶电流 $I_g$ 。

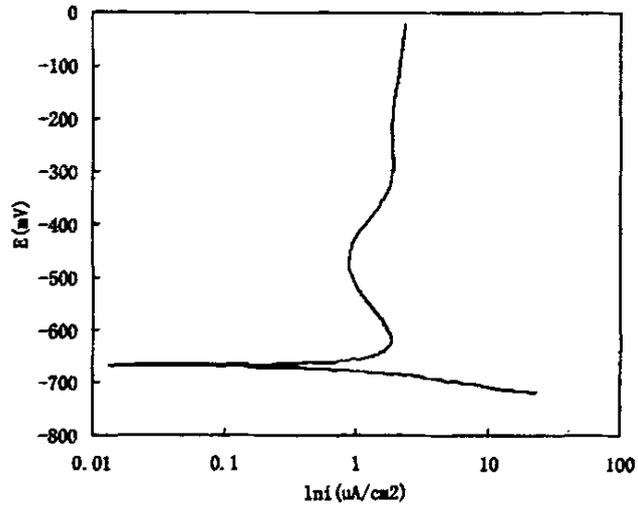
● 浸泡实验每组有三对平行样,其阴阳极面积比分别为3:1,1:1,1:3和1:6。N08028试片与BG95SS试片之间通过螺纹连接实现电接触,中间采用橡胶密封圈密封以防止缝隙腐蚀,同时进行两种钢的自腐蚀浸泡实验。实验前后检测溶液的pH值。浸泡取样周期根据标准JB/T 7901-1999,金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法选择7天,根据电化学实验中电偶电位及电流的测量显示,偶接后电偶腐蚀的不稳定阶段只有30min左右(见图4.2),对于7天的实验时间,这一不稳定阶段对腐蚀速率的影响可以忽略不计。浸泡试样除锈后经丙酮擦拭后吹干,置于干燥器中24小时后称重,计算腐蚀速率。用SEM观察试样的表面形貌,用EDT对腐蚀产物进行元素分析。

## 4.2 实验结果

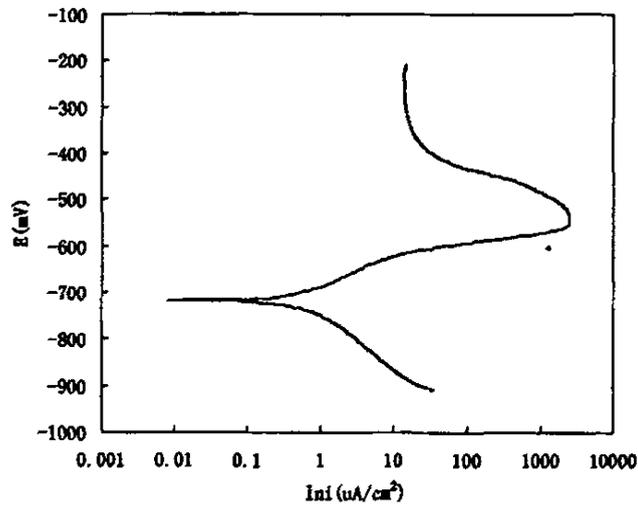
### 4.2.1 自腐蚀电位、电流及极化曲线测量

实验连续监测了N08028和BG95SS钢在封隔液中浸泡48小时内的自腐蚀电位值,发现刚开始二者的电位值随时间迅速负移,后随着时间的延长,自腐蚀电位值逐渐趋于稳定,N08028的自腐蚀电位位于 $-0.67\sim-0.40\text{V}$ 区间内,高于相应的BG95SS的自腐蚀电位值(位于 $-0.72\sim-0.45\text{V}$ 区间内)。二者在封隔液环境中的自腐蚀电位相差不大,只有几十毫伏。稳定后N08028的自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}$ 为 $-668\text{mV}$ ,而BG95SS的 $E_{\text{corr}}$ 为 $-717\text{mV}$ 。

由以上测得的自腐蚀电位,分别对N08028和BG95SS钢进行动电位扫描,得到各自的极化曲线,如图4.1所示。由图4.1也可以看出,在该封隔液环境中N08028的自腐蚀电位高于BG95SS的自腐蚀电位。根据电偶腐蚀理论,在同一种介质中,当存在电位差的两种金属材料相偶接时,自腐蚀电位较低的金属会有阳极极化电流流过,作为阳极而腐蚀加剧,自腐蚀电位较高的金属会有阴极极化电流流过,作为阴极而腐蚀减缓。因此,在该封隔液环境中,当N08028与BG95SS材料偶接时,BG95SS作为阳极会加速腐蚀,N08028作为阴极会受到保护而腐蚀减缓。



(a) N08028钢



(b) BG95SS钢

图4.1 N08028和BG95SS在封隔液环境中的动电位极化曲线图

分别对封隔液环境中BG95SS钢和N08028钢试样进行线性极化并根据仪器中拟合程序得到材料的自腐蚀电流密度,与以上所得自腐蚀电位一起列于表4.1。由表4.1可见,在封隔液环境下,BG95SS钢的自腐蚀电流密度 $i_{corr}$ 比N08028的相应值大,说明未偶合时BG95SS钢在封隔液环境中腐蚀更为严重。

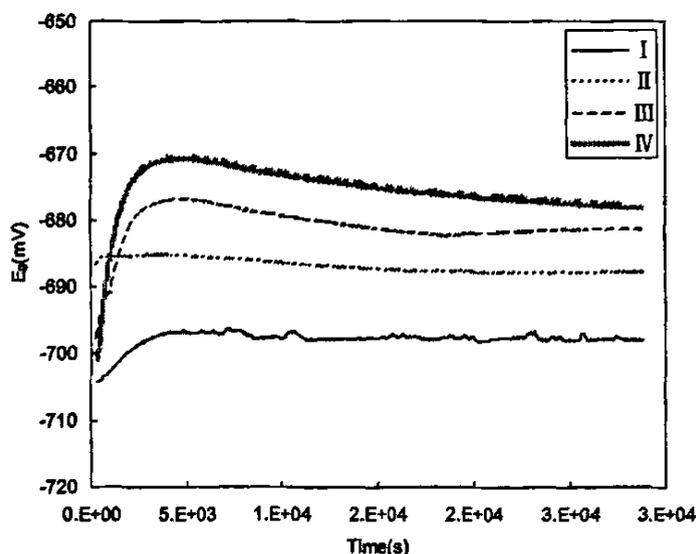
表4.1 N08028和BG95SS的自腐蚀电位和自腐蚀电流

材料	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
N08028	-668	0.04
BG95SS	-717	1.10

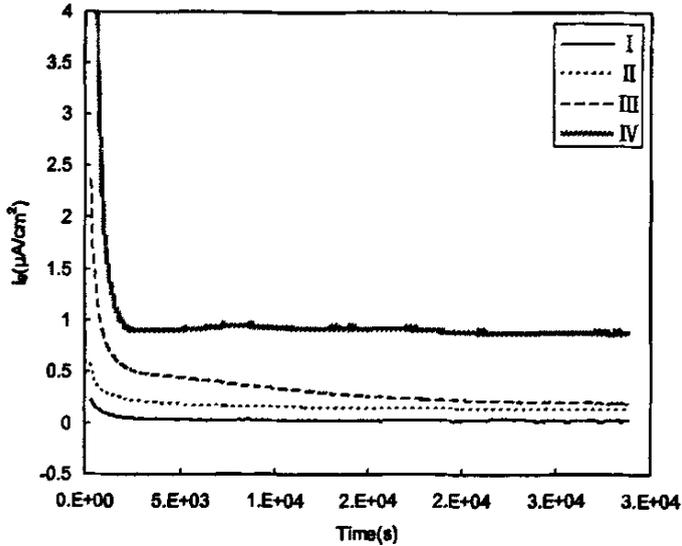
#### 4.2.2 电偶腐蚀测量

电偶腐蚀测量表明,偶接后电偶电位在BG95SS钢和N08028钢的自腐蚀电位之间范围内变化较为均匀。图4.2为电偶电位和电偶电流密度随时间的变化曲线。

由图4.2,电偶对刚刚偶接的很短一段时间内,电偶电位和电偶电流密度变化较为剧烈,后随时间的延长,电偶电位及电偶电流密度的数值变化逐渐减小,并逐渐趋于稳定。分析图4.2(a)还可以发现,随着阴阳极面积比的增加,电偶电位依次升高,向靠近N08028自腐蚀电位方向移动。分析图4.2(b)可知,随着阴阳极面积比的增加,电偶电流密度依次增大。在面积比分别为 $S_c:S_a=3:1$ 、 $S_c:S_a=1:1$ 、 $S_c:S_a=1:3$ 和 $S_c:S_a=1:6$ 时,在封隔液中浸泡的电偶对趋于稳定的电偶电位分别为 $-678\text{mV}$ 、 $-682\text{mV}$ 、 $-688\text{mV}$ 和 $-698\text{mV}$ ,相应的电偶电流密度分别为 $0.88\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.19\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.13\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.02\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。



