

## 第九章 “溶解-电离-沉积”模型——连接腐蚀热力学与动力学的尝试

波拜图（Pourbaix diagram）和塔菲尔公式（Tafel equation）是腐蚀电化学热力学与动力学的基础，在世界范围内对腐蚀的发展起到了重要的推动作用<sup>[1]</sup>。波拜图是腐蚀的热力学相图，根据电极电位与溶液 pH 的变化，可以确定材料表面腐蚀产物的种类与类型。塔菲尔公式着重描述电极电位与电流密度之间的关系，是计算腐蚀速率的有力工具<sup>[2]</sup>。但是长期以来，腐蚀电化学的热力学与动力学处于割裂的状态，从某种意义上说，这严重制约了腐蚀理论与防腐蚀工程的发展。

造成这一现状的原因主要有两个方面。第一，在腐蚀过程中，金属/溶液界面上发生“溶解-电离-沉积”的往复式过程。在溶解过程中，不同种类的金属原子具有不同的溶解速度，这样就会导致在金属/溶液界面上不同种类金属阳离子的浓度存在很大的差异。随后，这些金属离子会发生不同程度的水解，导致金属/溶液界面上 pH 发生显著的变化。金属离子浓度和界面 pH 的变化会直接改变界面上腐蚀产物的过饱和度以及形核临界表面能，进而改变腐蚀产物的成膜过程<sup>[3]</sup>。金属/溶液界面上的溶解、电离、沉积过程非常复杂且相互牵制，它们之间的交互作用会导致金属呈现出迥然不同的腐蚀行为。然而，对于现有的腐蚀理论来说，塔菲尔公式只关注金属的溶解过程，完全不考虑电离与沉积。活化-钝化曲线除了溶解之外，只定性地考虑了沉积过程（钝化膜成膜），无法从定量的角度，对金属/溶液界面上的“溶解-电离-沉积”过程进行数学建模与计算。从波拜图可知，Fe、Cr 在合适的电极电位和 pH 范围，在热力学上都能钝化。然而，在动力学上 Fe 不能钝化而 Cr 能钝化<sup>[4]</sup>。同样根据波拜图，奥氏体不锈钢在热力学上能够钝化，钝化膜中应该有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiO}$  等成分，但是许多研究结果都证明，通过 XPS 等技术无法在钝化膜中发现  $\text{NiO}$ <sup>[5]</sup>。同时，奥氏体不锈钢钝化膜中内层以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为主，外层以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为主<sup>[6]</sup>，这同样无法通过波拜图和塔菲尔公式获得合理的解释。第二，腐蚀是一个复杂的过程，至少受到温度、pH、腐蚀气体分压、溶液中离子种类及浓度、应力、流体、合金化元素、显微组织等十几个环境与材料等因素的影响。这些影响因素相互竞争、相互牵制，如同网一样交织在一起非常复杂，腐蚀热力学和动力学之间建立定量化的关联也就会困难重重。

对于复杂体系的数学建模，其思路主要分为两个部分。首先，将复杂体系切割成若干具有明确物理意义的独立单元。其次，根据各独立物理单元之间的逻辑，将其联系起来。降维是处理多因素耦合复杂体系一个强有力的工具。根据“溶解-电离-沉积”模型，影响腐蚀过

程的各类因素可以分为三大类：金属/溶液界面上的离子浓度、界面 pH 和腐蚀产物的沉积行为。

因此，本章的重点在于建立“溶解-电离-沉积”模型，打通腐蚀热力学和动力学之间的壁垒。随后根据该模型，深入理解 20 钢和 3Cr 钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀行为。之所以选择这个体系，主要有两方面的考虑：第一，CO<sub>2</sub> 在溶液中存在着二级电离<sup>[7]</sup>；第二，20 钢和 3Cr 钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀速率不遵守阿伦尼乌斯公式<sup>[8]</sup>，即，随着温度的增加，腐蚀速率先增加后下降。此外，在未来的工作中，还会利用模型深入理解并解决腐蚀领域中的一系列传统理论和挑战性的工程问题。例如，揭示 H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> 腐蚀机理（阴极过程存在着复杂的电离平衡和竞争性的沉积）；深入理解 Cr 含量对不锈钢腐蚀行为的影响（腐蚀领域中的传统理论——Cr 含量的 1/8 定律）；揭示活性溶解、钝化和过钝化的转变机制（定量计算动电位极化曲线）；建立自然环境下材料腐蚀寿命与盐雾试验之间的关联（腐蚀寿命预测）；以及耐蚀不锈钢、镁合金和铝合金的设计等等。

### 9.1 “溶解-电离-沉积”模型

根据界面反应的溶解-电离-沉积模型，将十几个影响因素分为三个具有明确物理意义的独立单元：界面离子浓度、界面 pH 和腐蚀产物的沉积行为。三个独立单元之间的关系如图 9-1 所示。该图的纵轴是界面离子浓度，代表着阳极溶解动力学；横轴是界面 pH，考虑金属离子水解过程以及溶液电离过程对 pH 的影响，代表着热力学过程；根据溶度积（K<sub>sp</sub>）画出沉积线，作为腐蚀产物沉积的判据线。根据界面离子浓度和界面 pH 随时间演变的轨迹与沉积相的相对位置，来确定腐蚀产物的结晶与成长速度。如果高于沉积线，腐蚀产物就会沉积，并且呈现不同的沉积行为，从而体现出不同的保护性能。反之，腐蚀产物就不会沉积，金属就会呈现阳极溶解特征，耐蚀性能就会很差。

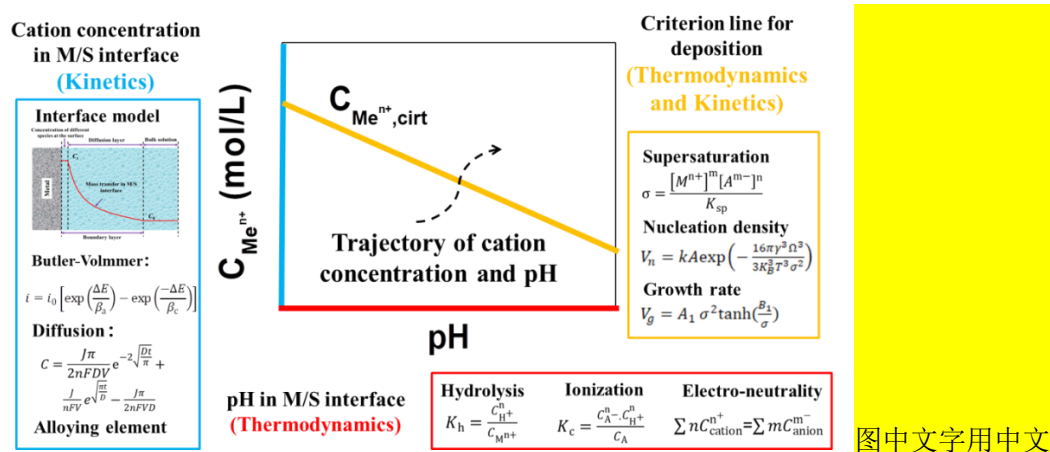


图 9-1 “溶解-电离-沉积”模型的示意图

## 9.1.1 界面阳离子浓度—阳极溶解

### 9.1.1.1 合金中各个合金元素的过电位和电流密度

当电流流过电极体系时，电极电位偏离平衡电位的现象被称为极化现象。此时，电极电位与平衡电位的差值被称为过电位。在腐蚀体系中，可以认为过电位是腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 与平衡电位 ( $E^0$ ) 的偏差。根据塔菲尔公式，过电位 ( $\eta$ ) 可以表示为：

$$\eta = E_{\text{corr}} - E^0 \quad (9-1)$$

由于各个合金元素的平衡电位完全不同，而合金却只有一个腐蚀电位。因此，在腐蚀过程中，不同合金元素的过电位是完全不同的。

对于合金而言，其阳极和阴极的塔菲尔曲线， $i_a(E)$  or  $i_c(E)$ ，分别是各自合金元素阳极和阴极塔菲尔曲线的加和，可以通过公式 9-2 表达：

$$i_a(E) = Mf_1 i_{a,M1}(E) + Mf_2 i_{a,M2}(E) + Mf_3 i_{a,M3}(E) + \cdots + Mf_K i_{a,MK}(E) \quad (9-2)$$

$$i_c(E) = Mf_1 i_{H,c,M1}(E) + Mf_2 i_{H,c,M2}(E) + Mf_3 i_{H,c,M3}(E) + \cdots + Mf_K i_{H,c,MK}(E) \quad (9-3)$$

其中  $Mf_1, Mf_2, Mf_3, \dots, Mf_K$  分别是合金中各个合金元素的原子百分比， $i_{a,M1}(E), i_{a,M2}(E), i_{a,M3}(E) \dots, i_{a,MK}(E)$  分别是各个合金元素的阳极塔菲尔曲线， $i_{H,c,M1}(E), i_{H,c,M2}(E), i_{H,c,M3}(E) \dots, i_{H,c,MK}(E)$  分别是  $H^+$  在各个合金元素的阴极析氢塔菲尔曲线。因此，合金的腐蚀电位就是阴极和阳极塔菲尔曲线的交点（图 9-2）。

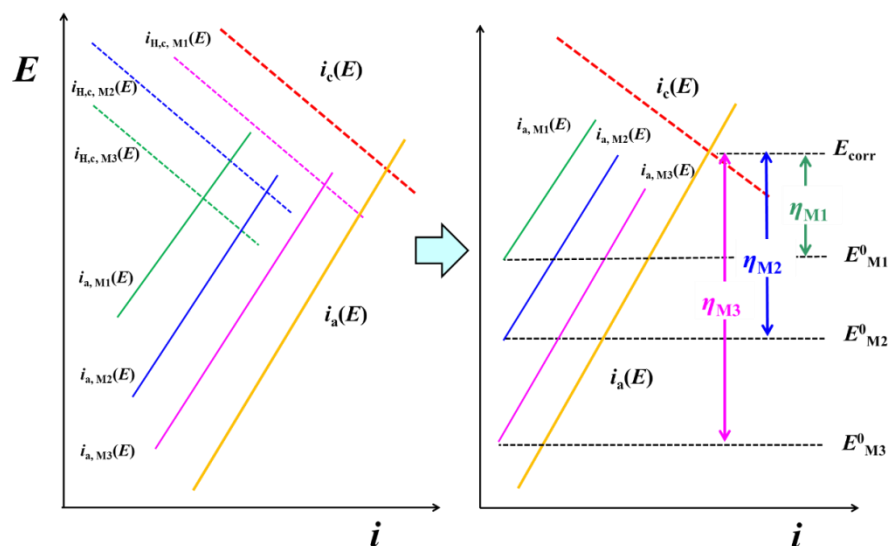


图 9-2 计算各合金元素过电位的示意图

各个合金元素的电流密度 ( $i_M$ ) 可以根据公式 9-4 计算<sup>[9]</sup>。将电流密度最小的合金元素定义为  $M_1$ ，其他元素以此类推。各个合金元素电流密度也就相应地表示为： $i_{M1} < i_{M2} < i_{M3} < \dots < i_{MK-1} < i_{MK}$ 。

$$i_M = i_{M,0} \exp \left( \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) \quad (9-4)$$

其中  $i_{M,0}$  为交换电流密度，各个合金元素有着不同交换电流密度，可以通过兰氏化学手册获得<sup>[10]</sup>， $R$  是气体常数 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )， $T$  为温度， $\alpha$  为分配系数 (在  $298.15 \text{ K}$  为  $0.5$ )， $n$  为离子的电荷， $\eta$  是合金元素的过电位。

### 9.1.1.2 溶解-阻挡模型：阳极溶解过程中各合金元素的相互牵制作用

合金可以被视为由多个元素的原子一层层累积起来的。在一个原子层中，各个合金元素的原子百分比 ( $f_1, f_2, f_3, \dots, f_{k-1}, f_k$ ) 可以通过其质量百分比计算获得。在阳极溶解过程中，由于合金元素  $M_1$  具有最慢的溶解速度，因此会在界面上发生富集，而其他合金元素  $M_2, M_3, \dots, M_k$  会发生阳极溶解，变成金属离子进入溶液。因此，富集的合金元素  $M_1$  就会盖住下一层的原子，阻止其发生阳极溶解。换句话说，对于一个固溶体来说，各个合金元素不可能完全独自、互不影响的溶解，它们之间的必然使相互制约与牵制的。举一个生活中的类似的例子，以便于读者理解。在一条公路上车辆、行人川流不息。如果汽车、马车和行人走各自的通道，那么汽车行驶的最快，马车次之，行人最慢。反之，如果行人、马车和汽车混在一起，行人就会阻挡汽车和马车，它们的行驶速度就会比单独车道时慢得多。这个例子的前半部，类似于片层状复合材料的腐蚀状态；后半部类似于固溶状态的合金。因此，提出了用于描述固溶状态下各个合金元素溶解行为的模型：溶解-阻挡模型，模型如示意图 9-3 所示。

