

分类号 TM207

密级 公开

U D C 621.3

**三峡大学**

全日制工程硕士学位论文

磁场对海水抽水蓄能电站碳钢管道  
腐蚀行为的影响

学位申请人： 王亚欣

专业领域： 电气工程

指导教师： 张宇娇 教授

二〇二〇年六月

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the  
Requirements for the Master's Degree of Electric  
Engineering

**Effect of Magnetic Field on Corrosion Behavior of  
Carbon Steel Pipeline in Seawater Pumped Storage  
Power Station**

Graduate Student: Wang Yaxin  
Professional field: Electrical Engineering  
Supervisor: Professor Zhang Yujiao

**China Three Gorges University**  
Yichang, 443002, P.R.China  
June, 2020

## 三峡大学学位论文独立完成与诚信声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果，除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体均已在文中以明确方式标明，本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名： 元亚欣  
日 期： 2020.06.25

## 内 容 摘 要

为了保障电力系统经济、可靠并且能够安全运行,海水抽水蓄能电站的发电量成为支撑国民经济的主要来源。但是海水作为最强的腐蚀性电解质之一,海水抽水蓄能电站中的金属结构发生了大量腐蚀,不仅容易发生事故,甚至影响电力工程的迅速发展,因此,金属防护技术至关重要。碳钢因其在耐腐蚀方面的性价比优势,在海水抽水蓄能电站中得到广泛应用。因此,碳钢在海水中的防腐研究对电力工程具有重要意义。为了抑制碳钢在海水中的腐蚀行为,研究人们提出了许多基于数值模拟和电化学实验的技术解决方案。有研究表明磁场可以影响金属在海水环境中的腐蚀行为,但是磁场对碳钢在海水中的影响机理的研究并不深入,所以本文以海水抽水蓄能电站的碳钢管道为研究目标,探究磁场对碳钢在海水中的腐蚀是否有缓蚀作用。

针对海水抽水蓄能电站的碳钢管道,本文选择海水中的 Q235 碳钢为研究对象,首先利用数值模拟分析不同磁场布局方式下,碳钢管道表面内部的磁通密度分布是否均匀和其磁场施加方式是否合理。然后利用电化学实验探究磁场对碳钢管道的腐蚀程度有无影响。选取三种磁场布局方式分别是平铺于管道表面通电导线产生的电磁场、缠绕于管道表面的通电螺旋线圈产生的电磁场和 NdFeB 永磁体产生的静磁场。根据磁场布局的结果发现,因为碳钢是软铁磁性材料,当在碳钢管道表面施加永磁体时,外加磁场大部分被碳钢吸收,由于碳钢管的圆形闭合结构其表面漏磁较小。并且根据电化学实验结果发现碳钢的腐蚀在外磁场下受到了抑制。

利用永磁体施加外磁场的方式,发现碳钢表面的腐蚀受到一定程度的抑制。但是为了更好地利用碳钢的软铁磁性,探究磁场对其腐蚀影响的腐蚀机理,碳钢管道的腐蚀面积过大,不易研究其腐蚀机理,所以利用腐蚀有效面积较小的 Q235 试片进行试验,研究磁场对碳钢腐蚀机理的影响。首先依据实验实物的建立模型,分析计算被 NdFeB 磁化的表面的磁场强度分布情况,为了避免模拟的磁场强度分布与实际实验值误差过大,利用高斯计实际测量了碳钢表面附近几个点的磁场强度。然后根据模拟计算结果进一步进行电化学实验分析,利用开路电位法、计时电流法和 X 射线衍射腐蚀中间产物分析解释磁场对碳钢的腐蚀过程的影响。在电化学实验中发现,被磁化的碳钢表面存在较大的磁场梯度,而影响碳钢在海水中电化学腐蚀的主要是电磁力,而起主要作用的电磁力就是磁场梯度力和洛伦兹力,实验结果表面磁场梯度力将溶液中的磁性离子吸附在碳钢表面,阻碍了反应的进一步腐蚀,所以磁场梯度力对碳钢的腐蚀过程产生了抑制。

为了研究无磁场梯度力时洛伦兹力对碳钢电化学腐蚀过程的影响,在均匀磁场下利用电化学实验 Tafel 直线外推法、电化学数值模拟分析和交流阻抗谱分析得到阳极表面电位受到洛伦兹力的影响是因为洛伦兹力加速了溶液中的离子流动,造成碳钢腐

蚀加速。

全文主要证明了碳钢的软铁磁性有利于其被永磁体磁化,造成碳钢本身的带有等于甚至超过原永磁体的磁性。被磁化的碳钢表面同时存在磁场梯度力和洛伦兹力,洛伦兹力对海水中的溶液离子起到加速作用,导致离子运动活跃,碳钢腐蚀加速。而磁场梯度的存在导致了溶液中的磁性离子吸附于碳钢表面阻碍了反应的进行,腐蚀从而受到抑制。所以在海水中合理利用磁场布局,避免存在洛伦兹力可以抑制碳钢的腐蚀。

**关键词:** 碳钢 磁场 电化学腐蚀 海水 洛伦兹力 梯度力

## Abstract

In order to ensure that the power system is economical, reliable, and capable of safe operation, the power generation of seawater pumped storage power stations has become the main source of support for the national economy. However, seawater is one of the strongest corrosive electrolytes, and the metal structures in seawater pumped storage power stations are subject to a lot of corrosion, which is not only prone to accidents, but also affects the rapid development of power engineering. Therefore, metal protection technology is very important. Carbon steel is widely used in seawater pumped storage power stations due to its cost-effectiveness in corrosion resistance. Therefore, the research on the corrosion resistance of carbon steel in seawater is of great significance to power engineering. In order to suppress the corrosion behavior of carbon steel in seawater, researchers have proposed many technical solutions based on numerical simulation and electrochemical experiments. Recently, it was discovered that magnetic fields can affect the corrosion behavior of metals in seawater environments. Because the magnetic field does not pollute the marine environment and is conducive to the green development of marine resources, this article takes the carbon steel pipelines of seawater pumped storage power stations as the research goal to investigate whether the magnetic field can inhibit the corrosion of carbon steel in seawater.