(a) 电偶电位随时间变化曲线



(b) 电偶电流密度随时间变化曲线

图4.2 电偶电位 $E_g$ 和电偶电流密度 $i_g$ 随时间的变化曲线图

(I)  $S_c:S_a=1:6$ ; (II)  $S_c:S_a=1:3$ ;

(III)  $S_c:S_a=1:1$ ; (IV)  $S_c:S_a=3:1$ ;

#### 4.2.3 浸泡实验

浸泡后的失重实验试件腐蚀外观形貌如图4.3（偶接试件左为N08028钢，右为BG95SS钢）。由图可知N08028合金钢表面仍很光亮，说明其腐蚀速率很低，甚至无腐蚀；而BG95SS表面已经变成灰黑色，说明其存在腐蚀，且腐蚀速率比N08028合金大得多。

将失重实验数据计算得到的腐蚀速率作图，如图4.4，可知在封隔液环境中，随着阴阳极面积比的增大，BG95SS试样的腐蚀速率增大，而N08028的腐蚀速率减小。对于BG95SS钢，当阴阳极面积比分别为 $S_c:S_a=3:1$ 、 $S_c:S_a=1:1$ 、 $S_c:S_a=1:3$ 和 $S_c:S_a=1:6$ 时，试样在封隔液环境中浸泡168h的平均腐蚀速率分别为 $2.763 \times 10^{-2} \text{mm/y}$ 、 $2.198 \times 10^{-2} \text{mm/y}$ 、 $1.897 \times 10^{-2} \text{mm/y}$ 和 $1.648 \times 10^{-2} \text{mm/y}$ ，自腐蚀浸泡试样的腐蚀速率为 $1.411 \times 10^{-2} \text{mm/y}$ ，而N08028合金钢试样的相应值分别为 $2.0 \times 10^{-4} \text{mm/y}$ 、 $3.2 \times 10^{-4} \text{mm/y}$ 、 $3.8 \times 10^{-4} \text{mm/y}$ 和 $4.9 \times 10^{-4} \text{mm/y}$ ，自腐蚀浸泡试样的腐蚀速率为 $4.7 \times 10^{-4} \text{mm/y}$ 。

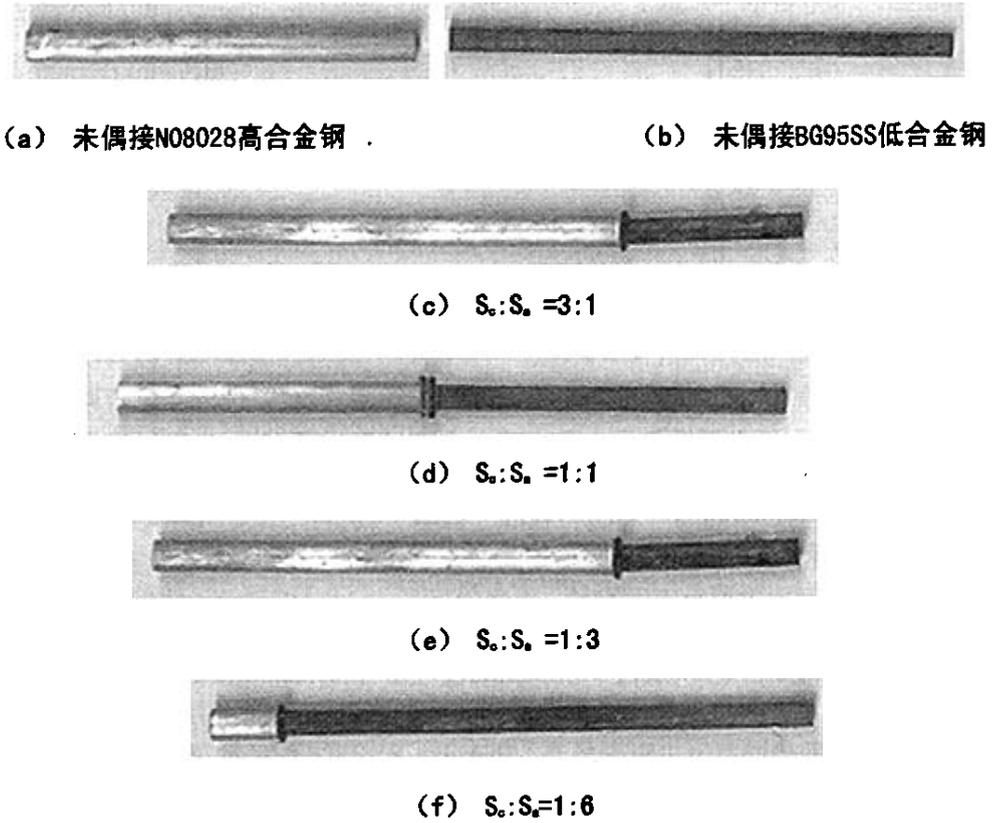
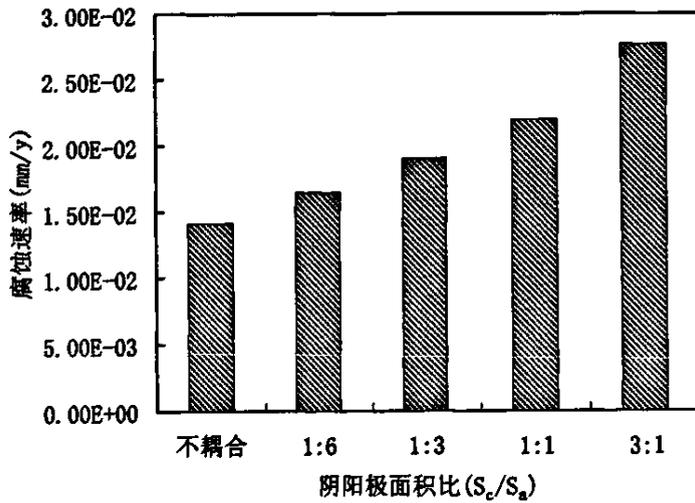
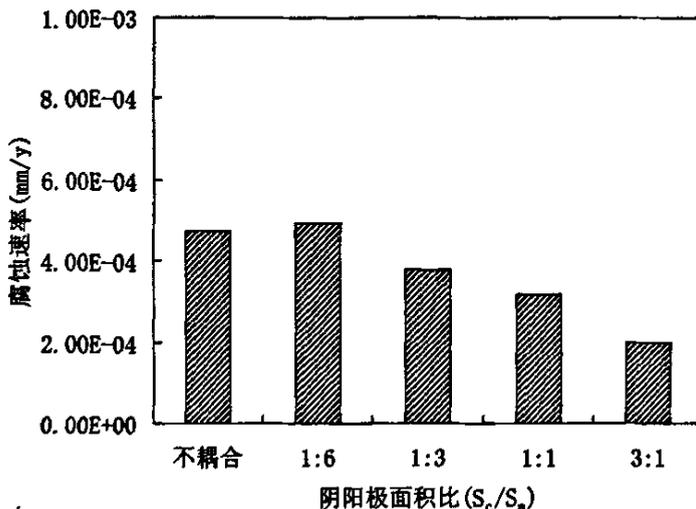


图4.3 N08028—BG95SS电偶对浸泡试件腐蚀外观形貌



(a) BG95SS失重试样平均腐蚀速率

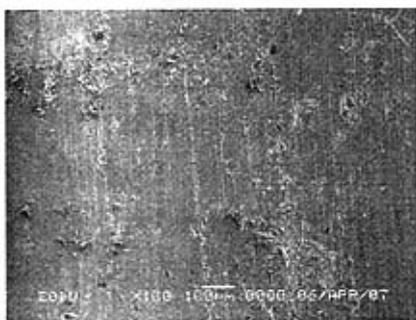


(b) N08028失重试样平均腐蚀速率

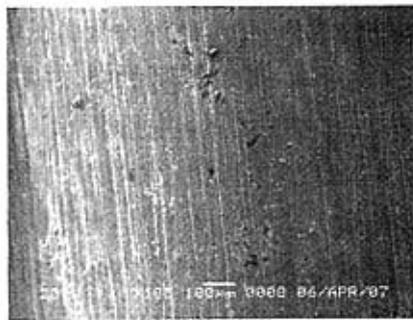
图4.4 N08028-BG95SS电偶对失重腐蚀速率变化规律图

#### 4.2.4 浸泡试样微观形貌观察

由图4.2中所示的浸泡实验数据可知，浸泡后的N08028试样几乎无腐蚀，BG95SS试样的腐蚀也不严重。图4.5为浸泡后BG95SS试样的腐蚀形貌图片，由图可见，在 $S_c:S_a$ 为3:1时，试样表面存在分布不均的蚀斑，而未与N08028偶接的试样表面不存在蚀斑，为均匀腐蚀。利用EDS分析图4.5 (a) 中蚀斑内的腐蚀产物成分，如图4.6所示，结果显示：蚀斑内成分主要为氧和铁，其原子百分比为O:Fe=36.23:63.67，其中O元素来自溶液中未除尽的氧气。