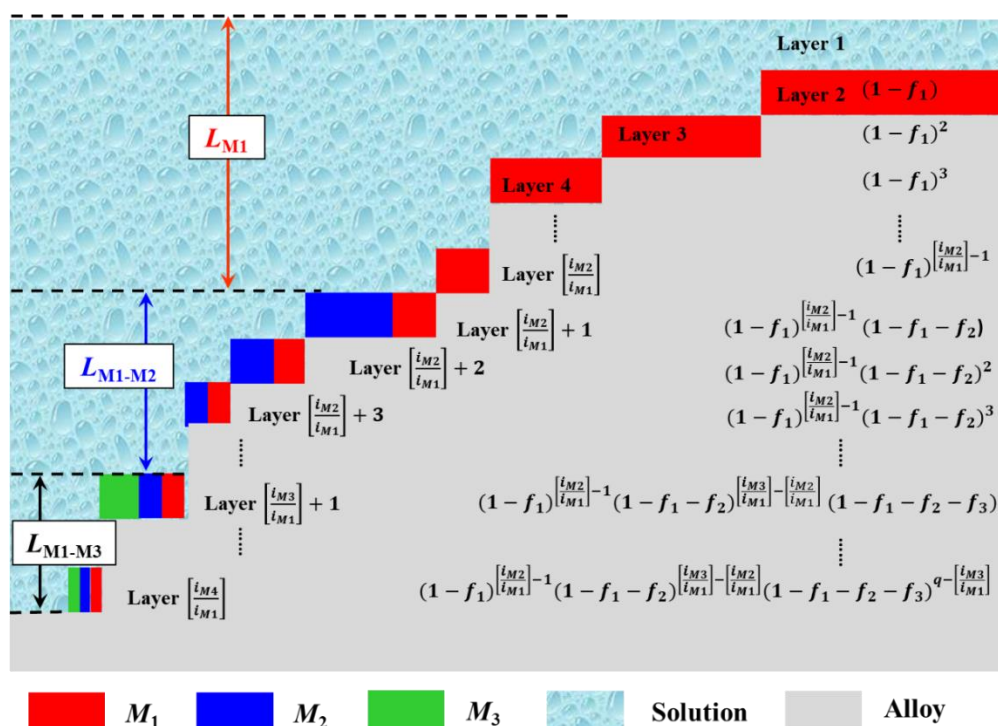


图 9-3 溶解-阻挡模型的示意图

在一定体积的合金内部，所含原子的物质的量  $N_v$  可以表示为：

$$N_v = \frac{\rho \times V_m}{M} \quad (9-5)$$

其中  $M$  是平均原子质量， $\rho$  是合金平均密度( $\text{Kg/m}^3$ )， $V_m$  是合金的体积。为了简便计算，假定合金外形为正方体，那么该正方体每个边所含原子的个数  $n_{ae}$  为：

$$n_{ae} = \sqrt[3]{\frac{\rho \times V_m}{M} \times N_A} \quad (9-6)$$

其中， $N_A$  是阿佛加德罗常数 ( $6.02 \times 10^{23}$ )。那么，每个原子层所包括的原子总数  $n_{fl}$  为：

$$n_{fl} = n_{ae}^2 = \left( \sqrt[3]{\frac{\rho \times V_m}{M} \times N_A} \right)^2 \quad (9-7)$$

所以，在一个原子层中，合金元素  $M_1$  的物质的量为：

$$N = f_1 \frac{\left( \sqrt[3]{\frac{\rho \times V_m}{M} \times N_A} \right)^2}{N_A} \quad (9-8)$$

其中， $N$  是合金元素  $M_1$  的物质的量 ( $\text{mol/Kg}$ )， $f_1$  是合金元素  $M_1$  的原子百分比。

浸泡 1 秒钟，合金元素  $M_1$  溶解的等效原子层数为  $L_0$ ，可以表示为：

$$L_0 = \frac{i_{M1}}{N \times nF} \quad (9-9)$$

其中， $n$  是合金元素  $M_1$  离子的电荷， $N$  是合金元素  $M_1$  的物质的量 ( $\text{mol/Kg}$ )， $i_{M1}$  是合金元素  $M_1$  独立溶解时的电流密度， $F$  是法拉第常数。因此，在第一秒时间内，合金的溶解可能有三种情况：第一层完全溶解 ( $L_0 = 1$ )，第一层不完全溶解 ( $L_0 < 1$ ) 和多层出现溶解 ( $L_0 > 1$ )。

当第一层原子完全溶解的时候，第二层来将会有  $1-f_1$  比例的原子发生溶解。同理，第  $N$  层原子溶解的比例应当为  $(1-f_1)^{n-1}$ 。由此可以看到，不同层数溶解的原子数量复合等比数列。如果只考虑合金元素  $M_1$  发生富集的话，金属表面所溶解的原子等效层数 (包括所有的合金元素)  $L_{M1}$  可以表示为：

$$L_{M1} = 1 + (1-f_1) + (1-f_1)^2 + \dots + (1-f_1)^{\left[ \frac{i_{M2}}{i_{M1}} \right] - 1} = \frac{1 - (1-f_1)^{\left[ \frac{i_{M2}}{i_{M1}} \right]}}{f_1} \quad (9-10)$$

当溶解的原子层数达到  $\left[ \frac{i_{M2}}{i_{M1}} \right] + 1$  时，除了合金元素  $M_1$ ，合金中溶解速度第二慢的合金元素  $M_2$  也开始富集。在这种情况下，描述第  $P$  层原子溶解情况的等比数列可以表示为

$(1-f_1)^{\left[ \frac{i_{M2}}{i_{M1}} \right] - 1} (1-f_1-f_2)^{p - \left[ \frac{i_{M2}}{i_{M1}} \right]}$ 。当合金中溶解速度第三慢的合金元素  $M_3$  也发生富集时，

此时发生溶解的原子层要超过  $\left[ \frac{i_{M3}}{i_{M1}} \right] + 1$ ，描述第  $Q$  层原子溶解情况的等比数列可以表示为

$(1-f_1)^{\left[ \frac{i_{M2}}{i_{M1}} \right] - 1} (1-f_1-f_2)^{\left[ \frac{i_{M3}}{i_{M1}} \right] - \left[ \frac{i_{M2}}{i_{M1}} \right]} (1-f_1-f_2-f_3)^{q - \left[ \frac{i_{M3}}{i_{M1}} \right]}$ 。

对上述等比数列求和，当合金元素  $M_2$  与合金元素  $M_3$  在表面发生富集的时候，对应的等效溶解层数  $L_{M1-M2}$  和  $L_{M1-M3}$  分别表示为：

$$L_{M1-M2} = (1 - f_1)^{\left[\frac{i_{M2}}{i_{M1}}\right]-1} \left[ (1 - f_1 - f_2)^{\frac{1-(1-f_1-f_2)\left[\frac{i_{M3}}{i_{M1}}\right]-\left[\frac{i_{M2}}{i_{M1}}\right]}{f_1+f_2}} \right] \quad (9-11)$$

$$L_{M1-M3} = (1 - f_1)^{\left[\frac{i_{M2}}{i_{M1}}\right]-1} (1 - f_1 - f_2)^{\left[\frac{i_{M3}}{i_{M1}}\right]-\left[\frac{i_{M2}}{i_{M1}}\right]} \left[ (1 - f_1 - f_2 - f_3)^{\frac{1-(1-f_1-f_2-f_3)\left[\frac{i_{M4}}{i_{M1}}\right]-\left[\frac{i_{M3}}{i_{M1}}\right]}{f_1+f_2+f_3}} \right] \quad (9-12)$$

因此，考虑到所有合金元素的影响，等效溶解层数 ( $L_{total}$ ) 如下式：

$$\begin{aligned} L_{total} = & \left[ \frac{1 - (1 - f_1)^{\left[\frac{i_{M2}}{i_{M1}}\right]}}{f_1} \right] + (1 - f_1)^{\left[\frac{i_{M2}}{i_{M1}}\right]-1} \left[ (1 - f_1 - f_2)^{\frac{1 - (1 - f_1 - f_2)^{\left[\frac{i_{M3}}{i_{M1}}\right]-\left[\frac{i_{M2}}{i_{M1}}\right]}}{f_1 + f_2}} \right] + \\ & (1 - f_1)^{\left[\frac{i_{M2}}{i_{M1}}\right]-1} (1 - f_1 - f_2)^{\left[\frac{i_{M3}}{i_{M1}}\right]-\left[\frac{i_{M2}}{i_{M1}}\right]} \left[ (1 - f_1 - f_2 - f_3)^{\frac{1 - (1 - f_1 - f_2 - f_3)^{\left[\frac{i_{M4}}{i_{M1}}\right]-\left[\frac{i_{M3}}{i_{M1}}\right]}}{f_1 + f_2 + f_3}} \right] \\ & + \dots \dots + (1 - f_1)^{\left[\frac{i_{M2}}{i_{M1}}\right]-1} (1 - f_1 - f_2)^{\left[\frac{i_{M3}}{i_{M1}}\right]-\left[\frac{i_{M2}}{i_{M1}}\right]} (1 - f_1 - f_2 - f_3)^{\left[\frac{i_{M4}}{i_{M1}}\right]-\left[\frac{i_{M3}}{i_{M1}}\right]} \dots \\ & \left[ (1 - f_1 - f_2 - f_3 - \dots - f_{K-1})^{\frac{1-(1-f_1-f_2-f_3-\dots-f_{K-1})\left[\frac{i_{MK}}{i_{M1}}\right]-\left[\frac{i_{MK-1}}{i_{M1}}\right]}{f_1+f_2+f_3+\dots+f_{K-1}}} \right] \end{aligned} \quad (9-13)$$

因此，当某一合金发生溶解的时候，该合金中不同合金元素的溶解速度为：

$$J_{M1} = i_{M1} \quad (9-14)$$

$$J_{M2} = \frac{f_2}{1-f_1} (L_{M1} - f_1) i_{M1} \frac{n_2}{n_1} \quad (9-15)$$

$$J_{M3} = \left[ \frac{f_3}{1-f_1} (L_{M1} - f_1) + \frac{f_3}{1-f_1-f_2} L_{M1-M2} \right] i_{M1} \frac{n_3}{n_1} \quad (9-16)$$

$$J_{M4} = \left[ \frac{f_4}{1-f_1} (L_{M1} - f_1) + \frac{f_4}{1-f_1-f_2} L_{M1-M2} + \frac{f_4}{1-f_1-f_2-f_3} L_{M1-M3} \right] i_{M1} \frac{n_4}{n_1} \quad (9-17)$$

$$J_{MK} = \left[ \frac{f_K}{1-f_1} (L_{M1} - f_1) + \frac{f_K}{1-f_1-f_2} L_{M1-M2} + \dots + \frac{f_K}{1-f_1-f_2-\dots-f_{K-1}} L_{M1-MK-1} \right] \times i_{M1} \frac{n_K}{n_1} \quad (9-18)$$

其中， $J_M$  是不同合金元素发生溶解时的电流密度， $n$  是各个合金元素阳离子的电荷数。

如果  $L_0 < 1$ ，第一层原子没完全发生溶解，此时各个合金元素的溶解电流 ( $J'_M$ ) 可以表示为：

$$J'_M = L_0 \times J_M \quad (9-19)$$

如果  $L_0 > 1$ ，多层原子发生溶解，则各个合金元素的溶解电流 ( $J''_M$ ) 表示为：

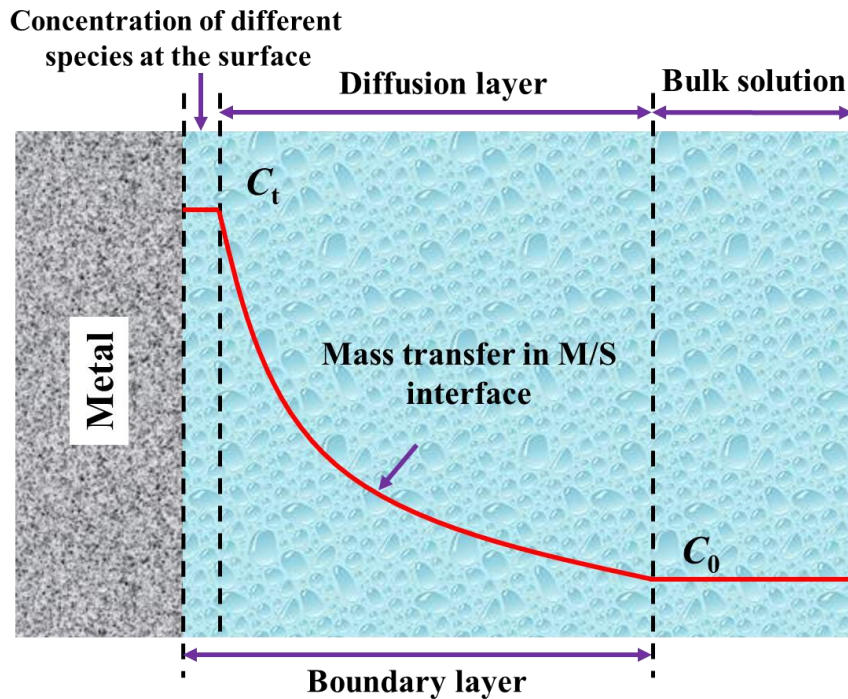
$$J''_M = \frac{f}{f_1} \times J_{M1} \times \frac{n}{n_1} + J_M \quad (9-20)$$

其中， $f$  是不同合金元素在合金中的原子百分数。



### 9.1.1.3 阳极溶解与扩散对界面离子浓度的影响

合金化元素发生阳极溶解之后，离子会进入边界层并扩散进入本体溶液，从而改变金属/溶液界面上的离子浓度，该过程如图 9-4 所示。



图中用中文

图 9-4 金属/溶液界面离子浓度分布的示意图

边界层中离子浓度的变化受到阳极溶解和扩散过程的影响。阳极溶解过程可以通过法拉第定律计算，而离子扩散过程主要受菲克定律控制。相关过程可以表示为：

$$dC_{dissolution} = \frac{AJ}{nFV} dt \quad (9-21)$$

$$dC_{diffusion} = C \sqrt{\frac{D}{\pi t A}} dt \quad (9-22)$$

其中， $A$  是金属的面积 ( $1 \text{ m}^2$ )， $J$  是合金元素电流密度， $n$  是离子的电荷数， $F$  是法拉第常数 ( $F = 96485 \text{ C/mol}$ )， $V$  是边界层体积 ( $V = 1 \text{ m}^2 \times 100 \text{ } \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ m}^3$ )， $C$  是边界层的离子浓度， $t$  为时间， $D$  为扩散系数 ( $D = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ )。

金属/溶液界面上离子浓度的变化取决于阳极溶解增加的离子浓度与扩散减少的离子浓度之差，可以表示为<sup>[11]</sup>：

$$dC = \frac{AJ}{nFV} dt - C \sqrt{\frac{D}{\pi t A}} dt \quad (9-23)$$

$$\text{令 } a = \frac{J}{nFV}, \quad b = \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