Aiming at the carbon steel pipelines of seawater pumped storage power stations, this paper selects Q235 carbon steel in seawater as the research object. First, numerical simulation is used to analyze whether the magnetic flux density distribution inside the surface of carbon steel pipelines is uniform and the magnetic field is applied under different magnetic field layout methods. Whether the method is reasonable. Then electrochemical experiments were used to investigate whether the magnetic field had an effect on the corrosion degree of carbon steel pipelines. This section selects three types of magnetic field layouts: the electromagnetic field generated by the conductive wires laid on the pipe surface, the electromagnetic field generated by the energized spiral coil wound on the pipe surface, and the static magnetic field generated by NdFeB permanent magnets. According to the results of the magnetic field layout, it was found that because carbon steel is a paramagnetic material, when a permanent magnet is applied to the surface of a carbon steel pipe, most of the applied magnetic field is absorbed by the carbon steel, and there is little magnetic leakage.

According to the results of electrochemical experiments, it was found that the corrosion of carbon steel was suppressed under an external magnetic field.

Corrosion of carbon steel is suppressed to a certain extent by means of applying an external magnetic field to a permanent magnet. However, in order to make better use of the soft magnetism of carbon steel and explore the influence of magnetic field on its corrosion, the corrosion area of carbon steel pipelines is too large to study the corrosion mechanism. Therefore, the effect of magnetic field on the corrosion mechanism of carbon steel was studied by using a small Q235 test piece. First, based on the actual experimental model, the magnetic field intensity distribution of the surface magnetized by NdFeB was analyzed and calculated. In order to avoid the error between the simulated magnetic field intensity distribution and the actual experimental value being too large, a Gauss meter was used to actually measure several points near the surface of the carbon steel. Magnetic field strength. Based on the results of simulation calculations, further electrochemical experiments were performed. The open-circuit potential method, chronoamperometry, and X-ray diffraction corrosion intermediates were used to explain the influence of the magnetic field on the corrosion process of carbon steel. In the electrochemical experiments, it was found that the main factors affecting the electrochemical corrosion of carbon steel in seawater are electromagnetic forces, and the electromagnetic forces that play a major role are the magnetic field gradient force and the Lorentz force.

A strong magnetic field gradient exists on the surface of the magnetized carbon steel, and the magnetic field gradient force inhibits the corrosion process of the carbon steel. In order to understand the principle of Lorentz force on the electrochemical reaction process, the anode surface potential is affected by Lorentz force using the electrochemical experiment Tafel linear extrapolation method, electrochemical numerical simulation analysis and AC impedance spectrum analysis under a uniform magnetic field. Because the Lorentz force accelerates the flow of ions in the solution, the corrosion of carbon steel is accelerated.

The full text mainly proves that the soft magnetism of carbon steel is conducive to its magnetization by permanent magnets, causing the carbon steel itself to have a magnetism equal to or even greater than that of the original permanent magnet. There are magnetic field gradient force and Lorentz force on the surface of magnetized carbon steel. Lorentz force accelerates the solution ions in seawater, resulting in active ion movement and accelerated corrosion of carbon steel. The existence of the magnetic field gradient caused the magnetic ions in the solution to be adsorbed on the surface of the carbon steel, hindering the reaction

and inhibiting corrosion. Therefore, the reasonable use of magnetic field layout in seawater to avoid Lorentz force can inhibit the corrosion process of carbon steel.

**KEYWORDS :** Carbon Steel    Magnetic Field    Electrochemical Corrosion  
Seawater Lorentz Force    Gradient Force



## 目 录

选题的依据与意义 .....	1
国内外文献资料综述 .....	2
1 绪论 .....	4
1.1 问题的提出及研究意义 .....	4
1.2 不同酸碱度磁场作用的国内外研究现状 .....	5
1.3 磁场力对金属电化学腐蚀的影响的研究现状 .....	6
1.4 本论文研究的主要内容 .....	8
2 碳钢管道内的电磁场布局设计 .....	10
2.1 外电磁场下碳钢管道壁磁场分布模拟 .....	10
2.2 碳钢管道壁磁场分布的实验验证及分析 .....	13
2.3 本章小结 .....	15
3 碳钢磁化作用对电化学腐蚀行为的影响 .....	16
3.1 碳钢表面磁通密度分布的有限元模拟 .....	16
3.2 碳钢的磁化作用对自由腐蚀电位的影响 .....	17
3.3 在计时电流测量中磁场的作用 .....	22
3.4 本章小结 .....	24
4 磁场洛伦兹力对电化学腐蚀过程的影响 .....	26
4.1 Tafel 直线外推法分析洛伦兹力的影响 .....	26
4.2 有限元模拟分析洛伦兹力对碳钢腐蚀行为的影响 .....	28
4.3 电化学阻抗法验证洛伦兹力对碳钢腐蚀行为的影响 .....	31
4.4 本章小结 .....	34
5 总结与展望 .....	36
5.1 研究工作总结 .....	36
5.2 论文的创新点 .....	37
5.3 工作展望 .....	37
附录：攻读工程硕士学位期间发表的部分科研成果 .....	45

三 峡 大 学 全 日 制 专 业 学 位 硕 士 学 位 论 文

---

致 谢 ..... 46

## 选题的依据与意义

由于国家的电力需求增多,海水抽水蓄能电站已经成了电力系统中不可动摇的一部分。随着国家海水抽水蓄能电站的建设越来越多,电站中使用最多的金属材料碳钢的腐蚀问题已经不容忽视。海洋环境复杂,变化因子较多,海浪、温差、浓度、含氧量、生物、pH 值等均随季节、昼夜变化,因此碳钢在海水中的腐蚀问题更应该得到重视。

既然影响海洋中碳钢的电化学腐蚀的因素多种多样,研究人员能做的就是金属材料表面降低各种因素的影响,本文就是利用电磁场降低这些因素,也就是通过电磁场影响碳钢在海水中的电化学腐蚀速率。现在国内外电磁缓蚀主要用在一些净水设备和油气管道中,现有的技术有:高频电磁场防垢除垢技术、脉冲射电水处理技术和旋转磁场抑垢缓蚀技术。这些工艺现在已经取得了部分成果,但是很多参数仍然处在摸索阶段,磁场抑垢的效率很低,抑垢机制也没有统一的定论,现有的理论模型有:

- 1) 洛伦兹力理论: 磁场对运动的带电粒子产生的洛伦兹力使阴阳离子分离;
- 2) 氢键断裂理论: 水分子与磁场达到共振,团簇分子被破坏溶解于水;
- 3) 磁滞效应理论: 盐类分子会在磁场下产生磁滞现象,从而影响了盐类的结晶;
- 4) 极化作用理论: 在磁场作用下,因为极化作用盐类分子结构变化,形成的晶粒较小;
- 5) 活化能改变理论: 磁场导致水的能量变化,从而发生水催化和活化现象;
- 6) 原子内部的影响: 磁场引起原子能级分裂,导致水垢溶解。

从以上六种除垢理论发现,除垢原理与防腐有很多的相似点。因为在腐蚀反应中,磁场同样作用于水环境,可以利用以上方式探究磁场对海水中碳钢的电化学腐蚀的影响。针对这些方法,本文拟采用磁场解决碳钢在海水中的腐蚀问题,提出将有限元模拟与电化学实验相结合,研究磁场对 Q235 碳钢在海水中腐蚀行为的影响。

为了研究磁场对碳钢在海水中腐蚀行为的影响,设计了两种不同的磁场布局。磁场方向垂直于碳钢表面,平行于碳钢表面。首先研究永磁体磁化对碳钢在海水中腐蚀的影响,然后研究了磁场对碳钢在均匀磁场中腐蚀行为的影响。如果磁场对碳钢的腐蚀有一定影响,可以将磁场利用于金属防护方面,对未来金属的腐蚀防护奠定理论基础与试验基础。

## 国内外文献资料综述

海水是一种最具腐蚀性的电解质溶液，比河水和雨水腐蚀性大得多。海水的高导电性使得腐蚀性电池的范围非常广。其中氧是导致碳钢、低合金钢等金属结构在海水中的腐蚀的重要因素<sup>[1]</sup>。随着电力工业越来越受到重视，海水抽水蓄能电站输水管道的腐蚀问题也越来越受到重视。国家将海洋腐蚀列入重大研究项目。碳钢输水管道由于生物附着、海洋酸碱度、温度、含盐量等因素而受到严重腐蚀。抽水蓄能电站输水管道的腐蚀严重影响了国民经济的发展和海洋生物安全<sup>[2]</sup>，更容易引发突发性事故。因此，解决海洋腐蚀问题是非常紧迫的。

现有的海洋金属保护方法包括电化学保护、涂层保护、耐腐蚀材料和添加杀菌剂。上述保护方法各有优缺点。根据经济环保的需要，电化学保护<sup>[3]-[5]</sup>和涂层保护<sup>[6],[7]</sup>方法较为常见。特别是涂层保护直接关系到管道的耐腐蚀性和使用寿命。

针对上述腐蚀状态和防腐方法，考虑了海水碳钢管水管道周围的加载磁场，研究了海水中磁场对碳钢腐蚀行为的影响。由于磁场不会污染海洋环境，因此对环境更加友好。然而，海水中磁场对特定腐蚀行为的影响尚不清楚，缺乏研究<sup>[8]</sup>。迄今为止，研究磁场对腐蚀的影响主要集中在碳钢在不同溶液中的腐蚀和铁磁电极的沉积过程。在 Tacken 的工作<sup>[9]</sup>中，讨论了磁场对传质和反应动力学的影响，并分析了金属的阴极结晶和阳极溶解。Ralph Suepittz 团队<sup>[10]-[12]</sup>研究了洛伦兹力对不同通量密度分布下阴极阳极反应和传质的影响。他们认为梯度磁场和均匀磁场对腐蚀有不同的影响。在 Steven 的工作<sup>[13]</sup>中，有人解释说，在外部磁场的作用下，两个主要的磁力影响电化学反应。第一种是洛伦兹力，它是由带电反应物或产物在磁场中运动产生的。还有一种是磁场梯度力，它是由非均匀磁场中的电化学反应产生的顺磁性离子，只存在于非均匀磁场中。在 Waskaas 的工作<sup>[14]</sup>中，他研究了磁场对电化学过程的影响，认为磁场的影响随磁通密度和溶液敏感性的变化而变化，并且反应受温度和搅拌速度的影响。以上文献仅提到了磁场对碳钢在酸碱、中性等特殊溶液中腐蚀行为的影响，对磁场对碳钢在海水中的腐蚀机理尚待研究。

针对上述研究，本文提出在海水中的碳钢反应表面施加电磁场去影响碳钢自身的腐蚀状态的影响。但是具体在海水这样弱碱性的环境中，磁场对碳钢腐蚀影响的研究并不多见，所以以下针对多种不同环境和金属电极反应的影响进行调研研究。

### 1) 磁场对电极自腐蚀状态的影响综述

现有的磁场对金属自腐蚀状态的研究只针对了弱磁场，而对强磁场的研究比较缺乏。在不同溶液中，磁场对金属自腐蚀状态的影响有些不同。在盐酸溶液中，瞬间施

加磁场<sup>[15]</sup> ( $B=0.4T$ ,  $B//S$ ), 铁的自腐蚀电位会呈现出增加的趋势并逐渐趋于稳定。相反, 除去磁场的同时电位逐渐降低并趋于稳定。在中性  $NaCl$  溶液中, 研究发现磁场对金属自腐蚀电位的影响很小, 但是其腐蚀电流会增加<sup>[16][17]</sup>。而当溶液中存在  $Fe^{3+}$  这些磁性离子时, 磁性离子受到磁场作用力的影响<sup>[10]</sup>: 当这个作用力很小时, 其对电化学腐蚀过程的影响可以基本忽略, 而洛伦兹力起主要作用可以促进溶液的对流, 从而导致  $H^+$  的还原反应增加。当此作用力很大时, 溶液中的顺磁性离子会收到梯度作用力的影响, 导致溶液中顺磁性离子靠近磁感应强度高的地方, 从而还原反应受到抑制。另外, 强制的对流会影响  $Zn$  的腐蚀电位的稳定, 随着磁场强度的增加, 其电位的变化程度会增加<sup>[18]</sup>。

## 2) 磁场对阳极极化的影响综述

在酸性溶液中, 阳极  $Fe$  发生极化反应时, 因为溶液中  $H^+$  的浓度较高, 所以其极化过程可以忽略。这是因为  $H^+$  在溶液中快速扩散, Tafel 曲线前面的区域是通过电子的传递控制, 而  $Fe$  的活化和溶解过程是由 Tafel 后部分区域的传质过程控制。因此, 磁场对 Tafel 之前的极化区影响不明显<sup>[19]-[22]</sup>。但是在传质过程中, 洛伦兹力加速溶液对流, 导致溶液电流密度增加。