(a)  $S_c:S_a=3:1$



(b) 未偶接

图4.5 BG95SS浸泡试样腐蚀形貌图

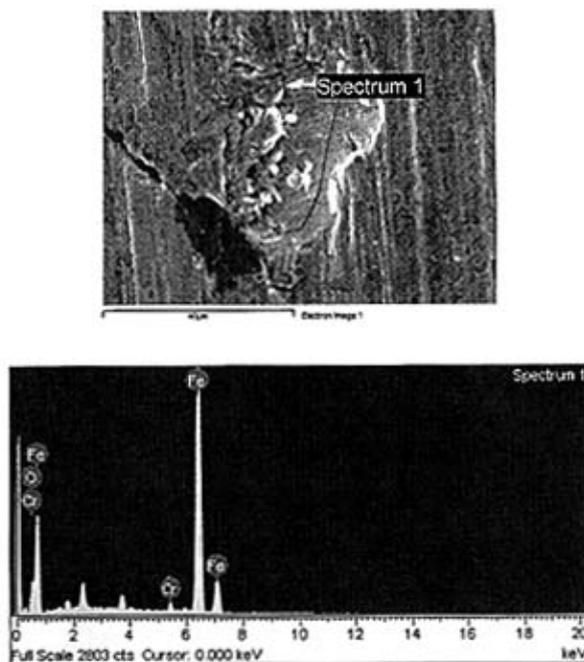


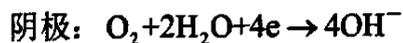
图4.6 BG95SS浸泡试样表面成分EDS图

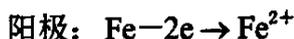
## 4.3 分析与讨论

### 4.3.1 N08028—BG95SS 电偶对的电偶腐蚀行为预测

与3.3.1节叙述的相同，封隔液介质中采用亚硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ）作为除氧剂。加入除氧剂后溶液中的溶解氧大部分被除去，但仍会有一部分残留。结合以上腐蚀产物成分分析，这两种金属在该溶液环境中的腐蚀主要还是氧去极化腐蚀。

分析图4.1可知，两种材料的阴极过程均受到电化学活化控制。实验前后，封隔液的pH值约为8，因此两种钢的阴极过程均为氧在弱碱性环境中的去极化过程。N08028钢的阳极过程在某一电位范围内出现随着阳极极化的继续进行电流密度的增大速度突然下降，电流密度基本保持不变的现象，BG95SS钢的阳极过程也出现随着阳极极化的继续进行电流密度突然呈下降趋势的现象，这说明二者的阳极极化都存在钝化区。两种试样的电极反应均为：





下文将结合电偶腐蚀实验测得的电偶电流数据分析偶合对金属腐蚀行为的影响, 以及阴阳极面积比对电偶腐蚀的影响。

### 4.3.2 电偶腐蚀效应的计算

通常采用电偶腐蚀效应 $\gamma$ 表征偶合对材料电偶腐蚀行为的影响。根据F. Mansfeld等人的研究<sup>[50,51]</sup>, 当电偶对的阳极上仅发生金属的溶解反应时, 阳极金属的阳极溶解电流密度 $i_a$ 与电偶电流密度 $i_g$ 之间存在如下关系:

$$i_a = i_g + |i_a^c| \approx i_g \quad (4-1)$$

电化学实验方法所得数据的电偶腐蚀效应 $\gamma_1$ 可以通过3.3.2节中公式(3-1)、公式(3-3)计算, 失重实验的电偶腐蚀效应 $\gamma_2$ 可以通过公式(3-2)进行计算。

根据公式(3-1), (3-2)和(3-3)计算偶合后的电偶腐蚀效应, 结果如表4.2所示:

表4.2 根据电化学测量和失重实验数据计算得到BG95SS的电偶腐蚀效应

电偶对	介质	阴阳极面积比 ( $S_c:S_a$ )	电化学测量数据及计算值 (BG95SS)				失重实验数据及计算值 (BG95SS)		
			$i_g$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\gamma_1$	$\gamma_1'$	$V'_A$ ( $mm \times 10^{-2}/y$ )	$V_A$ ( $mm \times 10^{-2}/y$ )	$\gamma_2$
N08028 — BG95SS	井下封隔液	1:6	0.04	1.10	0.03	1.03	1.648	1.411	1.17
		1:3	0.17		0.15	1.15	1.897		1.34
		1:1	0.37		0.34	1.34	2.198		1.56
		3:1	1.14		1.04	2.04	2.763		1.96

分析表4.2可以发现, 在阴阳极面积比为3:1时, 根据浸泡实验VM80SS钢的腐蚀速率计算得到的电偶腐蚀效应值 $\gamma_2$ 与相应的电化学实验方法得到的电偶腐蚀效应值 $\gamma_1$ 就存在一定差距, 且随着阴阳极面积比的减小, 二者相差越来越大, 在 $S_c:S_a=1:1$ 时,  $\gamma_2$ 约为 $\gamma_1$ 的5倍, 在 $S_c:S_a=1:3$ 时和 $S_c:S_a=1:6$ 时,  $\gamma_2$ 甚至是 $\gamma_1$ 的10倍之多。且当 $S_c:S_a=1:1$ 、 $1:3$ 和 $1:6$ 时, 电化学实验方法得到的电偶腐蚀效应值 $\gamma_1$ 均小于1, 这说明BG95SS在与N08028耦合后的电偶电流甚至小于耦合前的自腐蚀电流, 证明在该实验体系中阳极金属的阳极溶解电流与所测得的电偶电流值之间并不相等, 且差距很大, 也即是说, 在电偶腐蚀实验的阳极金属BG95SS试样表面不仅存在金属的阳极溶解, 而且阴极反应也在以很快的速度进行。

根据3.3.2节所述F. Mansfeld等人的研究<sup>[50]</sup>, 该情况下阳极金属的阳极溶解电流与电偶电流之间存在公式(3-5)的关系, 即:

$$I_d = I_A^a(\varphi_g) = |I_A^c(\varphi_g)| + |I_B^c(\varphi_g)| = I_g + |I_A^c(\varphi_g)|$$

并且

$$I_d = I_{corr} \exp\left(\frac{\varphi_g - \varphi_{corr}}{0.434b_a}\right) \quad (4-2)$$

$$I_g = I_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{\varphi_g - \varphi_{corr}}{0.434b_a}\right) - \exp\left(\frac{\varphi_g - \varphi_{corr}}{0.434b_c}\right) \right\} \quad (4-3)$$

因此有

$$\frac{I_g}{I_d} = 1 - \exp\left\{ -\left(\frac{b_a - b_c}{0.434b_a b_c}\right)(\varphi_g - \varphi_{corr}) \right\} \quad (4-4)$$

由公式(4-4)可以看出, 当阳极金属表面极化很大即 $\varphi_g \gg \varphi_{corr}$ 时,  $I_g \approx I_d$ ;

而当极化很小即 $\varphi_g \approx \varphi_{corr}$ 时, 通过公式(4-3)可得:

$$I_g = I_d - I_{corr} \exp\left(-\frac{\varphi_g - \varphi_{corr}}{0.434b_c}\right) \approx I_d - I_{corr} \quad (4-5)$$

根据公式(4-5), 耦合后当阳极金属极化很小时电偶电流应该等于阳极

溶解电流的增加值, 这种情况下电偶腐蚀效应计算应采用3.3.2节中公式(3-4), 即:

$$\gamma = \frac{i_a^a}{i_{corr}^a} = \frac{i_g + i_{corr}^a}{i_{corr}^a} = 1 + \frac{i_g}{i_{corr}^a}$$

因此, 这种情况下根据电化学测量得到的数据通过公式(3-1)和(3-3)计算出来的电偶腐蚀效应总会小于由浸泡实验得到的相应的电偶腐蚀效应值。也就是说, 根据公式(3-1)和(3-3)分析在本实验体系中的电偶腐蚀效应得到的结果是不完全准确的。由以上分析, 该实验体系下电化学实验数据的电偶腐蚀效应 $\gamma_1$ 计算应采用公式(3-4)。重新对表4.2中数据进行计算得出电偶腐蚀效应 $\gamma_1'$ 发现, 除电偶试样的阴阳极面积比为3:1时 $\gamma_1'$ 大于浸泡实验的相应值外, 其余的 $\gamma_1'$ 值均小于相应的 $\gamma_2$ 值。这说明, 相对于与实际腐蚀速率更接近的浸泡实验结果, 采用电化学实验方法所测数据计算电偶腐蚀效应存在偏差。