则公式 9-23 可以写为：

$$dC = a dt - \frac{b}{\sqrt{t}} C dt \quad (9-24)$$

$$dC = a dt - \frac{b}{\sqrt{t}} C dt \quad (9-25)$$

$$\frac{dC}{dt} + \frac{b}{\sqrt{t}} C = a \quad (9-26)$$

那么，

$$C = C_0 e^{-\int \frac{b}{\sqrt{t}} dt} + e^{-\int \frac{b}{\sqrt{t}} dt} \int a e^{\int \frac{b}{\sqrt{t}} dt} dt \quad (9-27)$$

$$C = C_0 e^{-2b\sqrt{t}+C_1} + a e^{bC_1-2b\sqrt{t}+C_1} \int e^{2b\sqrt{t}} dt \quad (9-28)$$

$$C = C_0 e^{-2b\sqrt{t}+C_1} + a e^{bC_1-2b\sqrt{t}+C_1} \frac{1}{b} \sqrt{t} e^{2b\sqrt{t}} - e^{2b\sqrt{t}} + C_2 \quad (9-29)$$

$$C = C_0 e^{-b(C_1+2\sqrt{t})} + \frac{a}{b} \sqrt{t} - \frac{a}{2b^2} + \frac{aC_2}{2b^2} e^{-2b\sqrt{t}} \quad (9-30)$$

$$\text{令 } C_3 = C_0 e^{-bC_1}$$

$$C = \left( C_3 + \frac{aC_2}{2b^2} \right) e^{-2b\sqrt{t}} + \frac{a}{b} \sqrt{t} - \frac{a}{2b^2} \quad (9-31)$$

替换相关的参数之后，最终的公式可以表示为：

$$C = \left( C_3 + \frac{J\pi C_2}{2nFDV} \right) e^{-2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}} + \frac{J}{nFV} \sqrt{\frac{\pi t}{D}} - \frac{J\pi}{2nFVD} \quad (9-32)$$

当时间为 0 时，离子浓度  $C$  为 0。因此， $C_3$  与  $C_2$  之间的关系为：

$$C_3 + \frac{J\pi C_2}{2nFDV} = \frac{J\pi}{2nFVD} \quad (9-33)$$

最终，界面的离子浓度可以通过公式 9-34 计算：

$$C = \frac{J\pi}{2nFVD} e^{-2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}} + \frac{J}{nFV} \sqrt{\frac{\pi t}{D}} - \frac{J\pi}{2nFVD} \quad (9-34)$$

## 9.1.2 界面 pH—电离与水解

### 9.1.2.1 阳离子与腐蚀性气体的溶解度

阳离子与腐蚀气体是对金属/溶液界面 pH 有着重要影响的溶质。根据兰氏化学手册可知<sup>[10]</sup>，界面上的金属离子浓度低于其溶解度。但是，腐蚀气体的溶解度与其气体分压 ( $P$ ) 有关，具体关系如下所示：

$$K_c = \frac{S}{P} \quad (9-35)$$

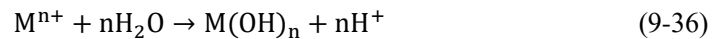
其中，是腐蚀气体的溶解度，是稀溶液条件下理想气体的溶解常数（亨利常数）<sup>[12]</sup>，相关数据同样可以通过兰氏化学手册查询<sup>[10]</sup>。

### 9.1.2.2 阳离子的水解

金属离子在水溶液中不稳定会与水发生反应，从而生成氢氧化物/氧化物和  $H^+$ ，反应方



程式如下所示：



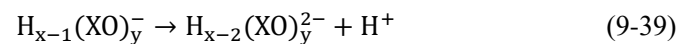
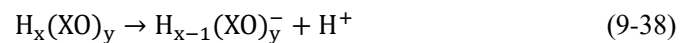
水解常数是表征金属离子水解程度的参数，相关数据可以从兰氏化学手册查询，具体形式如公式 9-37 所示：

$$K_h = \frac{(C_{H^+})^n}{C_{M^{n+}}} \quad (9-37)$$

根据上述公式，就可以计算金属离子浓度以及  $H^+$  浓度。

### 9.1.2.3 腐蚀性气体在水溶液中的电离

腐蚀性气体溶解于水之后会与水反应生成多元弱酸 ( $H_xA_y$ )，例如  $H_2CO_3$ 、 $H_2S$  和  $HAc$  等等。随后，这些弱酸会发生多级的电离从而形成电离平衡，具体反应式如下：



除了弱酸，水的电离也是不能忽略。



公式 9-38 至 9-40 中的电离常数分别为  $K_1$ 、 $K_2$  和  $K_w$ ，这些参数也同样可以通过兰氏化学手册查询。不考虑外加电场的前提下，荣也同样遵循电中性原则。

$$\sum_i n_i C_i = 0 \quad (9-41)$$

因此，在水解之后，金属溶液界面上最终的 pH 和金属离子浓度可以跟上述公式计算获得。

### 9.1.2.4 温度对电离和水解的影响

电离与水解受到亨利常数 ( $K_c$ ) 和水解常数 ( $K_y$ ) 的影响，而  $K_c$  和  $K_y$  是温度的函数<sup>[13]</sup>。随着温度的变化， $K_c$  和  $K_y$  可以根据扩散激活能 (diffusion activation energy) 来计算获得<sup>[14]</sup>：

$$K = K_0 e^{[-\frac{Q}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})]} \quad (42)$$

其中， $K_0$  是 25 °C 下的反应常数， $T_0$  为 25 °C， $R$  是气体常数 (8.314 J/mol/K)， $Q$  是扩散激活能。根据公式 9-42 计算不同温度下的各物质在溶液中的反应常数后，将其代入公式 9-36 至公式 9-41 中，就可以计算出不同温度下金属/溶液界面上的金属离子浓度和 pH。

## 9.1.3 腐蚀产物的沉积及其保护性

### 9.1.3.1 腐蚀产物的沉积线及过饱和度

在热力学上，金属阳离子在金属/溶液界面形成腐蚀产物 ( $mA^{n+} + nB^{m-} \rightarrow A_mB_n$ ) 的临界浓度可以按如下公式计算<sup>[15]</sup>：

$$K_{sp} = (C_{B^{m-}})^n \times (C_{A^{n+}})^m \quad (9-43)$$

$$C_{A^{n+}} = \sqrt[m]{\frac{K_{sp}}{(C_{B^{m-}})^n}} \quad (9-44)$$

其中,  $C_{A^{n+}}$  和  $C_{B^{m-}}$  是形成腐蚀产物的阳离子与阴离子,  $K_{sp}$  是腐蚀产物的溶度积。

通常氢氧化物的  $K_{sp}$ , 例如  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  可以通过兰氏化学手册查询。不同温度下的  $K_{sp}$  可以通过 Van 't Hoff 公式计算<sup>[16]</sup>:

$$\frac{d \ln K_{sp}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (9-45)$$

其中,  $\Delta H$  是该物质的焓变,  $R$  是气体常数 (8.314 J/mol/K),  $T$  是温度。

而对于氧化物来说, 无法通过兰氏化学手册查询。相关的热力学数据可以通过自由能  $\Delta G(T)$  的变化来计算<sup>[17]</sup>:

$$\Delta G(T) = \Delta G^0(298.15) + \Delta C_p(T) \left( T - 298.15 - T \ln \frac{T}{298.15} \right) - (T - 298.15) \Delta S(T) \quad (9-46)$$

$$\Delta C_p(T) = a + bT + cT^2 \quad (9-47)$$

$$K_{sp} = \exp \left( \frac{-\Delta G}{RT} \right) \quad (9-48)$$

其中,  $\Delta G(T)$  和  $\Delta S(T)$  是该氧化物的自由能和熵的变化,  $\Delta C_p(T)$  是热容的变化,  $a$ ,  $b$  和  $c$  是从兰氏化学手册获得的常数。对于固体来说, 即便在较大的温度变化范围内熵变  $\Delta S(T)$  也非常小, 因此可以用  $\Delta S^0(298.15)$  来代替以便简化的计算  $\Delta G(T)$ <sup>[18]</sup>, 而  $\Delta S^0(298.15)$  则可以在兰氏化学手册中轻易获得。

在本章中,  $\text{FeCO}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的反应方程式如公式 9-49 和公式 9-50 所示。它们的  $K_{sp}$  通过公式 9-51 至公式 9-54 计算获得:



$$\Delta G = \Delta G(\text{FeCO}_3) - \Delta G(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta G(\text{Fe}^{2+}) \quad (9-51)$$

$$K_{sp, \text{FeCO}_3} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (9-52)$$

$$\Delta G = \Delta G(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 3\Delta G(\text{H}_2\text{O}) - 6\Delta G(\text{OH}^-) - 2\Delta G(\text{Cr}^{3+}) \quad (9-53)$$

$$K_{sp, \text{Cr}_2\text{O}_3} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (9-54)$$

计算过程中所涉及的  $\Delta G^0(298.15)$ ,  $S^0(298.15)$  和  $C_p$  等参数如表 9-1 所示。

表 9-1 各物质的热力学参数

物质	$\Delta G^0(298.15)$ (kJ/mol)	$S^0(298.15)$ (kJ/mol/K)	$C_p=a+bT^{-2}+cT^{-3}$ (J/mol/K)		
			$a$	$bT^{-2}$	$cT^{-3}$
FeCO <sub>3</sub>	-666.7	92.9	82.1	0	0
Fe <sup>2+</sup>	-91.5	-105.6	-2	0	0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-527.9	-50.0	0	0	0
Cr <sup>3+</sup>	-192.0	-335.6	-196.0	0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1409.9	82.4	146.8	-3.8	-5.2
H <sub>2</sub> O	-273.2	70.1	75.4	0	0

金属/溶液界面上，金属离子生成腐蚀产物的临界沉积浓度是 pH 的函数，该函数被称为沉积线，如图 9-1 所示。一旦金属离子浓度超过沉积线，腐蚀产物就会处于过饱和状态，在热力学上也就存在沉积的可能。反之，金属表面就不可能沉积腐蚀产物。过饱和度采用  $\sigma$  表示，根据如下公式计算<sup>[19]</sup>：

$$\sigma = \frac{(C_{M^{n+}})^m \times (C_{N^{m-}})^n}{K_{sp}} \quad (9-55)$$

### 9.1.3.2 腐蚀产物的形核与成长

根据晶体形核理论计算腐蚀产物的形核与成长<sup>[20]</sup>。二维形核速度( $V_N$ )和晶体成长( $V_R$ )速度采用下列公式计算<sup>[21]</sup>：

$$V_N = kA \exp\left(-\frac{16\pi\Omega^3\gamma^3}{3K_B^3T^3\sigma^2}\right) \quad (9-56)$$

$$V_R = A_1\sigma^2 \tanh\left(\frac{B_1}{\sigma}\right) \quad (9-57)$$

其中， $k$  是反应常数 (0.1 mol/L)， $\gamma$  是临界形核尺寸对应的表面能 (0.1 J/m<sup>2</sup>)， $\Omega$  是分子体积 (10<sup>-29</sup> m<sup>3</sup>)， $K_B$  是玻尔兹曼常数 (1.38×10<sup>-23</sup> J/K)， $T$  是温度， $A$ ， $A_1$ ，和  $B_1$  是与温度有关的常数 (本章中分别为 10<sup>24</sup>，10<sup>-13</sup> 和 10<sup>3</sup>)。

在沉积过程中，腐蚀产物 M<sub>1n</sub>B<sub>m</sub> 具有最低的  $K_{sp}$  优先以均匀形核方式形核。随后，合金元素  $M_2$  发生沉积 (M<sub>2n</sub>B<sub>m</sub>，倒数第二低的  $K_{sp}$ )，并在 M<sub>1n</sub>B<sub>m</sub> 表面以非均匀形核的方式形核。根据凝固理论，非均匀形核所需的表面能仅仅是均匀形核的 2/3，因此会显著地提高 M<sub>2n</sub>B<sub>m</sub> 的形核速度<sup>[22]</sup>。同理，合金中其他合金元素的离子也会以非均匀形核的方式依次沉积，并

且呈现出越来越高的形核速度。这意味着腐蚀产物会形成致密的膜层,保护性能也就会提高。

在非均匀形核的条件下,形核速率 ( $V'_N$ ) 可以表示为:

$$V'_N = \frac{C_{M_1^{n+}}}{C_{M_2^{q+}}} \times kA \exp\left(-\frac{16\pi\Omega^3\left(\frac{2}{3}\gamma\right)^3}{K_B^3 T^3 \sigma^3}\right) = \frac{C_{M_1^{n+}}}{C_{M_2^{q+}}} \times (kA)^{\frac{19}{27}} V_N^{\frac{8}{27}} \quad (9-58)$$

其中,  $C_{M_1^{n+}}$  和  $C_{M_2^{q+}}$  分别是合金元素  $M_1$  和  $M_2$  的阳离子。

### 9.1.3.3 腐蚀产物的覆盖率与厚度

当金属溶液界面上的金属离子浓度超过沉积线,腐蚀产物就会沉积在金属表面。为了计算腐蚀产物的覆盖率和厚度,在这里提出这样的假设:假设腐蚀产物的晶体成正方体,其空间分布规律如图 9-5 所示。第一批晶核位于正方形-1 的四个点上(位置 1);第二批晶核位于正方形-2 的中心(绿色,位置 2);第三批晶核位于三角形-3 的中心(红色,位置 3);第四批形核点位于三角形-4 的中心(三角形-3 与正方形-3 之间)。随后不同批次的形核位置以此类推。

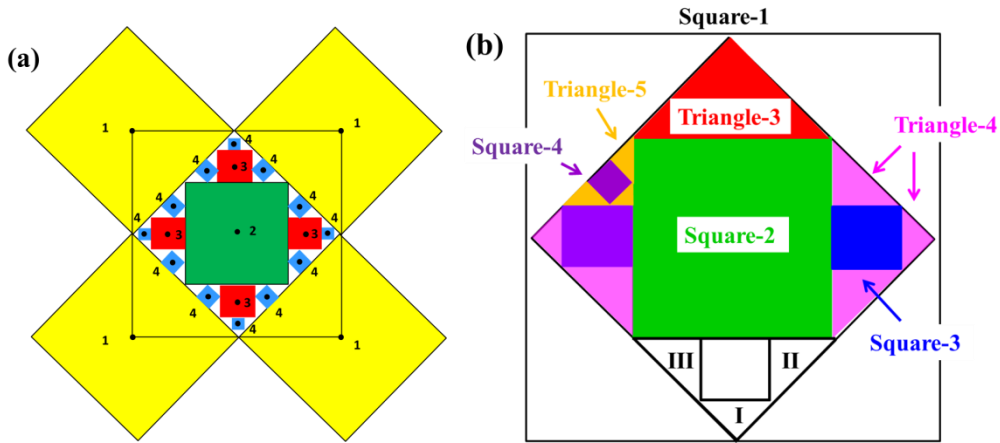


图 9-5 (a)形核位置空间分布的示意图以及(b)正方形与三角形之间的排布关系

因此,在某一时刻  $t$ ,晶核的数量可以表示为:

$$\int_0^t V_N dt = 2 + \sum_{n=3}^w 4 \times 3^{n-3} \quad (9-59)$$

$$V_N t = 2 + 4 \times \frac{1-3^w}{1-3} \quad (9-60)$$

$$w = \ln\left(\frac{V_N t}{2} - 3\right) \quad (9-61)$$

其中,  $w$  是形核位置的批次。但是需要强调的是,  $w$  很可能并非是整数,这意味着一部分晶核完全占据了第  $[w]$  批次的位置,而另一部分晶核部分的占据了第  $[w]+1$  批次位置。