以上研究发现, 磁场对金属电化学反应过程中电子转移的影响并不明显, 它主要影响是溶液的传质过程。当电化学反应的传质过程发生变化时, 其对应的极化曲线也会发生变化。当磁场方向平行于电极表面时, 磁场梯度较小, 洛伦兹力起主要作用。此时洛伦兹力主要起到搅拌和加速溶液对流的作用。同时, 电化学反应的极限电流密度增加, 金属溶解域变宽。梯度磁场中力的作用与洛伦兹力不同。磁场梯度较高时, 会导致金属表面的顺磁性离子 (如  $Fe^{2+}$ ) 浓度增加, 而亚铁离子浓度的增加会阻碍金属表面  $Fe$  的进一步腐蚀。这种情况下, 洛伦兹力的作用效果相对较小。



## 1 绪论

### 1.1 问题的提出及研究意义

近些年来,海洋工业在我国迅猛发展,国家越来越重视海洋产业的发展,并且随着国民经济的发展电力需求也日益增长,我国的海水抽水蓄能电站也越来越多。但海洋作为腐蚀性最为严酷的自然环境,海水中的金属腐蚀也受到了国家的高度重视。海水是一种强腐蚀性的电解质溶液,远远超过河水和雨水,高电导率的特性使腐蚀电池作用的范围很大<sup>[23]</sup>。海水中含有大量的盐类,溶解有很多气体,其中氧气是引起海水碳钢、低合金钢等金属结构腐蚀的重要影响因素<sup>[24]</sup>。并且抽水蓄能电站的碳钢元件由于生物附着、海洋 PH、温度、含盐量等因素的影响腐蚀严重。腐蚀同时给我们的工业带来很大的创伤,比如海洋船舶的腐蚀导致船体倾倒,海底输水管道的破坏等等都给我们的生活带来了极大的困扰,甚至带来安全问题和经济损失<sup>[25]、[26]</sup>,严重的更可能引起突发性事故、污染环境、危机人民群众,所以解决腐蚀问题迫在眉睫。海洋中抽水蓄能电站的碳钢腐蚀造成的后果如图 1.1 (a-c) 所示,其中图 1.1 (a) 碳钢会因为海洋生物的附着堵塞管道影响输水系统的效率,并且因为海洋生物附着产生的氧气会加速腐蚀速度;更加严重的腐蚀会造成图 (b) 中的碳钢腐蚀控制失效,甚至导致电站管道腐蚀渗漏、危害自然环境,如图 (c) 所示。

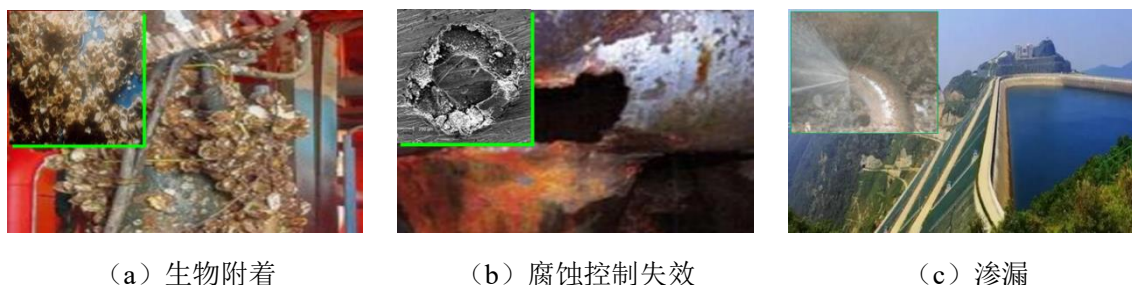


图 1.1 海洋中碳钢腐蚀造成的损失

现今存有的海洋金属的防护方法<sup>[27]</sup>有:(1) 电化学防护。电化学防护分为阴极防护和阳极防护两种,这两种方法都是根据原电池的原理,改变电极之间的电位差,使得金属得到保护。但是电化学防护的方法需要外加电源或者活性较高的金属来完成电位的改变,投入成本较大,不够经济环保。(2) 防腐涂层保护法。防腐涂层是指将金属与之接触的介质隔离,以实现控制腐蚀的目的。防腐涂层是目前使用最多并且最有效的防腐方法。(3) 选择耐腐蚀材料。耐腐蚀材料是天然的不易被腐蚀的金属材料,但是其物理性能和化学性能限制了其使用范围,不适用于各种场合。(4) 添加杀菌剂。在腐蚀溶液中添加或者喷涂杀菌剂可以一定程度的延缓腐蚀,但是时效性较差,并且杀菌剂对水环境有一定的污染,不建议广泛使用。上述防护方法各有优缺点,对于现

有的研究目标海水抽水蓄能电站中的碳钢元件而言,并且根据海洋这样特殊的生物生存环境中还需要考虑经济并且环保的条件,电化学防护和涂层保护的方法在国内外更为常见。尤其是涂层保护,直接关系到碳钢管道的防腐能力和使用寿命<sup>[28]</sup>。

研究发现磁场对金属的腐蚀有一定的影响,但是由于不同金属在不同溶液中其腐蚀程度和磁场对其影响不同,考虑到碳钢在海水中应用广泛,并且腐蚀较为严重,所以本文探究磁场对海水抽水蓄能电站碳钢管道的腐蚀进行研究。由于海水中磁场对碳钢腐蚀行为的影响研究并不多见,本文提出用有限元仿真和电化学实验结合的方法研究磁场对海水抽水蓄能电站碳钢元件腐蚀行为的影响。首先通过现有的有限元仿真软件 COMSOL 模拟碳钢表面的磁场布局,分析碳钢材料本书对外加磁场的吸收和分布情况。然后用电化学实验和建模分析相结合的方式,分析添加磁场后电流密度、电位分布和腐蚀电阻的变化以及影响原理,并确定磁场力对电化学反应中离子运动的具体影响。

## 1.2 不同酸碱度磁场作用的国内外研究现状

### 1.2.1 酸性环境下磁场作用的研究现状

磁场对碳钢在酸碱、中性等特殊溶液中腐蚀行为的影响,对磁场对碳钢在海水中的腐蚀机理尚待研究。金属在酸性溶液中发生阳极金属(M)的氧化反应和阴极的析氢反应,如式(1.1)和式(1.2)所示:

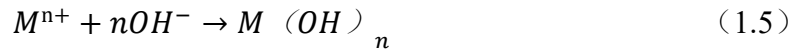
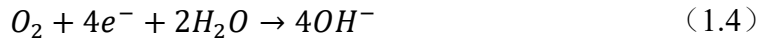


外加磁场会影响阴极的析氢反应速率,氢离子还原反应增强<sup>[10],[19],[29]-[31]</sup>。在外加磁场下,金属的腐蚀速率也会受到溶液 pH 的影响。随着 pH 的降低,腐蚀的电流密度增大,相应的腐蚀速率也会增大<sup>[29]</sup>。同样溶液盐浓度也会影响磁场中金属的腐蚀速率<sup>[20],[32]</sup>。例如,随着重铬酸钾浓度的升高,铁的腐蚀速率增加<sup>[20]</sup>。Xiaoping Wang<sup>[32]</sup>等人发现,磁场对金属腐蚀产生影响的主要作用力有两个:一个是洛伦兹力,另一个是磁场梯度力。洛伦兹力对氯离子的影响随着氯离子浓度的不同而不同。但随着磁场梯度力的增大,尽管氯离子浓度不同,金属的腐蚀电流仍然会减小。

### 1.2.2 中性环境下磁场作用的研究现状

金属在中性溶液中的电化学腐蚀反应是吸氧腐蚀,反应过程如式(1.3-1.5)所示,此时电子电荷转移是电化学腐蚀的主要方式。目前,外加磁场对电荷转移步骤的影响有很大的争议。Kelly<sup>[33]</sup>发现 Ti 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的开路电位的变化,并提出了改进的 Butler-Volmer 方程。Aogaki 等人<sup>[34]</sup>还观察到在含有 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的 CuSO<sub>4</sub> 溶液中 Cu 沉积

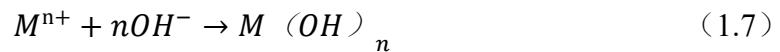
期间电荷转移步骤中的磁场效应。Sueptitz 等<sup>[11]</sup>人研究发现在高浓度溶液中，磁场对电荷转移没有影响，但是对于低浓度溶液中，磁场通过影响溶液的 pH，从而对电荷转移产生微弱的影响。但是 Devos 等人<sup>[35]</sup>以及 Koehler 和 Bund<sup>[36]</sup>证明了各种氧化还原系统和 Fe<sup>[39]</sup>的阳极溶解过程中的电荷转移不会受到叠加磁场的显着影响。此外，通过电化学阻抗谱显示，双层容量与施加的磁场无关。最重要的是 Ang<sup>[37]</sup>等人发现在 NaCl 溶液中，施加磁场电化学反应过程没有观察到明显的变化。所以证明了在中性溶液中磁场对电荷转移的影响基本可以忽略，但是磁场对磁性金属材料 and 合金材料腐蚀影响的电化学分析还有待研究。



### 1.2.3 碱性环境下磁场作用的研究现状

在碱性溶液中的金属腐蚀的阴阳极电化学反应式如式 (1.6) 和式 (1.7) 所示，因为在碱性环境中金属的中间产物和金属氧化物可以稳定的存在，所以磁场对金属电化学腐蚀产物的影响也需要展开研究。因为电场和磁场耦合产生的磁流体动力增加了局部传质速率，因此在磁场中发生了电化学腐蚀反应。Kim 等人<sup>[38]</sup>研究发现氧化层的侵蚀受到磁场的抑制，因为在保持磁场的情况下，被侵蚀的颗粒会重新沉淀在磨损的氧化层表面，并干扰腐蚀物。磁场对电化学腐蚀反应的影响随温度的升高而减小，而氧化层的侵蚀电阻随磁场的增大而增大。

磁场效应对不同金属氧化物的影响不同。有些金属腐蚀后会在表面形成致密的氧化膜，从而阻碍了腐蚀的继续进行，但是有些金属氧化物是疏松或者游离在溶液中的，磁场对腐蚀产物的影响值得进一步的研究。



## 1.3 磁场力对金属电化学腐蚀的影响的研究现状

### 1.3.1 洛伦兹力对金属电化学腐蚀的影响

磁场对传质过程的作用主要是通过洛伦兹力 ( $F_L$ ) 和磁场梯度力 ( $F_{\nabla B}$ ) 来实现的。从研究中发现，洛伦兹力是通过金属的开路电位和电流密度，而影响了金属在溶液中的腐蚀速率。洛伦兹力影响溶液中离子的运动实质就是磁流体动力学方程，如下式 (1.8) 所示：



$$F_L = J \times B \quad (1.8)$$

其中， $J$ 为离子电流密度； $B$ 为磁场强度。



图 1.2 (a) 磁场方向与电场方向平行和 (b) 磁场方向与电场方向垂直的示意图

如图 1.2 所示，当磁场方向与电场方向平行时，洛伦兹力的作用效果最小；磁场方向垂直于电场方向时，洛伦兹力的作用效果达到最大。洛伦兹力对溶液中金属的腐蚀原因是洛伦兹力驱动溶液对流<sup>[10],[29],[30],[32],[39]-[42]</sup>，加速了溶液中离子的运动，导致了阴极还原反应的加强<sup>[10],[44],[45]</sup>。如式 (1.2) 所示，在酸性溶液中，阴极反应是  $H^+$  离子的还原反应。 $F_L$  增强了溶液中离子的对流，氢离子还原反应增强<sup>[46],[47]</sup>。在中性和碱性溶液中，发现在洛伦兹力同样加速了阴极氧化剂的还原速率<sup>[39],[48]</sup>，但是影响并不明显，主要影响因素是洛伦兹力驱动对流，导致金属腐蚀速率增强。

因为磁场的作用力不只有洛伦兹力，还有磁场梯度力，为了更好的利用洛伦兹力驱动对流的作用，避免磁场梯度力的影响，在实际运用中可以利用较小且均匀分布的电磁场影响金属的电化学腐蚀。