根据本实验的结果, 对于四种不同阴阳极面积比的电偶腐蚀而言, 其阳极溶解电流不等于电偶电流, 阳极区上同时发生阴极反应, 电偶腐蚀效应的计算必须根据阳极溶解电流的大小进行, 而不能作近似处理。

#### 4.3.3 阴阳极面积比对电偶腐蚀的影响

电偶腐蚀过程中, 阴阳极面积比对电偶电位、电偶电流密度都有很大影响。将已测得的趋于稳定时阳极金属BG95SS和阴极金属N08028的自腐蚀电位以及二者偶合后的电偶电位值列于表4.3。

表4.3 阴阳极金属的自腐蚀电位与偶合电位值比较

BG95SS 自腐蚀电位	不同阴阳极面积比 ( $S_c:S_a$ ) 情况下电偶电位				N08028 自腐蚀电位
	1:6	1:3	1:1	3:1	
-717mV	-698mV	-688mV	-682mV	-678mV	-668mV

分析表4.3可以发现: 在封隔液实验环境中, 阴阳极面积比越小, 电偶电位越接近作为阳极的BG95SS试样的自腐蚀电位; 随着阴阳极面积比的增大, 电偶

电位向正方向移动，越来越接近作为阴极的N08028试样的自腐蚀电位。分析表4.2中电偶电流密度可以发现，随着阴阳极面积比的增大电偶电流密度呈上升趋势。作电偶电位与阴阳极面积比的对数关系图（图4.7）及电偶电流密度与阴阳极面积比关系图（图4.8），可以发现，面积比对电偶电位、电偶电流密度的影响与E. P. Rajiv等人<sup>[33]</sup>和孙冬柏等人<sup>[23]</sup>以及本文中3.4.3节研究所得的结论相同：随着阴阳极面积比的增大，电偶电位基本呈现对数增长的趋势，而电偶电流密度基本上呈线性增长。

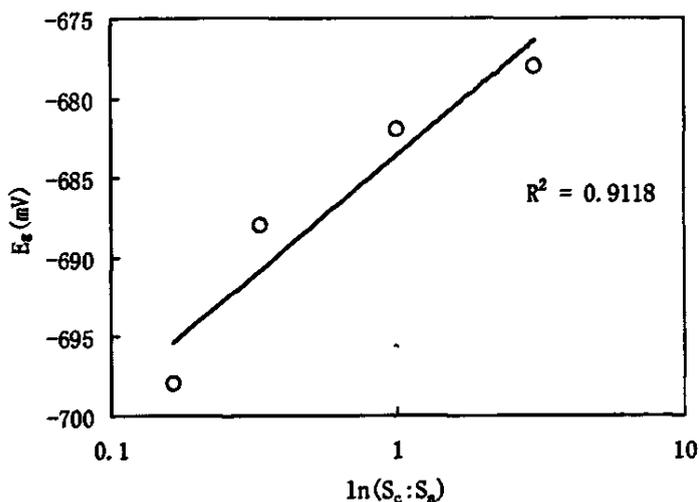


图4.7  $E_g$ 与 $\ln(S_c:S_a)$ 关系曲线

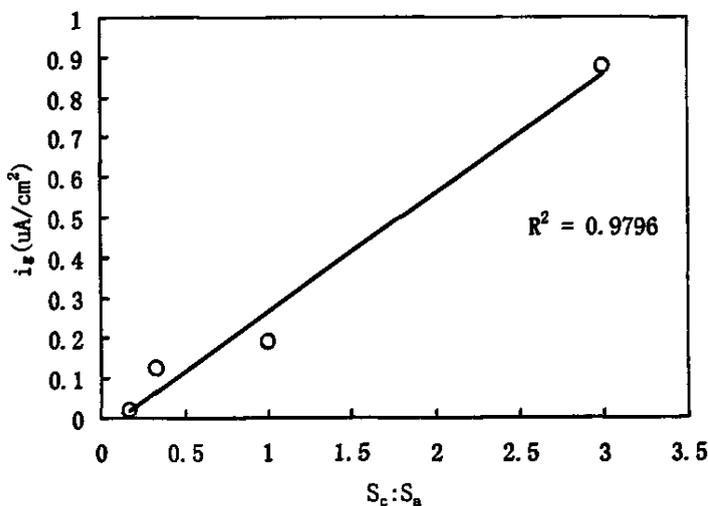


图4.8  $i_g$ 与 $S_c:S_a$ 关系曲线

#### 4.3.4 电偶对间距对电偶腐蚀的影响

如3.3.4节所述, 根据腐蚀电化学原理, 由于电偶对阴阳极之间距离越远, 溶液电阻就会越大, 所以电偶对之间的距离对电偶腐蚀电流会产生很大的影响。且A. Tahara等人<sup>[45]</sup>及G. L Song等人<sup>[42]</sup>的研究都得出相同的结论, 及电偶电流密度与阴阳极间距  $x$  之间存在式 (3-7) 所示的关系:

$$I_g = I_0 \exp(-x/L)$$

并由式 (3-7) 得出  $\ln(I_g)$  与  $x$  之间存在线性关系, 即式 (3-10):

$$\ln(I_g) = \ln(I_0) - x/L$$

即电偶电流密度随着与阴阳极接触处距离的增加基本呈指数分布。若阳极金属表面的阳极总电流遵循Tafel行为, 则电偶试样的腐蚀速率与所测得的电偶电流密度一样, 随着与阴阳极接触处距离的增加基本呈指数分布, 阴阳极金属接触部位的腐蚀严重, 随着与接触部位距离的增加腐蚀速率越来越低。而实际中电偶试样的腐蚀速率与阴阳极间距并不一定存在以上关系。如4.3.2节中所述, 当阳极上阳极过程和阴极过程均以很大速度进行时, 电偶试样的腐蚀速率就不能以外电路测得的电偶电流密度来衡量。如图4.3中的电偶腐蚀试样, 其接触部位与远离接触部位的腐蚀差异并不大, 其原因可能是阳极试样在远离接触处的部位存在微电池, 表面不仅发生阳极溶解反应, 同时阴极过程也以较大的速度进行, 因此电偶对间距对阳极金属腐蚀速率的影响并不明显。

#### 4.4 本章小节

根据本实验结果, 可以得出如下结论:

(1) 在四川罗家寨气田井下封隔液体系中, 常温常压下BG95SS钢的自腐蚀电位较N08028钢的为负, 当二者偶合后, BG95SS钢作为阳极会加速腐蚀, N08028钢作为阴极会受到保护而腐蚀减缓。根据理论分析及腐蚀产物EDS分析显示该溶液体系中BG95SS钢和N08028钢的腐蚀为氧去极化腐蚀。

(2) 偶接后BG95SS钢的电偶腐蚀效应随阴阳极面积比的增大而增大, 但通过失重实验得到的电偶腐蚀效应远大于通过电化学实验得到的相应值, 根据理论分析及前人研究结果, 这有可能是偶接后作为阳极的金属表面阳极溶解电

流大于电化学测得的电偶电流，即BG95SS表面不仅存在金属阳极溶解过程，同时存在阴极过程。

(3) 随着阴阳极面积比的增大，电偶电位基本呈现对数增长的趋势，而电偶电流密度基本呈线性增长。

(4) 在封隔液环境下，BG95SS钢的自腐蚀电位低于N08028钢的相应值，若构成电偶对则BG95SS作为阳极腐蚀加剧，但二者自腐蚀电位相差只有约50mV，且耦合后的电偶电流密度及腐蚀速率也很小（阴阳极面积比为3:1时腐蚀速率为0.028mm/y），因此在该体系中阴阳极面积比小于3:1的情况下电偶腐蚀并不严重，但根据电偶电流密度随阴阳极面积比的增大呈线性增长的规律，当阴极金属面积远大于阳极金属面积时电偶腐蚀效应便很严重。

## 5. 油气井生产管柱中电偶腐蚀控制与展望

电偶腐蚀是腐蚀类型的一种主要破坏形式，研究电偶腐蚀理论及方法在近年来得到了迅速的发展，电偶腐蚀的反应历程、机理及防护方法也在不断发展和完善。同时具备不同材料的接触、存在电位差以及导电介质这三个条件，也就是在热力学上具备了产生电偶腐蚀的条件，但热力学的可能性只表明产生电偶腐蚀的趋势和倾向，电偶腐蚀的速率只能由腐蚀动力学方面的因素决定。热力学条件对电偶腐蚀的产生可作出否定回答，如果不具备发生电偶腐蚀的热力学可能性，则不会产生电偶腐蚀，只要设法破坏其中任一条件，便可阻止电偶腐蚀的发生。但是，在实际的工程设计选材与使用过程中，要使得其中的一个条件不存在仍然很难，电偶腐蚀发生是不可避免的，这时只有控制电偶腐蚀的腐蚀速率以求将损失降低到最小。依据上述原则并结合影响电偶腐蚀的因素就可以制定出合理的电偶腐蚀控制技术。