在图 9-5b 中,一个三角形可以被正方形分割为三个更小的三角形(三角形-I、三角形-II、三角形-III)。其中三角形-I的面积是三角形-II、三角形-III的 1/2 倍。在成长过程中,晶体生长受晶核空间分布特征的影响,各个晶体相互接触后就会互相限制从而停止生长。因此,腐

蚀产物的覆盖率 ( $A_{cs}$ ) 可以表示为:

$$A_{cs} = (2V_R t)^2 + \left(\frac{2V_R t}{\sqrt{2}}\right)^2 + 4 \times \left(\frac{2V_R t}{3\sqrt{2}}\right)^2 + 4 \times \sum_{n=4}^{[w]} [3^{n-4} \times 5 \times \left(\frac{\sqrt{2}V_R t}{3^{n-2}}\right)^2] + \frac{3^{w-[w]}}{3} \times 4 \times [3^{[w]-3} \times 5 \times \left(\frac{\sqrt{2}V_R t}{3^{[w]-3}}\right)^2] \quad (9-62)$$

其中,前三项代表着第一、第二、第三批次的形核,第四项代表着第四到第 $[w]$ 批次的形核,最后一项第 $[w]+1$ 批次的形核,而这一批次在  $t$  时刻并未完全占满 $[w]+1$  位置。那么,腐蚀产物覆盖率  $\theta$  可以表示为:

$$\theta = \frac{A_{cs}}{A} \quad (9-63)$$

其中,  $A$  为合金表面积。

进而,腐蚀产物的厚度 ( $l$ ) 可以由晶体生长速度来计算获得:

$$l = \int_0^t V_R dt \quad (9-64)$$

对于合金来说,不同合金元素所形成腐蚀产物的覆盖率和厚度均可通过公式 9-63 和公式 9-64 获得。

#### 9.1.3.4 浸泡过程中合金的腐蚀速度

腐蚀产物生成之后,金属的腐蚀速度会明显下降。腐蚀电流密度 ( $i_{corr}$ ) 正比于腐蚀速度,金属的腐蚀电流主要由两部分组成:裸露金属表面的腐蚀电流和被腐蚀产物覆盖的金属表面的腐蚀电流,其数学表达式如下所示<sup>[23]</sup>:

$$i_{corr} = i_{alloy}(1 - \theta) + i_{cs}\theta \quad (9-65)$$

其中,  $i_{alloy}$  是裸露金属表面的腐蚀电流,  $i_{cs}$  是被腐蚀产物覆盖后金属的腐蚀电流,通常可以简单取值为  $10^{-6} \text{ A/cm}^2$  <sup>[24]</sup>。由此,可以通过公式 9-66 将复式电流换算为腐蚀速度:

$$CR = \int_0^t \frac{i_{corr} M}{nF\rho} dt \quad (9-66)$$

其中,  $M$  是金属的摩尔质量,  $\rho$  是合金的密度 ( $\text{g/cm}^3$ ),  $n$  是电荷转移数,  $F$  是法拉第常数。

## 9.2 “溶解-电离-沉积”模型在腐蚀速度预测方面的应用

此前除了实验测量之外,在浸泡过程中金属的腐蚀速度无法通过理论公式计算获得。在本章中以 20#钢的  $\text{CO}_2$  腐蚀为例,证明“溶解-电离-沉积”模型是一个强有力的、值得期望的腐蚀速度预测工具。

根据公式 9-1 至公式 9-3 计算 20#钢和 3Cr 钢在不同温度下的  $E_{corr}$  和  $\eta$ , 计算结果列于表 9-2 中。这些计算结果与文献中报道的数据基本吻合<sup>[25-27]</sup>。在高温高压环境下,随着浸泡时间延长,金属/溶液界面上  $\text{Fe}^{2+}$  浓度和 pH 如图 9-6 所示。随着温度升高,界面上的  $\text{Fe}^{2+}$

浓度和 pH 均增加。与此同时，随着浸泡时间延长，界面上的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度增加，但是界面 pH 降低。随着温度升高， $\text{FeCO}_3$  的沉积线显著下降（图 9-6c）。界面离子浓度-pH 的轨迹随着温度升高向右上角移动，随着浸泡时间延长向左上角移动。根据沉积线与界面离子浓度-pH 轨迹的相对位置，可以计算腐蚀产物  $\text{FeCO}_3$  的形核速率与成长速度。在 25 °C 条件下， $\text{Fe}^{2+}$ -pH 轨迹低于  $\text{FeCO}_3$  的沉积线，这说明在整个腐蚀过程中，20#钢表面都不会有腐蚀产物沉积，金属一直处于裸露状态。随着温度升高至 80 °C， $\text{Fe}^{2+}$ -pH 轨迹略高于  $\text{FeCO}_3$  的沉积线，这说明 20#钢表面腐蚀产物能够沉积，但是沉积速度非常慢。当温度升高至 160 °C 时， $\text{Fe}^{2+}$ -pH 轨迹远远高于  $\text{FeCO}_3$  的沉积线，意味着  $\text{FeCO}_3$  能够快速成膜。

表 9-2 20#钢和 3Cr 钢在不同温度下的  $E_{\text{corr}}$  和  $\eta$

钢	温度 (°C)	$E_{\text{corr}} (\text{V}_{\text{SHE}})$	$\eta (\text{V}_{\text{SHE}})$
20	25	-0.320	0.120
	80	-0.286	0.154
	160	-0.280	0.160
3Cr	25	-0.315	0.125
	80	-0.280	0.160
	160	-0.275	0.165



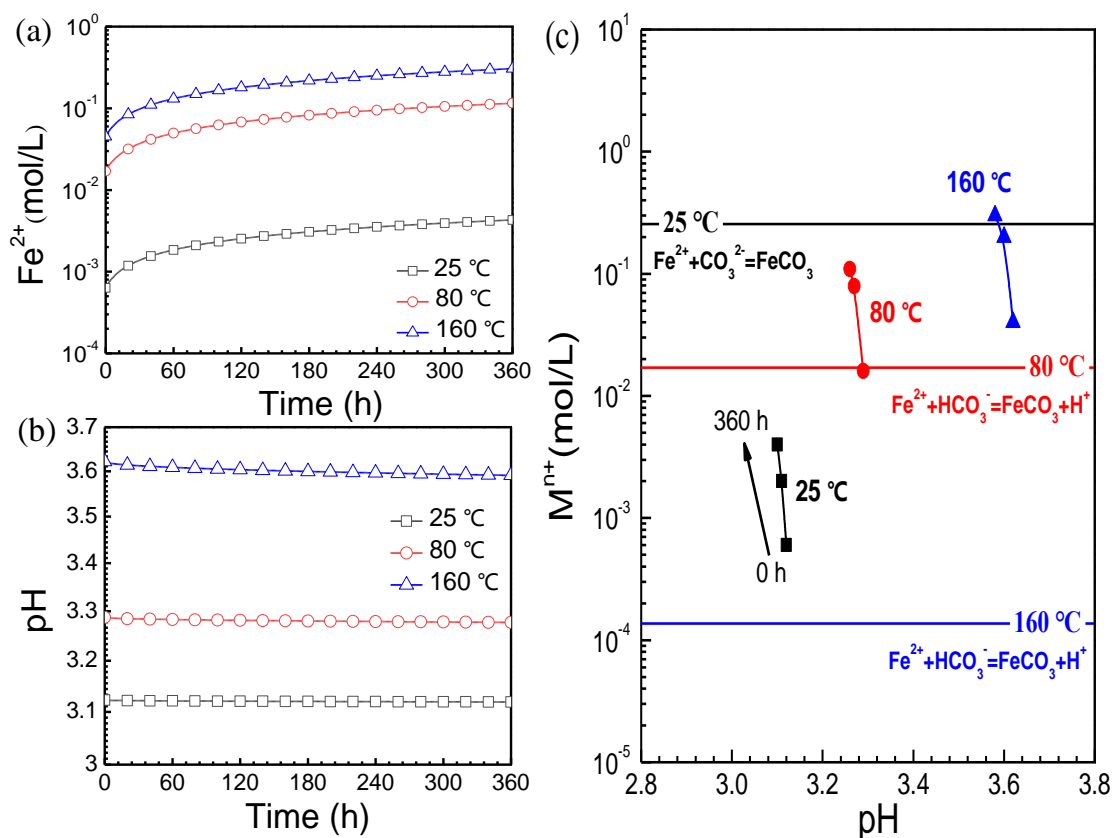


图 9-6 随着浸泡时间与温度的变化，金属溶液界面上  $\text{Fe}^{2+}$  浓度 (a)，pH (b)，(c)  $\text{FeCO}_3$  的沉积线与  $\text{Fe}^{2+}$ -pH 轨迹的相对位置 (c)。

为了研究  $\text{FeCO}_3$  的沉积成膜行为， $\text{FeCO}_3$  的过饱和度、形核速率、成长速率、覆盖度、厚度以及腐蚀速度如图 9-7 所示。在图 9-7a 中，在 25 °C 条件下， $\text{FeCO}_3$  的过饱和度始终小于 1，这说明  $\text{FeCO}_3$  的过饱和度在热力学上不可能发生沉积。因此，也就不存在形核速率、成长速率、覆盖度、厚度以及腐蚀速度等方面的数据，在后续的图途中也就不再体现。通过公式 9-56 和公式 9-57 计算在 80 °C 和 160 °C 条件下金属/溶液界面上  $\text{FeCO}_3$  的形核速率和成长速度，如图 9-7 b, c 所示。可以发现随着温度增加，形核速率和成长速度均显著升高。 $\text{FeCO}_3$  的覆盖率和厚度根据公式 9-63 和公式 9-64 计算获得。由于在 160 °C 条件下， $\text{FeCO}_3$  的形核速率和成长速度非常高，因此在浸泡初期 (60 h)  $\text{FeCO}_3$  的覆盖率几乎达到 100% (图 9-7 d)。而与之对应的是，在 80 °C 时，20#钢表面几乎没有  $\text{FeCO}_3$  覆盖；直到浸泡 100 h 以后， $\text{FeCO}_3$  才能基本覆盖 20#钢表面。因此，在浸泡初期，在 160 °C 条件下  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜的厚度远高于 80 °C (图 9-7 e)。由于覆盖快且具有足够的厚度，在 160 °C 条件下的  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜比 80 °C 条件下具有更好的保护性。由于保护性更好，阳极溶解的  $\text{Fe}^{2+}$  越来越少， $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物的增厚也就会越来越慢。因此，随着温度的升高，160 °C 条件下的  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜在浸泡后期增厚越来越慢，最终被在 80 °C 的  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜超越，形成了腐

蚀产物厚度的翻转。20#钢的腐蚀速度通过公式 9-65 和公式 9-66 计算获得（图 9-7 f）。可以看出随着温度的升高，20#钢的腐蚀速度反而会降低，并不符合阿伦尼乌斯规律<sup>[28]</sup>。这主要是由于腐蚀过程中，“溶解-电离-沉积”界面反应相互牵制作用的结果。

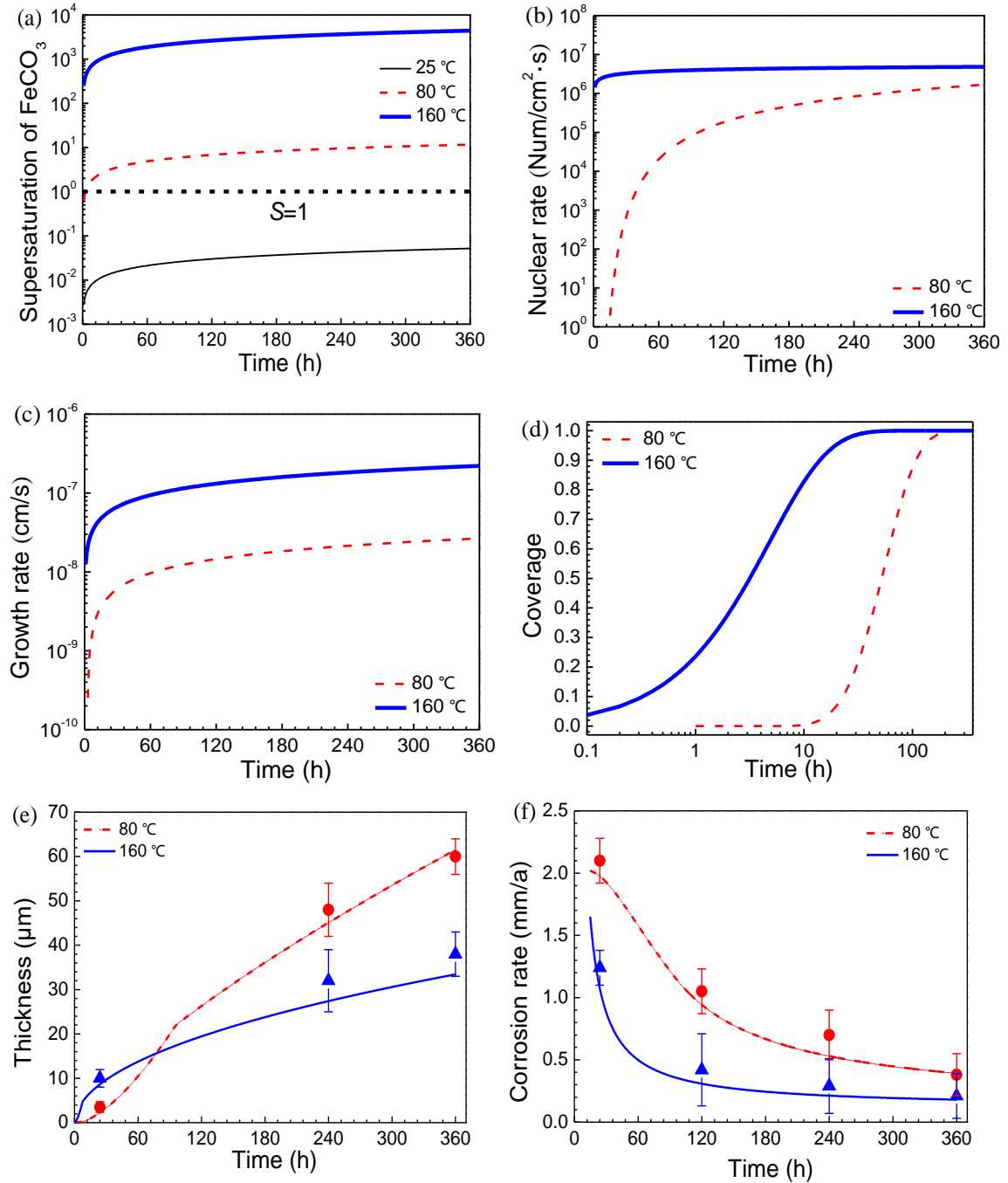


图 9-7 在不同温度下 20#钢表面  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物的 (a) 过饱和度, (b) 形核速率, (c) 成长速度, (d) 覆盖度, (e) 厚度和 (f) 腐蚀速度。▲ 和 ● 分别为 20#钢在 80 °C 和 160 °C 条件下实验测得的腐蚀速度。