### 1.3.2 梯度力对金属电化学腐蚀的影响

非均匀磁场下，不仅有洛伦兹力对溶液中金属的腐蚀产生影响，磁场梯度力也会对不同金属产生不同程度的影响。Waskaas<sup>[49]</sup>等人认为磁场对流的变化不单单是因为洛伦兹力的驱动，还应该考虑磁场梯度力。但是 Weier<sup>[40]</sup>和 Yang<sup>[43]</sup>等人发现是洛伦兹力增强对流，而不是磁场梯度力和浓度梯度力的作用。而磁场梯度力会让溶液中的顺磁性离子的运动趋势发生改变，磁场梯度力  $F_{\nabla B}$  的公式 (1.9) 如下：

$$F_{\nabla B} = \frac{\chi}{\mu} (B \cdot \nabla B) \quad (1.9)$$

其中， $\chi$  为体积磁化率； $\mu$  为金属磁导率； $B$  为磁感应强度； $\nabla B$  为磁感应强度梯度。

梯度力的作用较明显的体现在含有顺磁性离子的溶液中<sup>[10],[32],[41]</sup>，金属被磁化后表面产生有很大梯度的非均匀磁场，此时溶液中的顺磁性离子  $Mn^+$  会受到磁场梯度力的作用，向电极表面移动<sup>[50]-[52]</sup>，导致溶液传质困难，电流密度降低。

在酸性溶液中，金属的自由腐蚀电位在阴极方向发生移动，并随电解质浓度的增

加而减小。金属阳离子向阳极表面移动, 为了保持溶液的电中性, 氢离子被排斥远离阳极表面, 即氢离子的还原速率降低, 金属的腐蚀受到了抑制<sup>[10],[12]</sup>。在碱性和中性溶液中, 金属顺磁性离子受到磁场梯度力的作用, 聚集在阳极表面, 更加致密的金属氧化层抑制了腐蚀<sup>[38]</sup>。在磁场梯度力的作用下, 铝、锌、镍等金属金属表面容易生成更加致密的金属氧化膜, 磁场撤去后氧化膜是否有更好的防腐能力值得深入研究。但是对于铁、碳钢合金等金属, 其腐蚀产物疏松撤去磁场后并不能阻碍腐蚀的进一步进行。磁场梯度力还有降低点蚀率的作用<sup>[8],[48]</sup>。磁场效应还随溶液磁通密度和磁化率的增大而增大, 随温度和搅拌速率的增大而减小<sup>[14]</sup>。磁场梯度力对于金属腐蚀的作用不受氯离子浓度的影响, 离子浓度增大, 金属在磁场梯度力的作用下仍然受到抑制<sup>[32]</sup>。

对于非磁性材料, 磁场梯度力对金属腐蚀的作用存在争议。2001 年 hinds<sup>[30]</sup>等人研究发现磁场梯度力和洛伦兹力的作用没有很大的区别, 都是从不同程度上增加了溶液的对流。在 2002 年, Shinohara<sup>[41]</sup>等人研究发现由于磁场梯度力产生的磁对流效应是可以忽略的, 传质的增强是洛伦兹力引起的。但是在 2006 年, rhen<sup>[42]</sup>等人发现加入梯度磁场阳极电位也会发生移动, 但是这种效用的主要机制是由于洛伦兹力直接作用。他们认为磁场梯度力对于阴极还原反应有一定影响, 但是没有洛伦兹力的影响效果大。磁场梯度力是否对溶液的对流影响现在仍旧缺乏相关的研究。

## 1.4 本论文研究的主要内容

(1) 从电化学的角度分析磁场对抽水蓄能电站碳钢元件在海水中腐蚀情况的影响, 一方面分析磁场对腐蚀程度的影响, 究竟是促进腐蚀还是抑制腐蚀, 另一方面分析磁场力对溶液中运动离子的作用原理。

(2) 由于涉及到较多的电化学反应过程, 所以运用电化学实验分析其反应的电位和电流的变化, 并运用 X 射线衍射 (XRD) 实验仪器测试碳钢腐蚀的中间产物的成分。

(3) 不同的金属对磁场的吸收能力不同, 因为碳钢是软铁磁性材料, 所以需要合理设计其磁场布局, 并且需要通过仿真分析合理的磁通密度分布。

(4) 最后, 根据实验和数值仿真结果分析磁场梯度力和洛伦兹力对碳钢具体反应机理的影响。

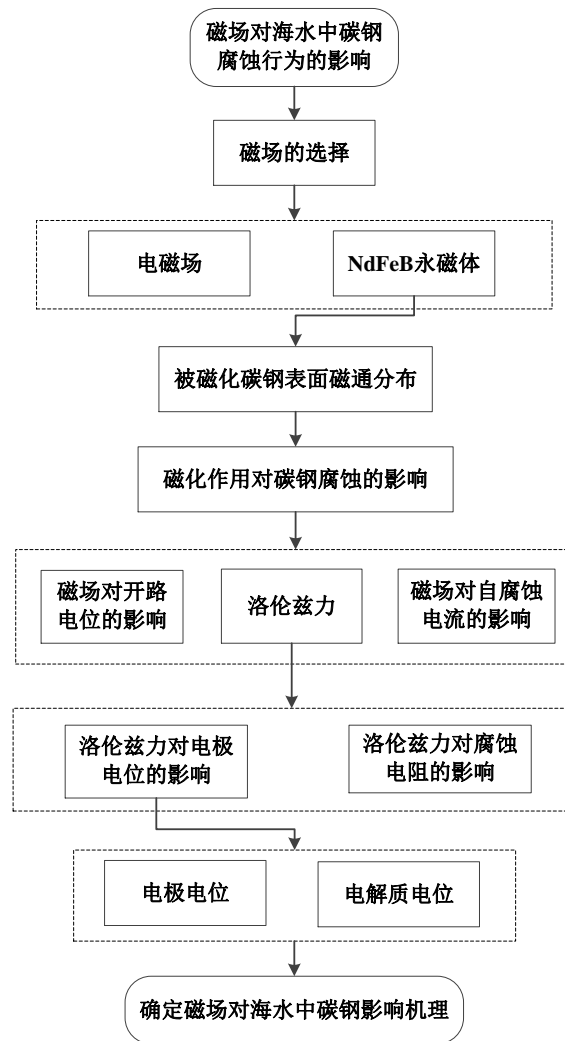


图 1.3 技术路线

## 2 碳钢管道内的电磁场布局设计

在海水环境中磁场施加在金属碳钢表面影响碳钢的电化学反应，具体的影响机理值得探究。不同金属由于其材料属性的不同对磁场的吸收能力也是不同的，并且磁场施加的方式有很多种，磁场能否均匀全面的覆盖在碳钢元件表面是本章需要研究的内容。磁场可以是电磁场和静磁场，本章节电磁场采用电磁感应线圈加载电流产生磁场的方式。为了方便导线的铺设采用了 Q235 的碳钢管道为模型，在管道表面铺设导线，有两种铺设方法一种是导线平铺在管道表面，另外一种为导线螺旋缠绕在管道表面；静磁场采用 NdFeB 永磁体吸附在碳钢表面，通过 COMSOL 建立模型分析碳钢管道表面的磁通密度的分布规律，对比三者选择更好的布局方法。