油气井生产管柱的特殊结构使得电偶腐蚀在这里很容易发生，且油套管及封隔器材料不仅与腐蚀性很低的封隔液接触，还同时与生产流体直接接触。在许多油气井生产环境中，特别是高酸性油气井中，生产流体本身就对金属材料有着很强的腐蚀性，在加上在该环境中产生的电偶腐蚀，材料甚至整个结构更容易被破坏而引起严重后果。因此，油气井生产管柱结构中采取电偶腐蚀控制措施非常必要。

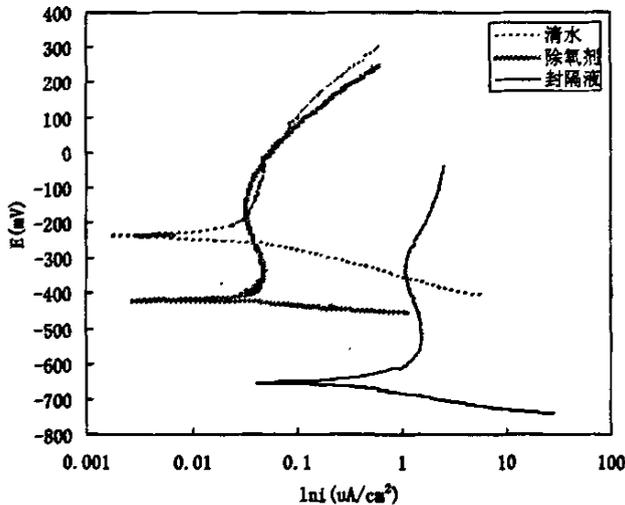
电偶腐蚀的研究在航空以及船舶等领域起步较早，研究内容也很多，并且取得了大量的研究成果，其控制措施也颇为丰富。然而，在石油天然气领域，国内外有关电偶腐蚀的研究还很少，有关石油天然气生产过程中的电偶腐蚀防护技术设计相对薄弱，油气井生产管柱材料及结构中的电偶腐蚀研究及控制设计方面更是未见相关报道。因此，本文参考其它领域电偶腐蚀防护控制的成功经验，结合石油天然气领域自身的电偶腐蚀特点，针对油气井生产管柱的电偶腐蚀提出几种控制措施设计思路。

## 5.1 电偶腐蚀控制

### 5.1.1 添加缓蚀剂

在石油天然气领域，特别是在酸性油气井开采等工程中缓蚀剂的应用十分广泛。缓蚀剂可分为阴极型缓蚀剂和阳极型缓蚀剂，阴极型缓蚀剂是通过抑制电偶反应的阴极过程来降低腐蚀速率，阳极型缓蚀剂是通过抑制电偶反应的阳极过程来降低腐蚀速率。在电偶腐蚀控制中，缓蚀剂已经作为一种的特殊的控制技术。王志文等人的研究<sup>[59]</sup>表明：加入缓蚀剂 JCP-6 后，13Cr-L-80 钢电极的极化曲线都负移，这表明该缓蚀剂抑制了腐蚀的阴极过程，是一种阴极型缓蚀剂。随着完井液中 JCP-6 缓蚀剂浓度的增加，极化曲线变陡，即极化阻抗增加，腐蚀减缓，腐蚀速率降低，缓蚀率增大。艾俊哲，姬鄂豫等人的研究<sup>[60]</sup>表明：咪唑啉硫脲衍生物 TMD 缓蚀剂是一种阳极吸附型缓蚀剂，它与 KI 有较好的协同作用，能显著地抑制二氧化碳环境下 N80 钢因电偶作用引起的腐蚀。

油气井生产管柱结构中，添加缓蚀剂方便可行。为进一步了解添加除氧剂和缓蚀剂对金属电偶腐蚀的影响，本文特别测量了 718、VM80SS、N08028 和 BG95SS 在清水、添加除氧剂（以下简称“除氧剂”）、添加除氧剂和缓蚀剂（封隔液）三种介质条件下的自腐蚀电位及极化曲线。如图 5.1 为 718 和 VM80SS 在三种介质条件下的极化曲线图。



(a) 718

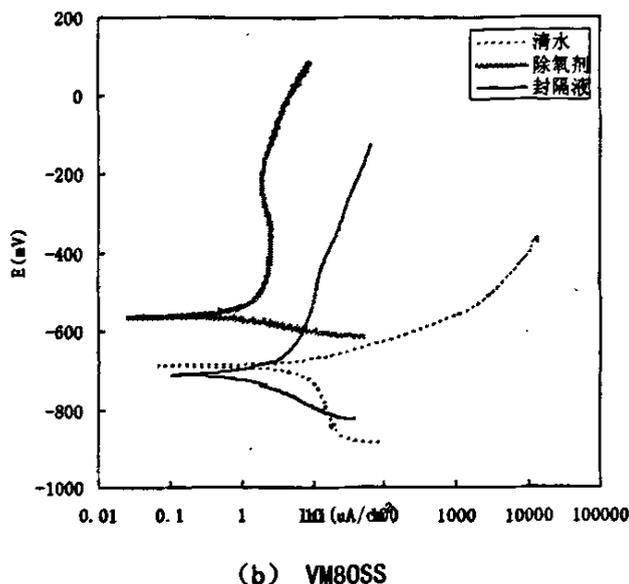


图 5.1 718和VM80SS在三种介质条件下的极化曲线图

由图 5.1 可以看出，在加入除氧剂和缓蚀剂之后，718 高合金钢的自腐蚀电位有大幅度的降低，而 VM80SS 低合金钢的自腐蚀电位变化不大。N08028 和 BG95SS 的自腐蚀电位变化规律与此相似。

将四种材料在三种介质条件下的自腐蚀电位列于表 5.1。

表 5.1 中的数据显示，三种介质条件下高合金钢的自腐蚀电位变化较大，而低合金钢的自腐蚀电位变化很小。根据表 5.1 中四种材料的自腐蚀电位计算 718—VM80SS 和 N08028—BG954SS 两种偶对组合在三种介质条件下的电位差，如图 5.2 所示。由图 5.2 可知，718—VM80SS 和 N08028—BG954SS 两种偶对组合中，在清水中的电位差均最大，为 451mV 和 390mV，加入除氧剂后二者的电位差都有所减小，为 144 mV 和 191 mV，在加入除氧剂和缓蚀剂后的封隔液中，其电位差进一步减小，为 59 mV 和 49 mV。两种偶对组合在清水中的电位差几乎是在封隔液中相应值的 10 倍。

根据电偶腐蚀原理，当  $\varphi_s^a - \varphi_{corr}^a = \Delta\varphi^a$  的数值比较大，则有公式 (1-5)：

$$I_g \approx A^a \cdot i_{corr}^a \cdot \exp\left(\frac{\Delta\varphi^a}{\beta_A^a}\right)$$

若两种电偶对在清水中与在封隔液中的极化程度相当，也即电偶对在清水

中的极化值是在封隔液中相应值的 10 倍，则根据上式 (1-5)，清水中电偶对的电偶电流便就比封隔液中的相应值大很多。另外，低合金钢在水溶液中很容易发生氧去极化腐蚀，加入除氧剂后可以使这种腐蚀得到很大的缓解。

由此可见，加入除氧剂和缓蚀剂的作用是降低高合金钢的自腐蚀电位以降低其与低合金钢之间的电位差，从而降低低合金钢的氧腐蚀和电偶腐蚀效应，大大降低其腐蚀速率。而高合金钢虽然自腐蚀电位降低，但仍然作为阴极而受到保护。根据本实验研究结果也可以看出，所用材料在添加了除氧剂和缓蚀剂的封隔液中腐蚀速率非常低。

表5.1 718、VM80SS、N08028和BG95SS在不同介质条件下的自腐蚀电位

介质 材料	清水	添加除氧剂	添加除氧剂和缓蚀剂 (封隔液)
718	-238	-418	-653
VM80SS	-689	-562	-712
N08028	-254	-523	-668
BG95SS	-644	-714	-717