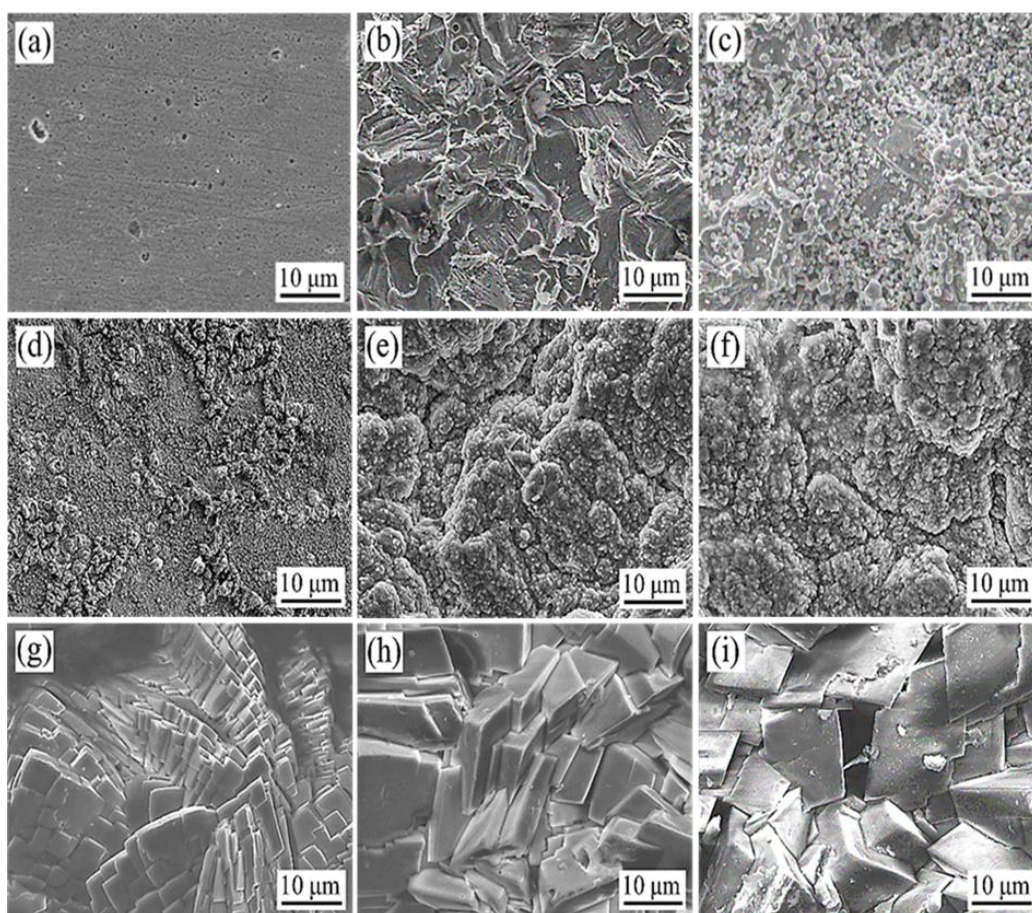


图 9-8 在不同温度下，经过不同浸泡时间之后的 20#钢表面形貌：(a) 25 °C, 24 h; (b) 25 °C, 240 h; (c) 25 °C, 360 h; (d) 80 °C, 24 h; (e) 80 °C, 240 h; (f) 80 °C, 360 h; (g) 160 °C, 24 h; (h) 160 °C, 240 h; (i) 160 °C, 360 h。

在不同温度下，经过不同浸泡时间之后的 20#钢表面形貌如图 9-8 所示。在 25 °C 条件下，20#钢表面始终未发现腐蚀产物（图 9-8 a-c）。当温度升到 80 °C， $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物在最初 24 h 内呈现非均匀分布，随着浸泡时间的延长，逐渐散布至 20#钢表面并最终完全覆盖，如图 9-8 d-f 所示。随着温度升至 160 °C， $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物迅速覆盖整个 20#钢表面，即便在浸泡初期都能形成致密均匀膜层（图 9-8 g-i）。在不同温度下，经过不同浸泡时间之后的 20#钢截面形貌如图 9-9 所示。为了保证数据的可靠性，至少选取 10 个以上的 SEM 图片来测量  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜的厚度。采用传统的失重法测量 20#钢的腐蚀速度。实验结果与模型计算结果吻合度良好，分别从定性和定量的角度证实了“溶解-电离-沉积”模型的可信性。

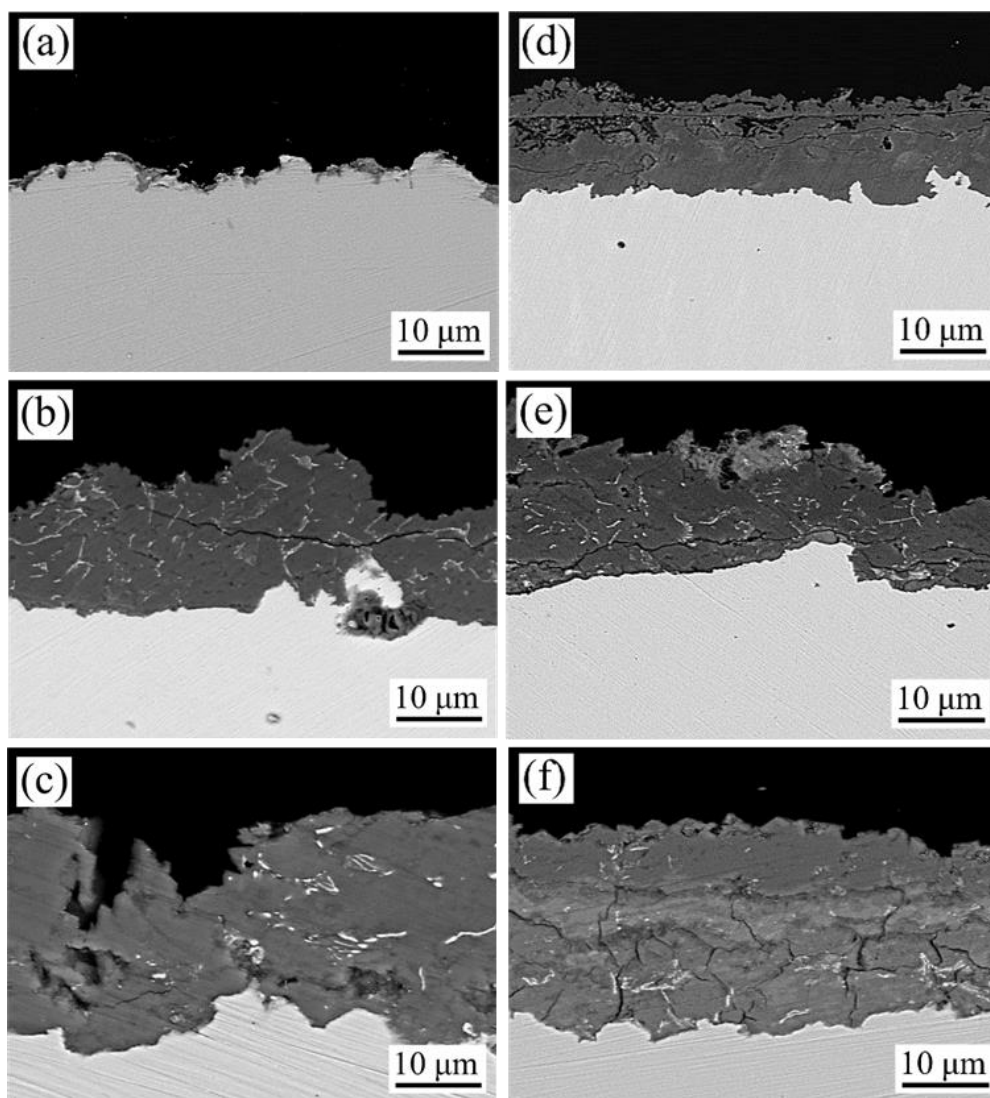


图 9-9 在 80 °C 和 160 °C 条件下，经过不同浸泡时间之后，20#钢的截面形貌：(a) 80 °C, 24 h; (b) 80 °C, 240 h; (c) 80 °C, 360 h; (d) 160 °C, 24 h; (e) 160 °C, 240 h; (f) 160 °C, 360 h。

经过 360 h 浸泡后，20#钢的 XRD 如图 9-10 所示。在 25 °C 条件下，XRD 中只能发现 Fe 的衍射峰。而随着温度增加到 80 °C 和 160 °C 之后，Fe 的衍射峰消失，取而代之的是  $\text{FeCO}_3$  衍射峰。这一结果同样与模型计算结果相一致。

通过以 20#钢  $\text{CO}_2$  腐蚀为例，说明了“溶解-电离-沉积”模型充分地考虑了界面反应过程的综合作用，避免了此前腐蚀动力学侧重溶解而忽略电离与沉积过程的弊端，能够准确的预测金属的腐蚀速度，为深地苛刻油气环境下合理选材提供了重要的理论指导。

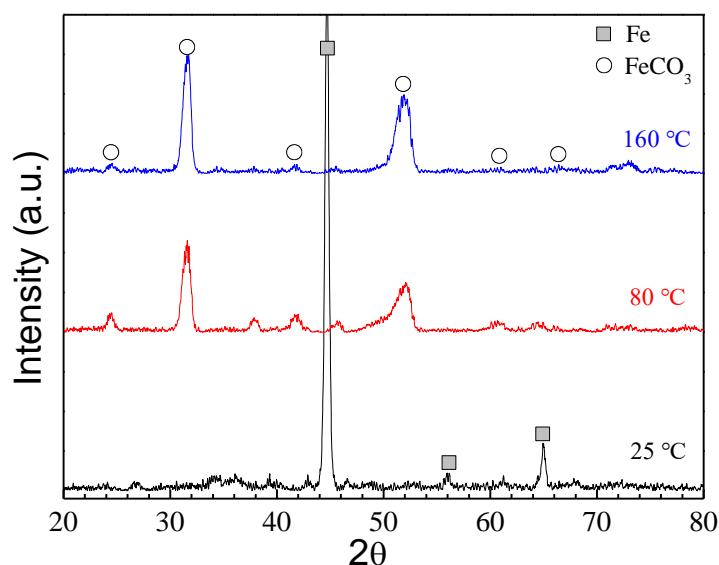


图 9-10 经过 360 h 浸泡后 20#钢的 XRD

### 9.3 合金元素 Cr 的影响：“溶解-电离-沉积”模型在耐蚀合金设计方面的初探

Cr 是一种重要的合金化元素，对于提高钢铁的耐蚀性能有着重要的影响。通过建模揭示 Cr 元素对低合金钢腐蚀行为的影响，是发展耐蚀合金设计理论的关键环节。因此，在这一小节中选取 3Cr 作为范例，证明“溶解-电离-沉积”模型在耐蚀合金设计领域的潜在价值。

在高温高压环境下， $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Cr}^{3+}$ 的沉积线及 $\text{M}^{n+}$ -pH 轨迹如图 9-11 所示。在 25 °C 条件下， $\text{Fe}^{2+}$ -pH 与  $\text{Cr}^{3+}$ -pH 轨迹均低于各自的沉积线，这说明在整个浸泡期间 3Cr 钢表面不会有  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  等腐蚀产物沉积(图 9-11a)。随着温度的升高， $\text{Fe}^{2+}$ -pH 与  $\text{Cr}^{3+}$ -pH 轨迹逐渐高于各自的沉积线，这说明  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  等腐蚀产物能够在 3Cr 钢表面沉积（图 9-11b, c）。