### 2.1 外电磁场下管碳钢管道壁磁场分布模拟

#### 2.1.1 导线平铺于管道表面的磁场分布

电磁场的产生方法有很多，但必须在导体中通入一定大小的电流产生磁场，本节采用导线平行并排铺于碳钢管道表面的方式产生磁场。通过有限元模型分析磁通密度分布情况和确定导线根数和可执行性。

采用 COMSOL 磁场模块模拟建立二维模型分析磁通密度的分布情况，下图中在管道平行铺设了半径为 0.005m 的铜线，管道内径为 1.45m、外径为 1.5m，在多根平行导线中同时通入大小为 1A 的电流，模型如图 2.1 所示。

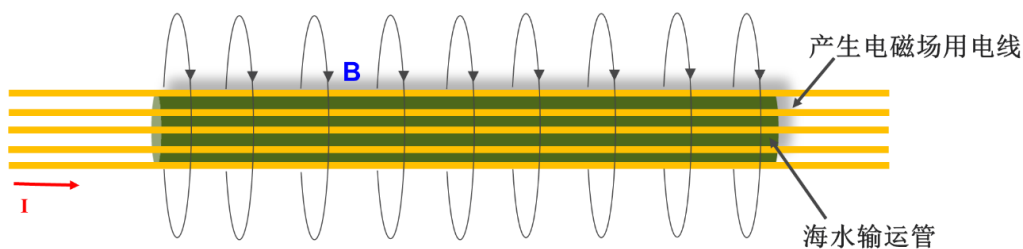


图 2.1 导线平铺于管道表面示意图

根据上述模型，在 COMSOL 中磁场模块进行计算分析，其磁场分布情况如图 2.2 所示。图 2.2 (a) 中有四根导线平铺在碳钢管到对称的四处，从图中可以发现，磁场只有在导线周围少面积的分布，但是在远离铺设导线处磁场很小设置接近为零。所以适当增加铺设导线的根数，图 (b) 中有 8 根导线铺设在管道表面，此时从模拟的结果中可以看出，虽然管道表面的磁场分布均匀，但是基本都有磁场的分布，但是磁场梯度太大。此时再将导线的根数增加到 16 根如图 (c)，此时管道表面的磁场分布相对均匀，将磁场梯度缩小。通过这种平铺导线的方式可以将磁场分布在碳钢表面，但是无法做到均匀分布，而且铺设导线的根数太多，投入较大，实际实行也较为复杂。

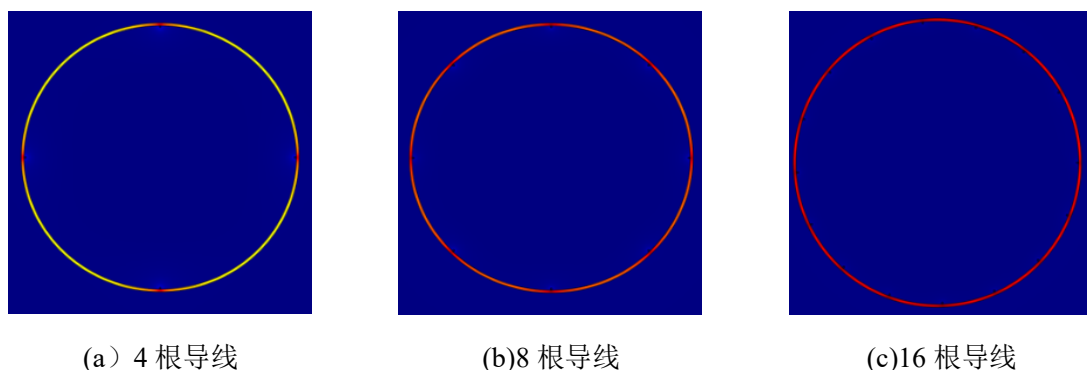


图 2.2 导线多根平铺于碳钢管道表面模拟分析结果

## 2.1.2 螺旋线圈缠绕时管道的磁场分布

电磁场的产生除了导线平铺在管道表面上的方法外，还可以将螺旋导线通电缠绕在管道表面，这种方法只需要缠绕一定匝数的导线在管道附近即可，不需要排列大量的单根导线，实际工程中实用性更好，但是磁场的分布情况是否适用仍然需要使用上述同样的方法模拟磁通密度的分布。

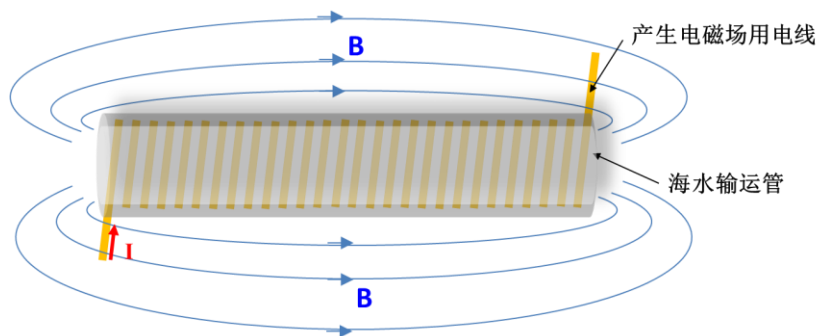


图 2.3 螺旋线圈缠绕于管道表面示意图

因为模型中存在螺旋线圈，所以需要建立三维模型分析其磁通密度的分布情况。首先将螺旋线圈在管道表面上缠绕 30 匝，同样图中导线通入 1A 大小的电流，从图 2.4 中可以发现，在管道切面方向上可以看出磁场均匀分布在管道周围。此时，增加将通电导线的电流增加至 10A，磁通密度的分布规律并未改变，只是磁场强度相应的增强。因此对比上一磁场分布结果可以发现，在管道表面缠绕螺旋线圈的方法磁场分布效果比平铺效果好。