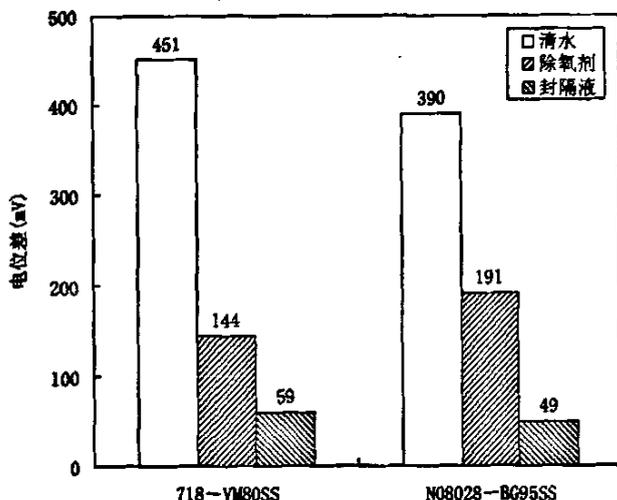


图5.2 718-VM80SS和N08028-BG954SS偶对组合在三种介质条件下的电位差比较

本文研究结果及大量的文献资料均显示，添加合理的缓蚀剂能有效降低腐

蚀速率。因此,选用合适的缓蚀剂,能有效减轻电偶腐蚀行为。

### 5.1.2 合理设计与选材

前面已经提及过两种金属和合金的电势差是电偶效应的动力,是产生电偶腐蚀的必要条件,在实际结构设计中应尽可能使相互接触金属间电势差达最小值。因此,合理的设计与选材对于防止电偶腐蚀是相当重要的。

#### (1) 合理设计

根据许多文献及本文的研究,阴阳极面积比对电偶腐蚀影响甚大<sup>[52]</sup>,若存在大阴极小阳极的面积比时,阳极金属很容易受到腐蚀而导致破坏。因此,在实际工程设计中,在选择零部件及连接件等用材少的金属时就应选用比基体材料更稳定的材料,以使被固接的基体材料呈阳极性,避免强烈的电偶效应;油气井生产结构中的油套管及封隔器的选材也应遵循这一原理,避免大阴极小阳极情况的出现。

设计中还可以采用牺牲阳极保护法<sup>[53]</sup>,接上比两接触金属更不耐蚀的第三块金属以保护结构中的主体金属。虽然在油气井生产管柱结构中,这一方法不太实用,但在其它许多工程中使用非常广泛,且保护效果良好。

#### (2) 合理选材

不同材料在同一介质环境中自腐蚀电位有可能不同,当存在电偶腐蚀时,金属的自腐蚀电位相差越大,其电位低的金属作为阳极越容易腐蚀,而电位高的金属作为阴极受到保护。由此,若工程设计中选择同一种材料则可以避免电偶腐蚀的发生。但实际应用中,要保证材料满足强度要求及经济效益,采用同一种材料似乎不太可能。因此在工程结构中不能避免电偶腐蚀存在的情况下,应首先进行材料在服役条件下的模拟试验,选择自腐蚀电位相差较小的金属,以此降低电偶腐蚀效应的影响。

在油气井生产管柱结构中也应遵循这一原则,油管 and 套管材料应选择在生产环境中电偶腐蚀效应较小的金属搭配。封隔器相对于油套管面积很小,因此应选择比油套管更加稳定的材料,以避免大阴极小阳极的情况出现。

### 5.1.3 绝缘与密封

绝缘与密封即采用惰性材料切断阴、阳极间的电子导电回路,从而使得产

生电偶腐蚀的三个必要条件至少有一个不存在。该方法一般只适合于没有导电、传热要求的部位。例如：在航空领域，钛合金的电偶腐蚀常常推荐 XM-23 胶、XM-22D 等密封材料，对于温度超过 150℃ 的部件，则建议采用 XM-31 等。邢晓莹等人<sup>[54]</sup>的研究表明，在老龄化或者接近老龄化的 MD-82 飞机中，为了防止合金钢螺栓、螺帽的镀层产生牺牲性腐蚀和紧固件基体金属产生腐蚀以及防止铝合金构件产生电偶腐蚀，对 MD-82 型飞机上这些部位的紧固件要求制作帽型密封，以阻止腐蚀介质与紧固件接触，可以提高防腐能力。

根据航空等其它工程领域控制电偶腐蚀的成功经验，在石油天然气领域内，工程结构中的连接部位（特别是易与腐蚀介质接触的部位），也可以考虑选用涂覆防护漆的方法。但是，对于涂料的选取一定要合理，不合理的涂料选取反而会导致电偶腐蚀的发生。20 世纪 50 年代曾多次发生含石墨涂料的涂层迅速导致钢结构产生严重电偶腐蚀事故案例，涂料界和涂装界认识了石墨涂层和低合金钢两者电位差导致电偶腐蚀的严重性，于是提出了在钢结构表面涂装含石墨的涂料应慎重的观点<sup>[55]</sup>。在腐蚀性严重的石油化工环境领域，选择涂料更要慎重，一旦涂料出现局部破坏，材料就会产生严重的局部腐蚀，引起工程结构的破坏。

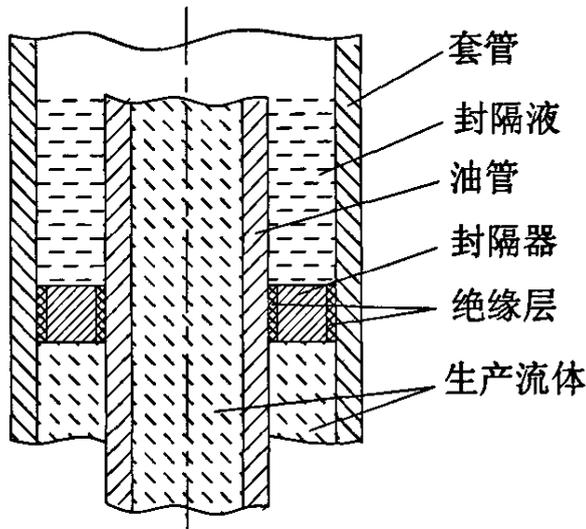


图5.3 油气井生产管柱封隔器部位绝缘设计示意图

但一些工程结构中涂覆防护漆的方法并不实用，这时可以考虑在异种金属接触部位设计加入绝缘垫圈等部件，同样可以切断阴、阳极间的电子导电回路，

防止电偶腐蚀。在油气井生产管柱结构中，也可以考虑采用此方法，其结构设计如图 5.3，图中的绝缘层可以是涂层或绝缘垫圈等。

#### 5.1.4 表面处理

在石油化工、航空航天、船舶运输等工业领域，许多结构中使用材料品种繁杂，某些部位又往往因其特殊功用而需要采用规定的材料，使得电偶腐蚀不可避免，合理选材和设计等控制措施在此就不能起到很好的作用。因此，如何减小或消除这种情况下的电偶效应成为一个重要问题。航空领域常见的措施就是对偶接材料进行热喷涂、离子镀、阳极化、磷化等表面技术。在偶接材料上镀上一层金属镀层，使相互接触的材料之间的电位相同或者相近，可以减小电偶腐蚀的趋势与趋向。材料表面电镀锌、镉、铜等过渡金属以减少腐蚀体系的电位差，最终降低电偶效应，是一种较常用的方法。刘建华等人<sup>[56,57]</sup>的研究表明：在 30℃，3.5%NaCl 水溶液中，与 30CrMnSiA 及镀镉磷化 30CrMnSiA 偶接时，Ti 合金阳极化可以稳定并能降低电偶电流，使得 Ti 合金与 30CrMnSiA 及镀镉磷化 30CrMnSiA 有条件偶合；与 Ti 合金 TC2 偶接时，镀镉磷化层可降低电偶电流密度，铝合金 LY12 与 LC4 阳极化均能降低电偶电流密度；与阳极化 Ti 合金 TC2 偶接时，镀镉磷化层会使电偶电流密度升高，并在镀层表面有点蚀发生。

对于防止电偶腐蚀来说，表面处理最好配合漆涂层使用。大量试验证实了涂漆与磷化联合运用，其保护作用显著，能避免电偶效应的产生。如  $\beta$ -21s 钛合金和 LY12 铝合金表面涂 H06-2 环氧锌底漆后，二者之间的电偶电流密度为  $1 \times 10^{-5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。与未偶接相比降低了  $10^6$  倍。据张晓云等人的研究<sup>[58]</sup>表明：对铝合金进行阳极氧化可以降低 TA15 钛合金与铝合金之间电偶腐蚀的敏感性；但要完全防止电偶腐蚀的产生，必须配合涂漆工艺；对钢进行表面处理，并增加防护底漆是防止钛合金与钢之间产生的电偶腐蚀的有效手段，但涂漆工艺质量对防护效果影响极大，必须严格把关。

对于油气井生产管柱结构，也可以考虑对封隔器采用表面处理，使其与油套管之间的腐蚀电位相同或相近，以防止或减小电偶腐蚀效应。但这些防护措施的有效性还需要进一步的验证。