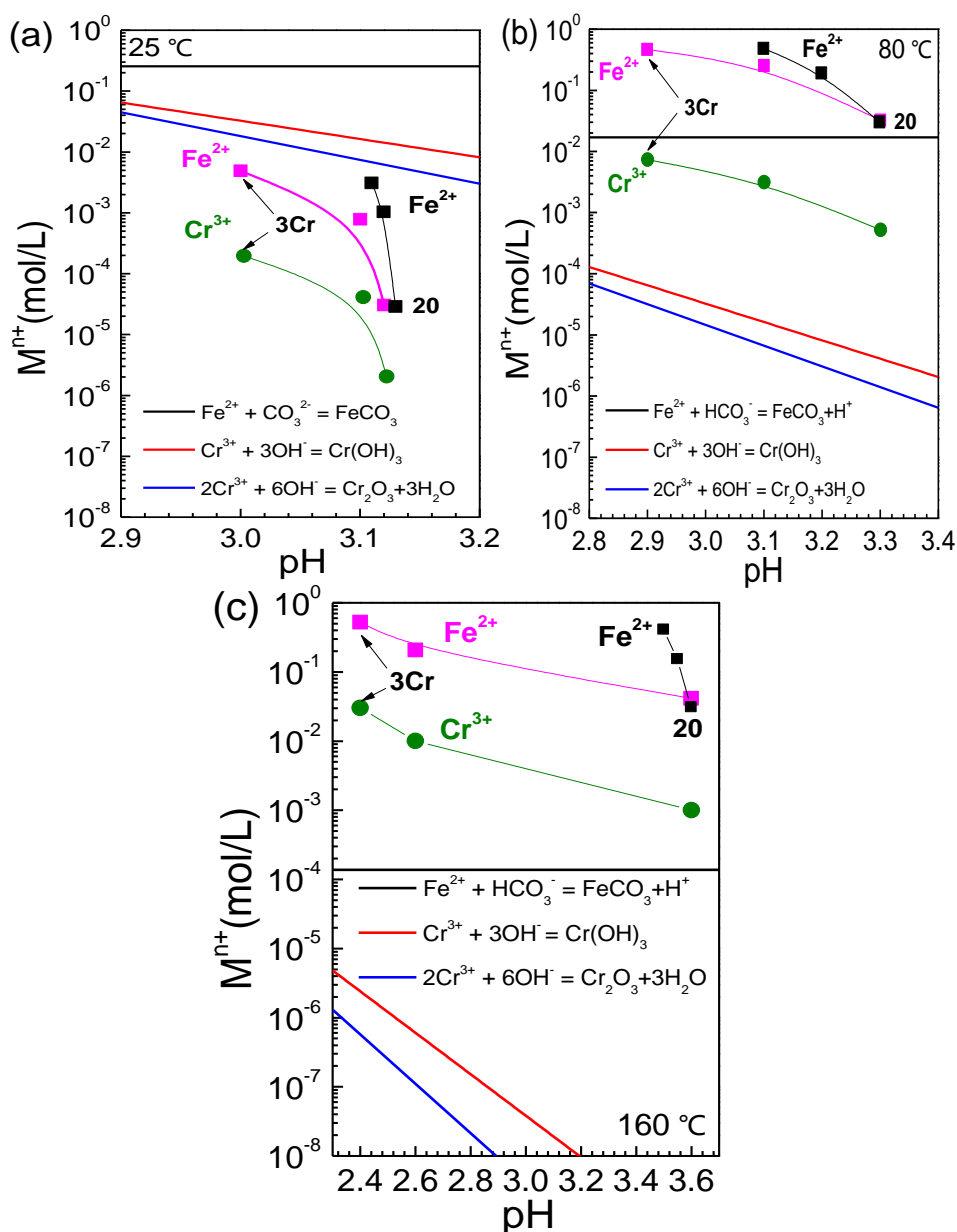


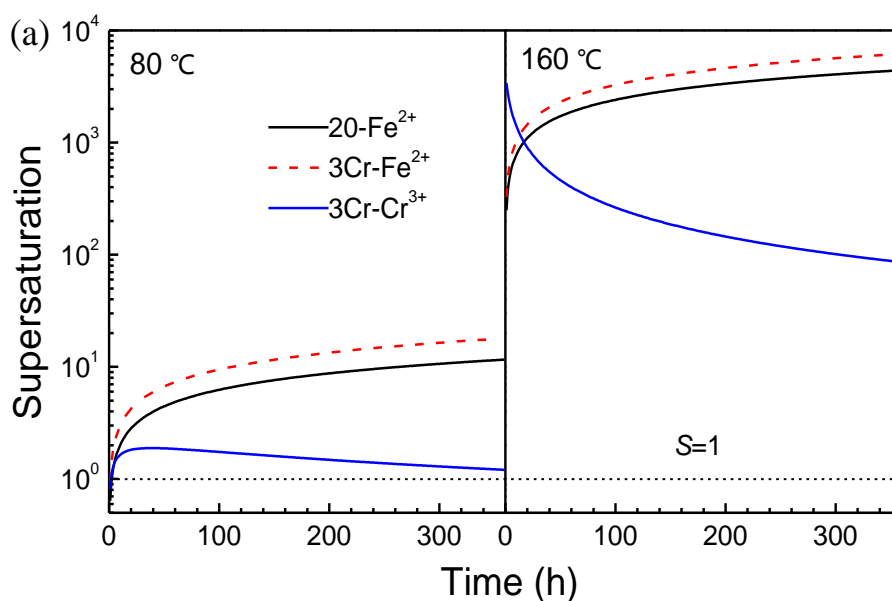
图 9-11 随着浸泡时间与温度的变化，20#钢与 3Cr 钢表面  $\text{Fe}^{2+}$ -pH 轨迹和  $\text{Cr}^{3+}$ -pH 轨迹与各自沉积线的相对位置 (a) 25 °C, (b) 80 °C, (c) 160 °C。

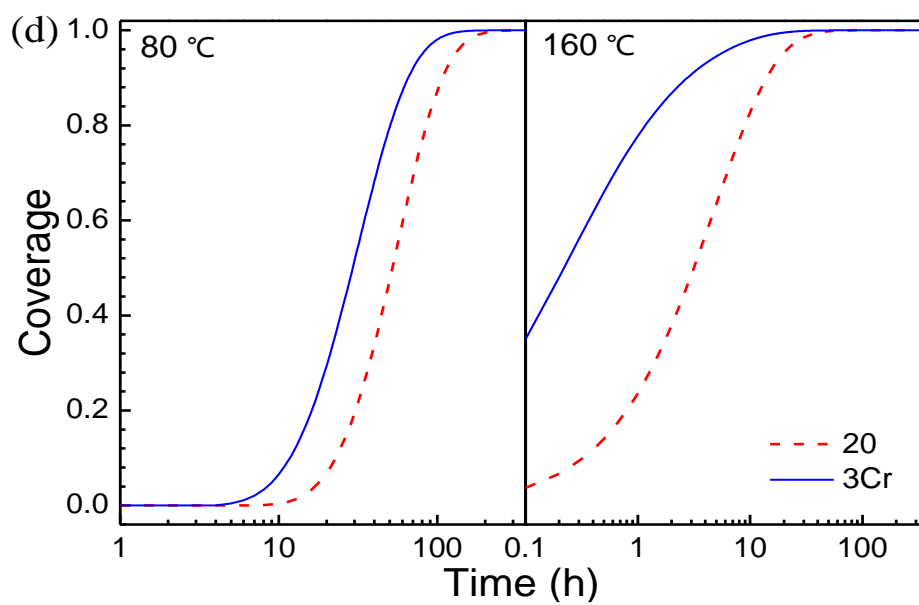
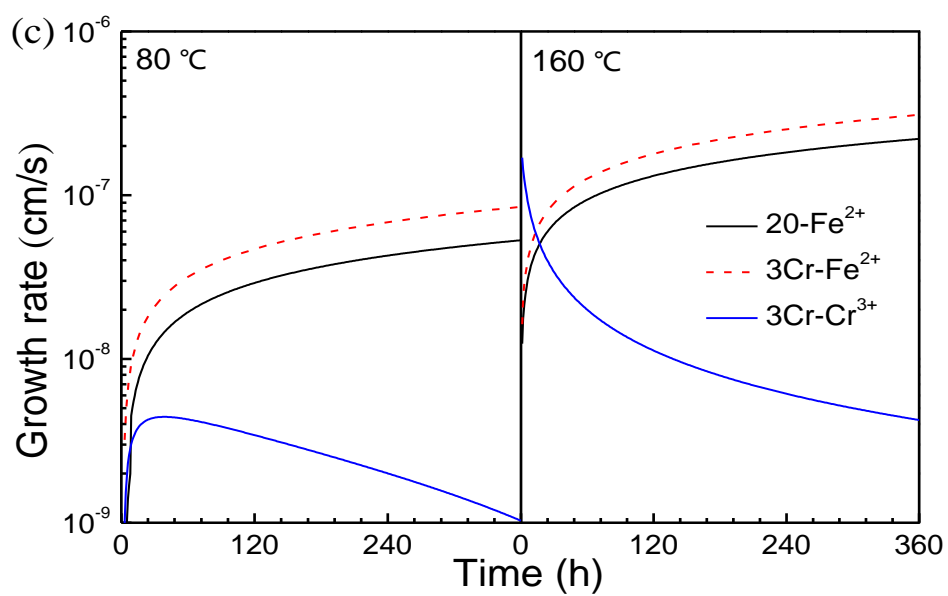
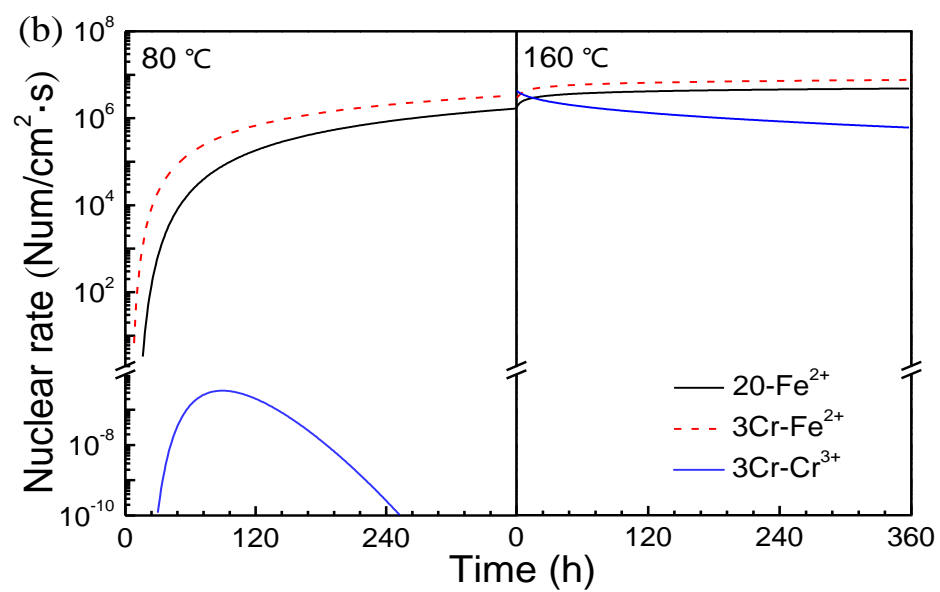
Cr 元素对  $\text{Fe}^{2+}$ -pH 轨迹有着两方面的影响。一方面，由于 Cr 具有较低的标准电极电位 ( $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0.71 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.441 \text{ V}$ )，所以 3Cr 钢的腐蚀电位低于 20#钢，在浸泡过程中 Cr 元素的过电位高于 20#钢。根据公式 9-4 至公式 9-34 计算，3Cr 钢的界面  $\text{Fe}^{2+}$  浓度是 20#钢的 1-2 倍，这说明 Cr 元素的存在加快了 Fe 基体的阳极溶解速度。另一方面，尽管界面上  $\text{Cr}^{3+}$  的浓度比  $\text{Fe}^{2+}$  低 1-2 个数量级，由于  $\text{Cr}^{3+}$  的水解能力更强 ( $\log K_{\text{h,Cr(OH)}_3} = -18$ ,  $\log K_{\text{h,Fe(OH)}_2} = -15$ )，界面 pH 主要由  $\text{Cr}^{3+}$  水解来决定。总而言之，Cr 元素对金属/溶液界面上的水化学状态有着重要的影响，即，影响界面上  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度和 pH。从图 9-11 中可以看出，



随着 Cr 含量的提高,  $\text{Fe}^{2+}$ -pH 轨迹和  $\text{Cr}^{3+}$ -pH 轨迹向左移动, 显著影响了腐蚀产物的形成, 就是少量 Cr 元素作用的结果。

由于 Cr 会加速 Fe 的阳极溶解, 3Cr 钢界面上  $\text{FeCO}_3$  的过饱和度会高于 20#钢(图 9-12a)。由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的沉积线非常低, 它会优先均匀形核与成长, 随后  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  依次发生沉积。由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  /  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  优先沉积,  $\text{FeCO}_3$  会以非均匀形核方式形核, 因此形核速率会显著增加。当温度从 80 °C 升至 160 °C, 3Cr 钢界面上  $\text{FeCO}_3$  的形核速率是 20#钢的 50-100 倍(图 9-12b)。此外, 较高的过饱和度还会加快  $\text{FeCO}_3$  的成长过程(图 9-12c)。形核速率与成长速率的显著增加, 使  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物的覆盖率随着温度升高快速增加, 腐蚀产物膜覆盖的保形性能增强(图 9-12d)。一旦 3Cr 钢表面完全被腐蚀产物覆盖, 基体的阳极溶解反应就会受到显著的抑制。这导致 3Cr 钢在浸泡初期腐蚀产物膜的增厚较快, 在浸泡中后期增厚变得较为缓慢(>50 h), 腐蚀速率处于较低的水平(图 9-12e, f)。反观 20#钢, 由于界面上过饱和度相对较低, 导致腐蚀产物覆盖率增加缓慢、保护性能不佳。