## 5.2 电偶腐蚀控制展望

在石油天然气领域,工况环境恶劣,且国内许多油气田都属于酸性油气田,油气腐蚀性强。由于经济效益与工程结构的要求,油气开采设备与输送管道极易发生电偶腐蚀,从而诱发其它腐蚀行为。一方面,恶劣的腐蚀环境导致油气开采设备以及输送管道容易发生腐蚀,导致管道局部破坏,在用新管道替换后,新管道与旧管道的电极电位存在一定的差异,一般来说,新管道都是作为阳极,并且由于新管道长度相对旧管道较短,又构成了大阴极小阳极的不利局面,从而进一步加强了新管道的腐蚀。另一方面,对于工况腐蚀性强的生产设备构件,一般采用较耐蚀的钢材,它与设备的其它材料接触又会导致严重的电偶腐蚀,油气井生产管柱结构中封隔器、油管与套管之间就存在这样的情况。因此石油天然气领域的电偶腐蚀应当引起足够的重视。

根据电偶腐蚀的原理,电偶腐蚀控制设计的基本思路可通过电偶腐蚀发生的热力学条件和腐蚀动力学条件进行控制。以控制热力学条件为主的控制思想就是要求避免电偶腐蚀的发生,控制腐蚀动力学条件为主的控制思想就是以降低电偶腐蚀电流为目的。在实际生产过程中,要严格避免电偶腐蚀的发生是十分困难的,因此,控制腐蚀动力学或者根据热力学和腐蚀动力学进行综合控制应该是电偶腐蚀的控制措施研究的主要方向。结合石油天然气自身的特点,合理设计与选材是最首要的,在设计与选材之后,还需要对材料进行合理的表面处理,最后应该对易发生电偶腐蚀的部位进行绝缘与密封,甚至在条件允许的情况下,在实际工况环境中加入合适的缓蚀剂。

在航空、航海及口腔等领域,电偶腐蚀的研究时间较长且较为深入,控制措施颇为丰富,但相关油气工业电偶腐蚀的研究还很少,针对油气工程结构的电偶腐蚀控制措施还有待增强和改进,因此,除了借鉴其它领域现有的研究成果和措施外,还应针对实际油气工程中的不同生产情况进行更为细致深入的研究,设计更为完善的控制措施,更好地预防由于电偶腐蚀而引起的工程破坏。

## 6. 结论

本文研究了VM80SS低合金钢、BG95SS低合金钢、N08028镍基合金钢这几种酸性油气井生产管柱结构中的典型油套管材料以及作为封隔器材料的718镍基合金钢在四川罗家寨气田井下封隔液环境中的电偶腐蚀行为，结合浸泡实验法和电化学实验法探讨了电偶电位、阴阳极面积比等对电偶腐蚀的影响，拟为提高材料的使用寿命提供有益的参考数据。通过较为系统的实验研究和理论分析，得出如下主要结论：

(1) 在本实验封隔液体系中，VM80SS钢的自腐蚀电位比718合金钢的相应值更负，当二者偶合后，VM80SS作为阳极会加速腐蚀，718钢作为阴极会受到保护而腐蚀减缓；BG95SS钢的自腐蚀电位比N08028钢的更负，腐蚀行为同上。根据理论分析及腐蚀产物EDS分析显示该溶液体系中这四种金属的腐蚀为氧去极化腐蚀。

(2) 在两种不同电偶对组合中，偶接后阳极金属的电偶腐蚀效应均随阴阳极面积比的增大而增大，但通过失重实验得到的电偶腐蚀效应都远大于通过电化学实验得到的相应值，根据理论分析及前人研究结果，这可能是两种电偶对组合中作为阳极的金属表面阳极溶解电流均大于电化学测得的电偶电流，即偶合后作为阳极的VM80SS和BG95SS表面不仅存在金属阳极溶解过程，同时存在阴极过程。所以电偶腐蚀实验研究中的腐蚀速率计算应以浸泡实验方法为准。

(3) 在该实验体系下，阴阳极面积比对两种不同偶对电偶腐蚀的影响呈现出相同的规律，即随着阴阳极面积比的增大，电偶电位基本呈现对数增长的趋势，而电偶电流密度基本呈线性增长。

(4) 在封隔液环境下，VM80SS钢和BG95SS钢分别与718合金钢和N08028钢偶合后均作为阳极腐蚀会加剧，但两种电偶对的自腐蚀电位相差只有几十毫伏，且偶合后的电偶电流密度及腐蚀速率也很小，因此在该体系中电偶腐蚀趋势并不严重，但若根据电偶电流密度随阴阳极面积比的增大呈线性增长的规律，则当阴极金属面积远大于阳极金属面积时电偶腐蚀效应便很严重。

(5) 根据本实验研究结果，参考航天航海等领域的研究成果，结合石油天然气自身的特点，电偶腐蚀的控制可以采用合理的设计与选材、对材料进行表

面处理、对易发生电偶腐蚀的部位进行绝缘与密封以及加入合适的缓蚀剂等措施。但针对实际油气工程不同生产工况的电偶腐蚀研究和控制措施设计还有待引起重视。

## 参考文献

- [1] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用, 北京: 化学工业出版社, 1984: 185.
- [2] 卢绮敏. 石油工业的腐蚀与防护, 北京: 化学工业出版社, 2001: 4.
- [3] 李鹤林. 石油管工程, 北京:石油工业出版社, 1999.
- [4] 李鹤林. “石油管工程”的研究领域、初步成果和展望, 中国石油天然气集团公司院士文集(李鹤林集), 北京: 石油工业出版社, 1999.
- [5] 王志龙, 陈武, 舒福昌等. 文昌油田套管钢电偶腐蚀与缓蚀剂研究. 油田化学, 2004, 2(21): 195-198.
- [6] 毛庆斌, 邓春光, 张林等. 重油催化裂化脱硫系统换热器的电偶腐蚀. 石油化工腐蚀与防护, 1999, 2 (16): 20-25.
- [7] 朱法银. 保护油气层常用术语. 山东: 石油大学出版社, 1996: 169-171.
- [8] (美)H.C.H.达利, (美)G.R.格雷著, 鲍有光等译. 钻井液和完井液的组分与性能. 石油工业出版社, 1994: 329-332.
- [9] 曹楚南, 腐蚀电化学. 北京: 化学工业出版社, 1994: 46-51.
- [10] 李金桂, 赵闰彦. 腐蚀和腐蚀控制手册. 国防工业出版社, 1988.
- [11] Abreu C.M., Cristobal M.J., Montemor M.Y.. Galvanic coupling between carbon steel and austenitic stainless steel in alkaline media, *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 2271-2279.
- [12] Hakiki N.E., Montemor M.F., Ferreira M.G.S.. Semiconducting properties thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 2000, 42: 687-702.
- [13] Page C.L., Bamforth P.B., Figg J.W.. Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction. The Society of Chemical Industry, 1996, 183 (1): 55-66.
- [14] Abd E.A., Meguid E., Mahmoud N.A.. Pitting corrosion behaviour of AISI 316L steel in chloride containing solutions. *Journal of British Corrosion*, 1998, 33 (1): 42-48.
- [15] Rajiv E.P., Lyer A., Seshadri S.K.. Corrosion characteristics of cobalt-silicon nitride electrocomposites in various corrosive environments. *Materials Chemistry and Physics*, 1995, 40 (3): 189-196.
- [16] 张艳成, 吴荫顺, 张健. 带锈铸铁与 304 不锈钢的电偶腐蚀. 腐蚀科学与防护技术,