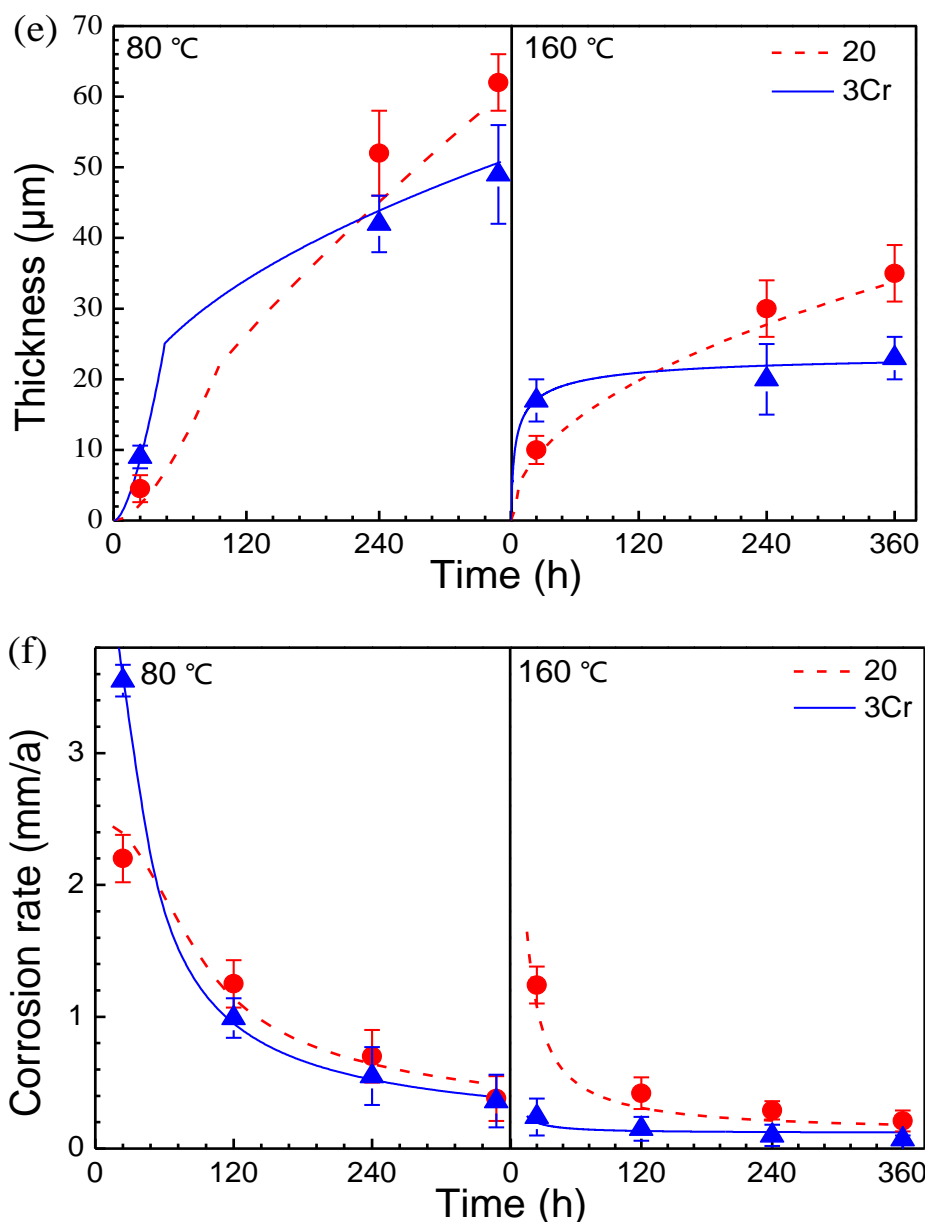


图 9-12 在不同温度下 3Cr 钢和 20#钢表面  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物的 (a) 过饱和度, (b) 形核速率, (c) 成长速度, (d) 覆盖度, (e) 厚度和 (f) 腐蚀速度。▲ 和 ● 分别 80 °C 和 160 °C 条件下实验测得的腐蚀速度。

3Cr 钢腐蚀产物的表面/界面形貌观察结果进一步证实了这一结论 (图 9-13 至图 9-16)。通过 TEM 形貌观察与衍射花斑标定,发现腐蚀产物层从内到外依次为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  和  $\text{FeCO}_3$ ; 其中内层富铬以非晶态为主, 外层富铁以晶态的  $\text{FeCO}_3$  为主。此外腐蚀产物形貌和腐蚀失重速度也都与模型的计算结果相一致。为了进一步验证“溶解-电离-沉积”模型的准确性和普适性,将以往文献中发表的数据与模型计算结果进行比对<sup>[29-38]</sup>, 温度与腐蚀速度之间的半定量关系如图 9-17 所示。从图中可以看出模型计算数据与文献数据具有良好的一致性, 说明该模型具有很好的普适性。从“溶解-电离-沉积”模型可知, Cr 元素对于钢铁的腐蚀有两

个相反的作用： $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  所导致的非均匀形核作用（正向作用）和  $\text{Cr}^{3+}$  水解导致的界面酸化作用（负向左右）。当温度超过  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ，非均匀形核作用占主导地位，3Cr 钢的腐蚀性能会由于 20# 钢。当温度低于  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ， $\text{Cr}^{3+}$  水解导致的界面酸化作用起主要作用，20# 钢腐蚀性能更优。这一结果可以很好地解释在油气工业实践中关于 3Cr 钢和 20# 钢腐蚀性能孰优孰劣的疑惑。

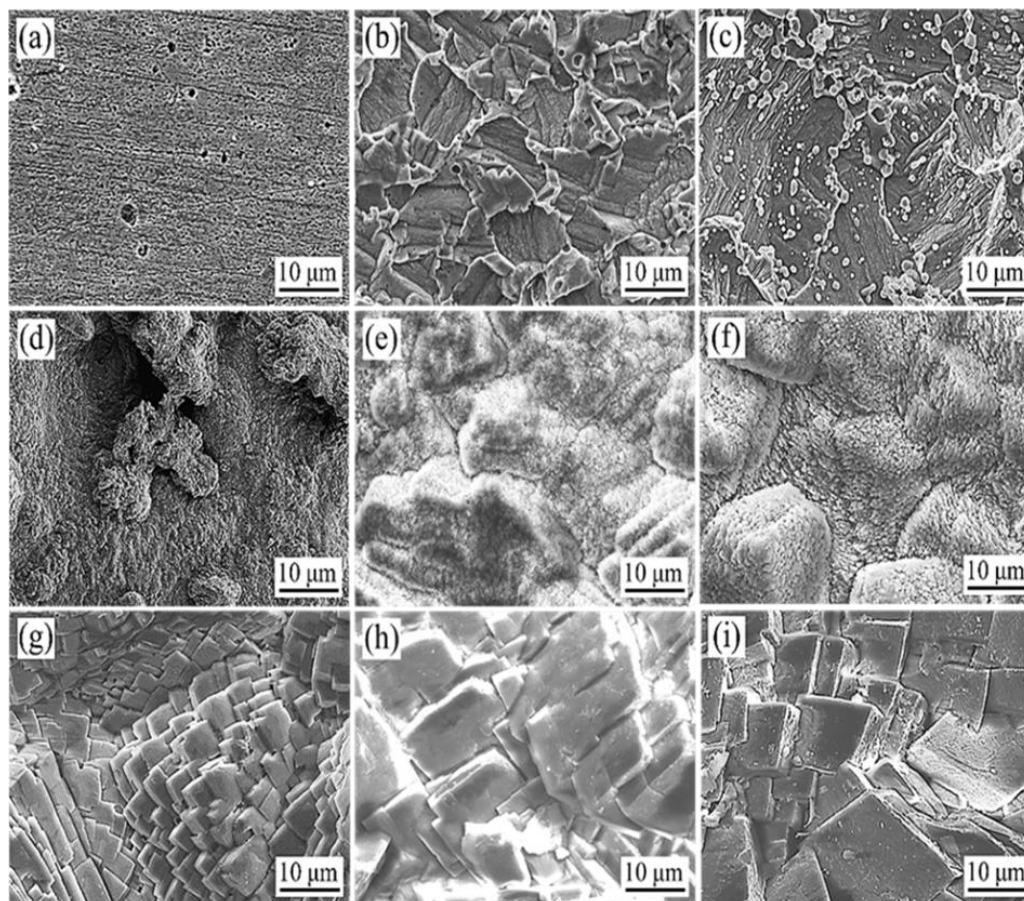


图 9-13 在不同温度下，经过不同浸泡时间之后的 3Cr 钢表面形貌：(a)  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 h; (b)  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 240 h; (c)  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 360 h; (d)  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 h; (e)  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 240 h; (f)  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 360 h; (g)  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 h; (h)  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , 240 h; (i)  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , 360 h。

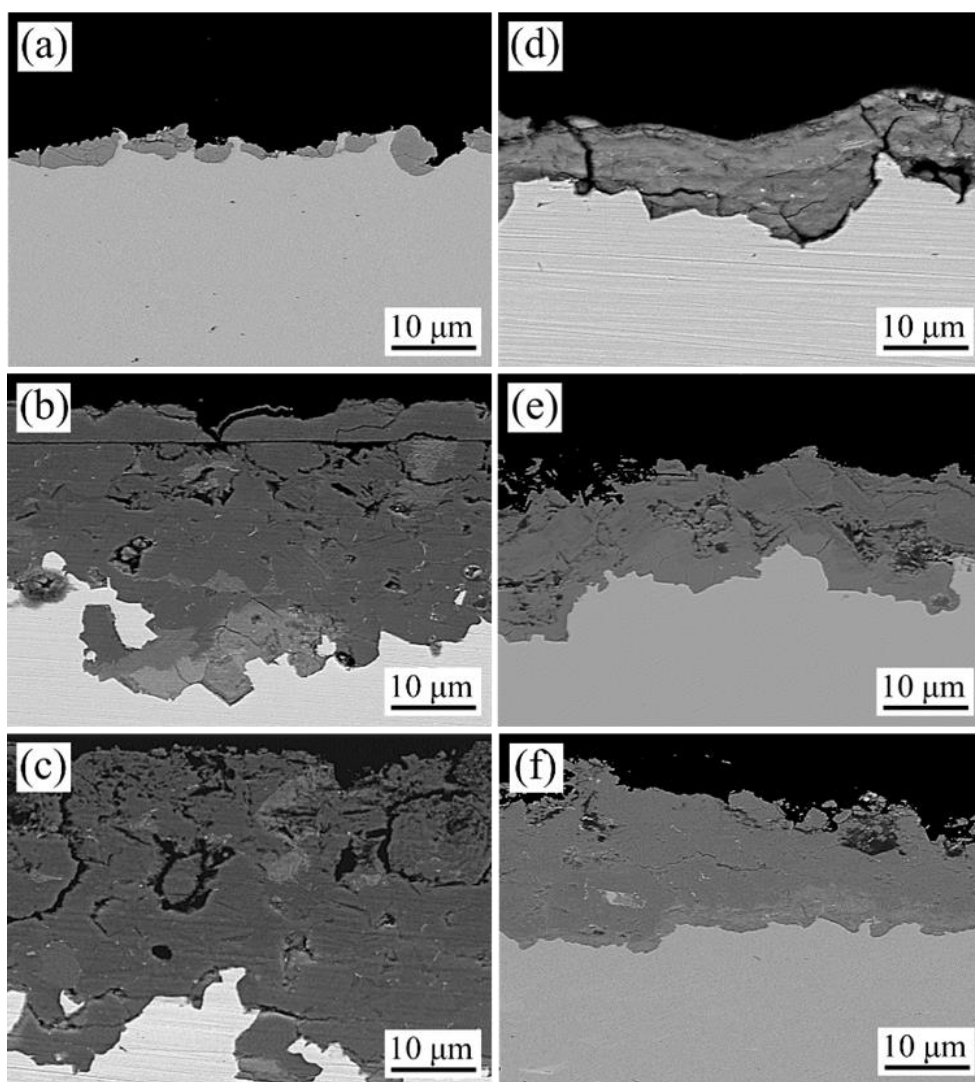


图 9-14 在 80 °C 和 160 °C 条件下, 经过不同浸泡时间之后 3Cr 钢的截面形貌: (a) 80 °C, 24 h; (b) 80 °C, 240 h; (c) 80 °C, 360 h; (d) 160 °C, 24 h; (e) 160 °C, 240 h; (f) 160 °C, 360 h。

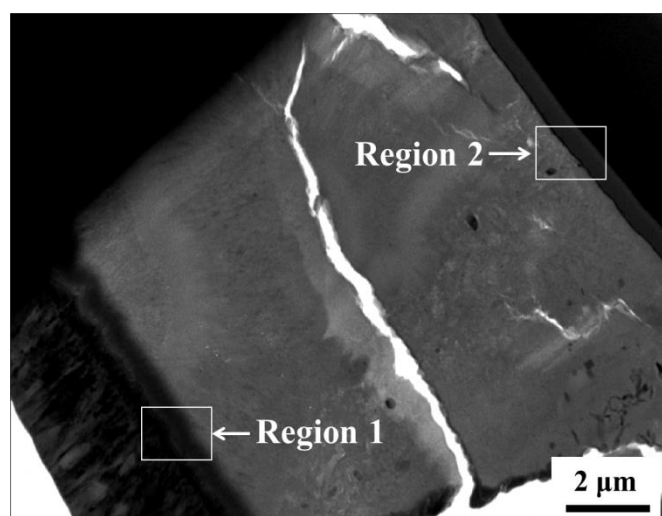


图 9-15 在 160 °C 条件下浸泡 360 小时后 3Cr 钢腐蚀产物的截面 TEM 形貌

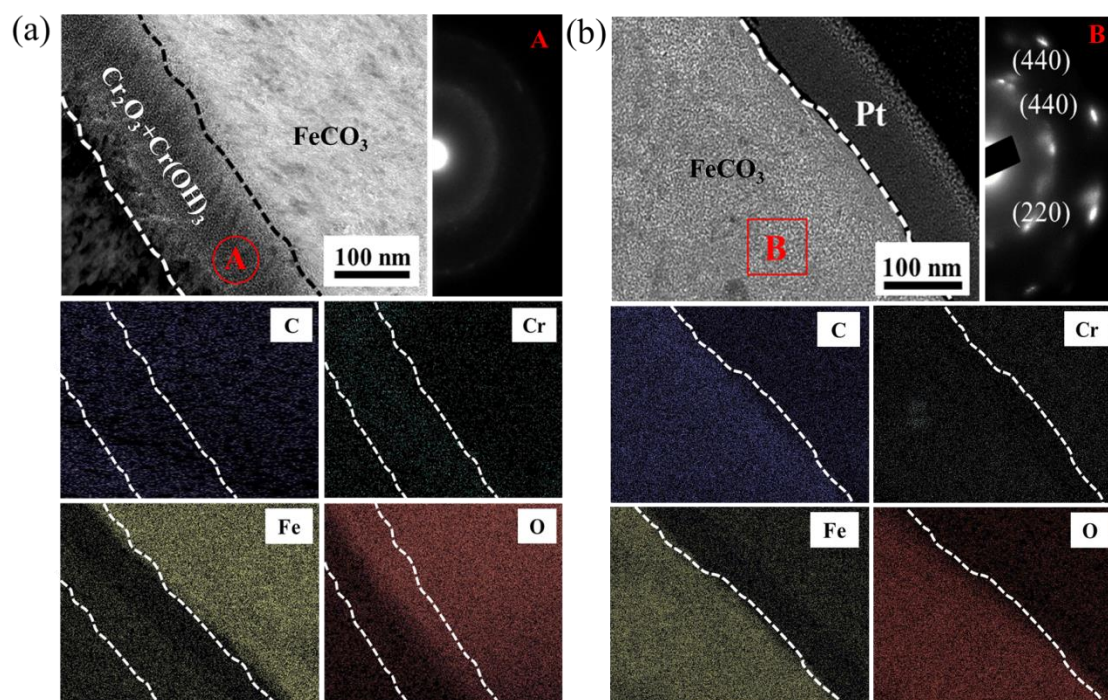


图 9-16 3Cr 钢腐蚀产物不同区域的截面 TEM 的衍射花斑和电子能谱结果

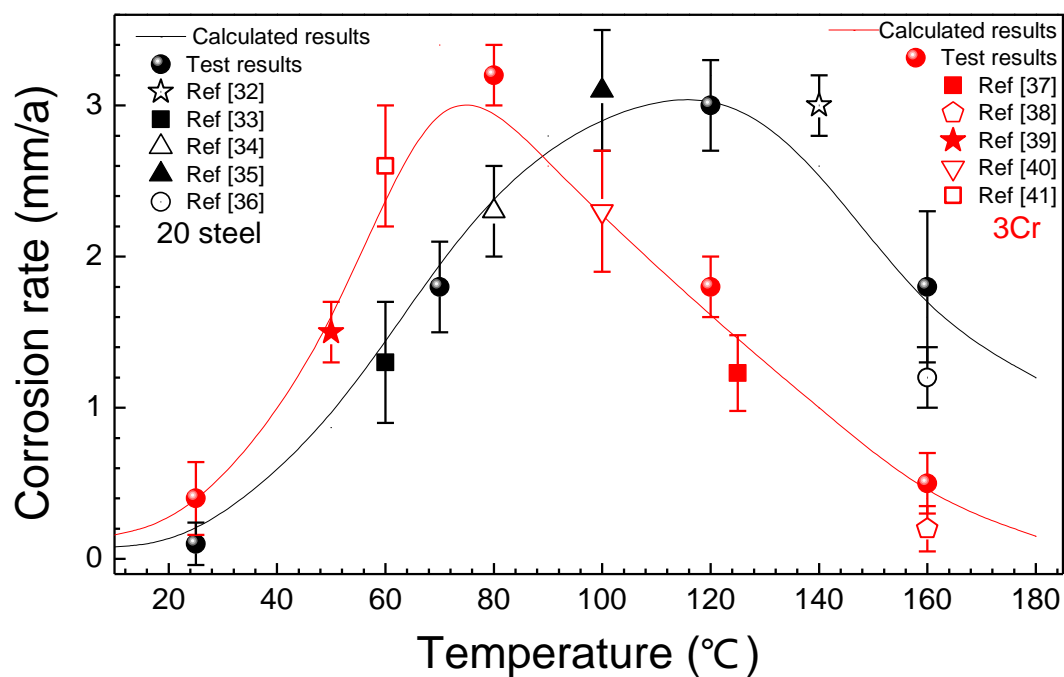


图 9-17 3Cr 钢和 20#钢在不同下温度的腐蚀速度，其中点为文献中的实验数据，曲线为模型计算结果

“溶解-电离-沉积”模型是连接腐蚀热力学与动力学一次成功的尝试。尽管本章内容主要聚焦于低合金钢的  $\text{CO}_2$  腐蚀，但仍旧可以适用于其他腐蚀领域。尽管该模型还略显粗糙且很多细节尚待完善，但是以界面反应“溶解-电离-沉积”为主线的基本理论框架却已初见雏形，将为合理选材、腐蚀寿命预测、耐蚀合金设计乃至高耐蚀表面处理技术的发展提供



一条新的思路，也会成为相关领域一个值得期待的有力工具。

## 9.4 本章总结

提出了“溶解-电离-沉积”模型，尝试建立腐蚀热力学与腐蚀动力学之间的桥梁。该模型包含三个要素：界面金属离子浓度作为纵坐标，表征界面过程的动力学；界面 pH 为横坐标，表征着界面的热力学平衡；沉积线作为判据线，表征着腐蚀产物的形核与结晶过程。根据界面离子浓度-pH 轨迹与沉积线的相对位置，判断金属的腐蚀行为。如果界面离子浓度-pH 轨迹高于沉积线，腐蚀产物将会沉积在金属表面，形成具有不同保护能力的腐蚀产物。反之，金属将会呈现阳极溶解行为而耐蚀性能较差。

以 20#钢和 3Cr 钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀为例证明了该模型的准确性与合理性。在 25 °C 时，Fe<sup>2+</sup>-pH 和 Cr<sup>3+</sup>-pH 轨迹低于各自的沉积线，在整个浸泡期间内 20#钢和 3Cr 钢均无腐蚀产物沉积，故而耐蚀性较差。随着温度逐渐升高，Fe<sup>2+</sup>-pH 和 Cr<sup>3+</sup>-pH 轨迹超过各自的沉积线，由于 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Cr(OH)<sub>3</sub> 优先沉积，FeCO<sub>3</sub> 会以非均匀形核方式形核，因此形核速率比 20#钢高 50-100 倍，这导致腐蚀产物厚度较薄、膜层保护性能增加。更值得关注的是，该模型能够很好地解释前人文献中的实验结果，说明模型具有良好的普适性。有望在耐蚀合金设计、合理选材、腐蚀寿命预测甚至于表面处理技术等领域起到重要的指导作用。

## 参考文献

- [1] Y. Zhao, J. Xie, G. Zeng, T. Zhang, D. Xu, F. Wang, Pourbaix diagram for HP-13Cr stainless steel in the aggressive oilfield environment characterized by high temperature, high CO<sub>2</sub> partial pressure and high salinity, *Electrochim. Acta.* 293 (2019) 116-127.
- [2] T. Bellezze, G. Giuliani, G. Roventi, Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method, *Corros. Sci.* 130 (2018) 113-125.
- [3] C. Zhang, S. Liao, B. Yu, X. Lu, X. Chen, T. Zhang, F. Wang, Ratio of total acidity to pH value of coating bath: A new strategy towards phosphate conversion coatings with optimized corrosion resistance for magnesium alloys, *Corros. Sci.* 150 (2019) 279-295.
- [4] W. Cook, R. Olive, Pourbaix diagrams for the iron-water system extended to high-subcritical and low-supercritical conditions, *Corros. Sci.* 55 (2012) 326-331.
- [5] X. Yue, L. Zhang, Y. Wang, S. Xu, C. Wang, M. Lu, A. Neville, Y. Hua, Evolution and

characterization of the film formed on super 13Cr stainless steel in CO<sub>2</sub>-saturated formation water at high temperature, Corros. Sci. 163 (2020) 108277.

- [6] X. Li, Y. Zhao, W. Qi, J. Xie, J. Wang, B. Liu, G. Zeng, T. Zhang, F. Wang, Effect of extremely aggressive environment on the nature of corrosion scales of HP-13Cr stainless steel, Appl. Surf. Sci. 469 (2019) 146-161.
- [7] W. Li, B. Pots, B. Brown, K. Kee, S. Nesic, A direct measurement of wall shear stress in multiphase flow - Is it an important parameter in CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel pipelines? Corros. Sci. 110 (2016) 35-45.
- [8] A. Kahyarian, B. Brown, S. Nesic, Electrochemistry of CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel: Effect of CO<sub>2</sub> on iron dissolution reaction, Corros. Sci. 129 (2017) 146-151.
- [9] E.E. Stansbury, R.A. Buchanan, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International, Materials Park Ohio, USA, 2000.
- [10] J. Dean, Lange's handbook of chemistry, fourteenth edition, 1992.
- [11] S. Nesic, Y. Zheng, B. Brown, J. Ning, Advancement in predictive modeling of mild steel corrosion in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S containing environments, NACE International, Paper No. 6146, (2015).
- [12] C. Sun, J. Sun, J. Luo, Unlocking the impurity-induced pipeline corrosion based on phase behavior of impure CO<sub>2</sub> streams, Corros. Sci. 165 (2020) 108367.
- [13] A. Soli, R. Byrne, CO<sub>2</sub> system hydration and dehydration kinetics and the equilibrium CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ratio in aqueous NaCl solution, Mar. Chem. 78 (2002) 65-73.
- [14] W. Sun, S. Nesic, R.C. Woollam, The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO<sub>3</sub>) solubility limit, Corros. Sci. 51 (2009) 1273-1276.
- [15] H. Mansoori, D. Young, B. Brown, S. Nesic, M. Singer, Effect of CaCO<sub>3</sub>-saturated solution on CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel explored in a system with controlled water chemistry and well-defined mass transfer conditions, Corros. Sci. 158 (2019) 108078.
- [16] J. Ning, Y. Zheng, B. Brown, D. Young, S. Nesic, A thermodynamic model for the prediction of mild steel corrosion products in an aqueous hydrogen sulfide environment, Corrosion. 71 (2015) 945-960.
- [17] T. Tanupabrungrun, Thermodynamics and Kinetics of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures, Ph.D. thesis, Dept. of Chem. Eng., Ohio University, Athens, OH, 2013.

- [18] X. Liu, X. Wu, E. Han, Influence of Zn injection on characteristics of oxide film on 304 stainless steel in borated and lithiated high temperature water, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3337-3345.
- [19] Z. Ma, Y. Yang, B. Brown, S. Nesic, M. Singer, Investigation of precipitation kinetics of  $\text{FeCO}_3$  by EQCM, *Corros. Sci.* 141 (2018) 195-202.
- [20] H. Mansoori, D. Young, B. Brown, S. Nesic, M. Singer, Effect of  $\text{CaCO}_3$ -saturated solution on  $\text{CO}_2$  corrosion of mild steel explored in a system with controlled water chemistry and well-defined mass transfer conditions, *Corros. Sci.* 158 (2019) 108078.
- [21] J. Mullin, *Crystallization*, fourth edition, 2001.
- [22] Q. Guo, P. Cheng, Effects of non-uniform temperature of the ice nucleus on heterogeneous ice nucleation, *Int. J. Heat Mass Transf.* 163 (2020) 120404.
- [23] C. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, F. Wei, Y. Shao, G. Meng, F. Wang, K. Wu, Effect of SiC particulates on the corrosion behavior of extruded AZ91/SiCp composites during the early stage of exposure, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) C754-C766.
- [24] T. Bellezze, G. Giuliani, A. Vicere, G. Roventi, Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 2: anodic selective dissolution, weight loss and electrochemical impedance spectroscopy tests, *Corros. Sci.* 130 (2018) 12-21.
- [25] Y. Zheng, J. Ning, B. Brown, S. Nesic, Electrochemical model of mild steel corrosion in a mixed  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  aqueous environment in the absence of protective corrosion product layers, *Corrosion*. 71 (2015) 316-325.
- [26] Y. Choi, S. Nesic, S. Ling, Effect of  $\text{H}_2\text{S}$  on the  $\text{CO}_2$  corrosion of carbon steel in acidic solutions, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 1752-1760.
- [27] S. Esmaeely, S. Nesic, Reduction reactions on iron sulfides in aqueous acidic solutions, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C664-C670.
- [28] J. Han, S. Nesic, Y. Yang, B. Brown, Spontaneous passivation observations during scale formation on mild steel in  $\text{CO}_2$  brines, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 5396-5404.
- [29] M. Khorrami, K. Raeissi, H. Shahban, M. Torkan, A. Saatchi, Corrosion behavior of carbon steel in carbon dioxide-loaded activated methyl diethanol amine solution, *Corrosion*. 64 (2008) 124-130.
- [30] J. Kittel, R. Idem, D. Gelowitz, P. Tontiwachwuthikul, G. Parrain, A. Bonneau, Corrosion in MEA units for  $\text{CO}_2$  capture: pilot plant studies, *Energy. Procedia.* 1 (2009) 791-797.

- [31] B. Wang, L. Xu, G. Liu, M. Lu, Corrosion behavior and mechanism of 3Cr steel in CO<sub>2</sub> environment with various Ca<sup>2+</sup> concentration, *Corros. Sci.* 136 (2018) 210-220.
- [32] Y. Xiang, M. Yan, Y. Choi, D. Young, S. Nesic, Time-dependent electrochemical behavior of carbon steel in MEA-based CO<sub>2</sub> capture process, *Int. J. Greenh. Gas Con.* 30 (2014) 125-132.
- [33] B. Dong, W. Liu, Y. Zhang, W. Banthukul, Y. Zhao, T. Zhang, Y. Fan, X. Li, Comparison of the characteristics of corrosion scales covering 3Cr steel and X60 steel in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S coexistence environment, *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 80 (2020) 103371.
- [34] Yong Hua, S. Mohammed, R. Barker, A. Neville, Comparisons of corrosion behaviour for X65 and low Cr steels in high pressure CO<sub>2</sub>-saturated brine, *J. Mater. Sci. Technol.* 41 (2020) 21-32.
- [35] W. Sun, S. Nesic, A mechanistic model of uniform hydrogen sulfide/carbon dioxide corrosion of mild steel, *Corrosion.* 65 (2009) 291-307.
- [36] M. Kermani, A. Morshed, Carbon dioxide corrosion in oil and gas production-A compendium, *Corrosion.* 59 (2003) 658-683.
- [37] R. Barker, I. Shaaili, R. Motte, D. Burkle, T. Charpentier, S. Vargas, A. Neville, Iron carbonate formation kinetics onto corroding and pre-filmed carbon steel surfaces in carbon dioxide corrosion environments, *Appl. Surf. Sci.* 469 (2019) 135-145.
- [38] D. Burkle, R. Motte, W. Taleb, A. Kleppe, T. Comyn, S. Vargas, A. Neville, R. Barker, In situ SR-XRD study of FeCO<sub>3</sub> precipitation kinetics on to carbon steel in CO<sub>2</sub>-containing environments: The influence of brine pH, *Electrochim. Acta.* 255 (2017) 127-144.