- 2001, 13 (2): 66-70.
- [17] Evans U.R.. *Metallic Corrosion, Passivity, and Protection*, London: Edward Arnold and Co., 1937: 531.
- [18] Whitman W.G., Russell R.P., Altieri V.J.. Effect of hydrogen-ion concentration on submerged corrosion of steel. *Industrial Engineering. Chemistry*. 1924, 16: 665-670.
- [19] Pryor M.J., Keir D.S.J.. Galvanic corrosion. *Electrochemical Society*. 1957, 104: 269.
- [20] Mansfeld F., Kenkel J.V.. Galvanic corrosion of Al alloys-III. The effect of area ratio. *Corrosion Science*, 1975, 4 (15): 239-250.
- [21] Mansfeld F.. Area relationships in galvanic corrosion. *Corrosion*, 1971, 27(10): 436-442.
- [22] 张英, 戴明安. 海水中舰船钢低电位差电偶的腐蚀. *中国腐蚀与防护学报*, 1993, 13 (1): 87-90.
- [23] 孙冬柏, 李涛, 俞宏英等. 铁铬合金摩擦破损微电偶的形成及作用. *电化学*, 1998, 4 (3): 307-312.
- [24] Zahran R.P., Sedahmed F.H.. Galvanic corrosion of zinc in turbulently moving salinewater containing drag reducing polymers. *Materials Letters*, 1997, 31: 29-33.
- [25] Venugopalan R., Lucas L.C.. Evaluation of restorative and implant alloys galvanically coupled to titanium. *Dental Materials*, 1998, 114 (2): 165-172.
- [26] Varela F.E., Kurata Y., Sanada N.. The Influence of Temperature on the Galvanic Corrosion of a Cast Iron-Stainless Steel Couple(Prediction by Boundary Element Method). *Corrosion Science*, 1997, 39 (4): 775-788.
- [27] Arya C., Vassie P.R.W.. Influence of cathode-to-anode area ratio and separation distance on galvanic corrosion currents of steel in concrete containing chlorides. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25 (5): 989-998.
- [28] Hara T., Asahi H., Suehiro Y., et al. Effect of scratching on galvanic corrosion in oil and gas environments. *Corrosion*, 2000, 2(56): 183-188.
- [29] 李君, Q235-304L 电偶对的电偶及冲刷腐蚀行为研究. 北京科技大学, Y685253, 2005.
- [30] Hai K., Sawase T., Matsumura H., et al. Corrosion resistance of a magnetic stainless steel ion-plated with titanium nitride. *Journal of Oral Rehabil*, 2000, 27(4): 361-366.
- [31] Cai Z., Vermilyea S., Brantley W.A.. In vitro corrosion resistance of high palladium dental casting alloys. *Dental Materials*, 1999, 15(3): 202-210.

- [32] 张洪斌, 黄永昌, 潘健武. 3%NaCl 溶液中 55%Al-Zn-1.6%Si 合金镀层电化学参数测定及电偶腐蚀的电化学行为. 上海交通大学学报, 1996, 30 (11): 98-103.
- [33] Rajiv E.P., Iyer A., Seshadri S.K. Corrosion characteristics of cobalt-silicon nitride Electrocomposites in various corrosive environments. *Materials Chemistry and Physics*, 1995, 40(3): 189-196.
- [34] 黄桂桥, 郁春娟, 李兰生. 海水中钢的电偶腐蚀研究. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 2(1): 46-53.
- [35] Gluszek J., Jedrkowiak J., Markowski J., et al. Galvanic couples of 316L steel with Ti and ion plated Ti and TiN coatings in Ringer's solutions. *Biomaterials*, 1990, 11(5): 330-335.
- [36] Kummer F.J., Rose R.M. Corrosion of titanium/cobalt-chromium alloy couples. *Journal of Bone and Joint Surgery (American)*, 1983, 65(8): 1125-1126.
- [37] Thompson N., Buchanan R.A., Lemons J.E.. In vitro corrosion of Ti6Al4V and type 316L stainless steel when galvanically coupled with carbon. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1979, 13(1): 35-44.
- [38] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1988: 63-66, 187-189.
- [39] Akid R., Mills D.J.. A comparison between conventional macroscopic and novel Microscopic scanning electrochemical methods to evaluate galvanic corrosion. *Corrosion Science*, 2001, 43(6): 1203-1216.
- [40] Abreu C.M., Cristobal M.J., Montemor M.F., et al. Galvanic coupling between carbon steel and austenitic stainless steel in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 2271-2279.
- [41] El-Dahshan M.E, Shams El Din A.M., Haggag H.H.. Galvanic corrosion in the systems titanium/316L stainless steel/Al brass in Arabian Gulf water. *Desalination*, 2002, 142: 161-169.
- [42] Song G.L., Johannesson B., Hapugoda S., et al. Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc. *Corrosion Science*, 2004, 46: 955-977.
- [43] Stratmann M., Streckel H.. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers. I. Verification of the experimental technique. *Corrosion Science*. 1990(30): 681-696.

- [44] Eimutis J., Konstantinas L., Wolfram F.. Study of initial stages of Al-Mg alloy corrosion in water, chloride and Cu (II) environment by a scanning Kelvin probe. *Corrosion Science*, 2003, 45: 1939-1950.
- [45] Tahara A., Kodama T.. Potential distribution measurement in galvanic corrosion of Zn/ Fe couple by means of Kelvin probe. *Corrosion Science*, 2000, 42(4): 655-673.
- [46] Han L.T., Mansfeld F.. Scanning Kelvin probe analysis of welded stainless steel. *Corrosion Science*, 1997, 39(1): 199-202.
- [47] 宋业林. 锅炉水处理实用手册. 北京: 中国石化出版社, 2001: 397.
- [48] 熊蓉春, 魏刚, 陈智生等. 除氧剂亚硫酸盐在水溶液中的贮存稳定性研究. *油田化学*, 1999, 1(16): 41-44.
- [49] 刘德绪主编. 油田污水处理工程. 北京: 石油工业出版社, 2001: 85-86.
- [50] Mansfeld F.. The relationship between galvanic current and dissolution rates. *Corrosion*, 1973, 29(10): 403-405.
- [51] Mansfeld F.. Galvanic interaction between active and passive Titanium. *Corrosion*, 1973, 29( 2): 56-58.
- [52] 李玉荣, 朱梅五, 孔小东. 船用 12CrNiMoV 钢与常用管材在海水介质中的电偶腐蚀行为研究. *腐蚀与防护*, 2004, 8(25): 336-347. .
- [53] 战广深, 姚春玲. 牺牲阳极合金在海水中的接触腐蚀行为. *材料保护*, 1999, 32(2): 31-32.
- [54] 邢晓莹, 田秀云. MD-82 型飞机的电偶腐蚀原因分析及防腐措施. *航空维修与工程*. 2003, 6: 38-39.
- [55] 王塘. 上海防腐蚀科技信息. 上海腐蚀科学技术学会, 1990, 11: 4
- [56] 刘建华, 吴昊, 李松梅等. 表面处理对 TC2 钛合金电偶腐蚀的影响. *腐蚀科学与防护技术*, 2003, 15(1): 13-17.
- [57] 刘建华, 吴昊, 李松梅等. 高强合金与钛合金的电偶腐蚀行为. *北京航空航天大学学报*, 2003, 29(2): 124-127.
- [58] 张晓云, 孙志华, 汤智慧等. TA15 钛合金与铝合金和结构钢接触腐蚀与防护研究. *材料工程*, 2004, 2: 26-28.
- [59] 王志龙, 陈武, 舒福昌等. 文昌油田套管钢电偶腐蚀与缓蚀剂研究. *油田化学*, 2004, 2(21): 195-198.

- [60] 艾俊哲, 姬鄂豫, 祖荣等. 咪唑啉硫脲衍生物对电偶腐蚀的抑制作用. 石油与天然气化工, 2004, 5(33): 357-361.

## 在读期间科研成果简介

1. 《电子元件与材料》2007.26 (1): 4~7.  
聚噻吩类有机聚合物材料光电性能研究进展  
赵华莱, 闫康平, 严季新, 王建中
2. 《天然气与石油》2007.25 (2): 21~24.  
C型环试验的加载应力计算  
赵华莱, 姜放, 李珣, 曹晓燕

## 致 谢

本文是在闫康平教授的悉心指导下完成的，在三年的硕士学习期间，闫康平老师在学习、生活等各方面给予了我极大的支持和帮助。闫老师渊博的学识、严谨的治学和对科学不懈探索与追求的精神将影响我一生。闫老师不仅在科研、学习上给予倾力指导，而且还教给了我正确的人生哲学。中国石油集团有限责任公司西南分公司的姜放高级工程师对此论文的选题、试验和修改方面都提出了宝贵的指导意见。姜放高级工程师在科学前沿努力拼搏、忘我工作的敬业精神将永远是我学习的榜样。在论文完成之际，谨对闫康平教授和姜放高级工程师表示最诚挚的谢意。

衷心感谢中国石油集团有限责任公司西南分公司的郑邦民经理、文代龙高级工程师、张维臣工程师、王秦晋高级工程师、李珣工程师、曹晓燕工程师、施岱艳工程师、殷名学高级工程师、王裕康高级工程师对研究过程的关心和支持，感谢郑初、林普、刘遇春和罗波在试验过程中的大力帮助。

衷心感谢化机系王伟老师、田间老师、吉华老师及其他老师的关怀和帮助。本文还要感谢我的同窗好友张嘉硕士，师兄肖仁贵博士、赵猛博士，师弟于江硕士、张宇硕士，师妹付俊硕士、童贵蓉硕士等给予的启发、帮助和鼓励。

最后，我深深地感谢我的父亲、母亲、姐姐、姐夫和男朋友周明宇，是他们的理解和支持，使我全身心地投入到论文研究中去，顺利完成研究工作。