但是考虑到在实际应用中，因为线圈需要通电，在海水中要放置独立电源会增加铺设成本和新的通电方式，增加了不安全性。

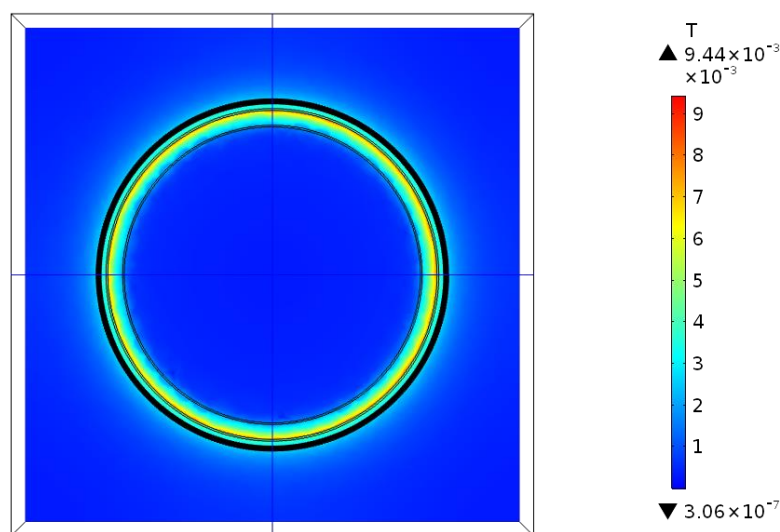


图 2.4 螺旋线圈缠绕于碳钢管道表面模拟分析结果

## 2.1.3 永磁体磁化管道内的磁场分布

考虑到海水环境,并且铺设导线生产加工成本较高,磁通密度的分布效果不理想,磁场强度达不到实际实验的需求,所以拟分析静磁场对碳钢在海水中的电化学反应的影响。实际实验中静磁场是将 NdFeB 永磁体吸附在碳钢表面。因为碳钢是软磁性材料容易被磁化,软磁性材料本身特点具有较大的相对磁导率和饱和磁感应强度,但是矫顽力较小,所以磁滞特性不明显,比较容易去除磁性<sup>[53]</sup>。本节为了探究被磁化后的碳钢内的磁力线和磁通密度的分布规律,采用 COMSOL 有限元方法模拟永磁体吸附在碳钢管道的现象。

为了匹配实验结果,建立模型依据实际实验的模型。模型剖分图如下图 2.5 所示,将永磁体吸附在长为 3.3cm,管壁厚为 1mm 的碳钢 Q235 管道底部进行建模分析。用表面磁场强度为 2500Gs 的 NdFeB 永磁体磁化碳钢试样,图 2.6 中的实验结果可以看出,被磁化的 Q235 试样的磁场强度比永磁体的磁场强度还要大。这也证明了之前碳钢为软磁性材料<sup>[54]</sup>的论证,软磁性材料表面的磁场强度可能接近或者大于永磁体本身的强度。

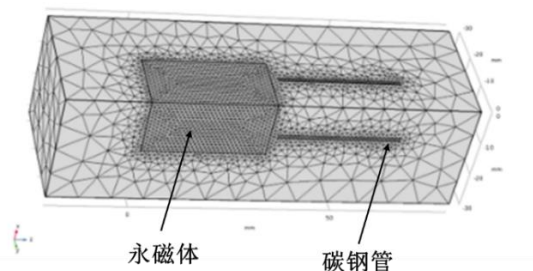


图 2.5 永磁体磁化钢管的模型剖分图



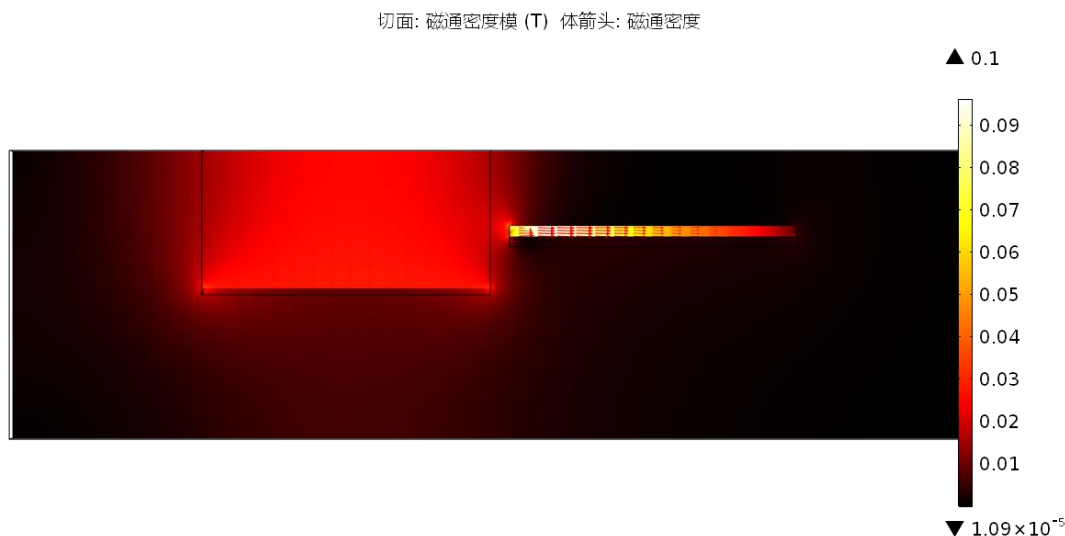


图 2.6 模型切面磁通密度计算结果分布图

从图 2.7 结果云图的磁力线分布可以发现，Q235 碳钢被磁化后磁力线大部分都分布在碳钢内部，外部及管道壁漏磁很小，这样可以在实际运用中更好的利用碳钢的这种性质，在碳钢周围利用永磁体施加磁场时，磁场大部分分布在碳钢及其周围，不会影响其它金属部件的磁场稳定，既可以影响碳钢的电化学腐蚀规律，也能避免磁场带来其它问题。另外通过永磁体施加磁场的布局方式，可以对碳钢管道局部施加磁场，对于较易腐蚀的部分，可以施加磁场实现多重保护。

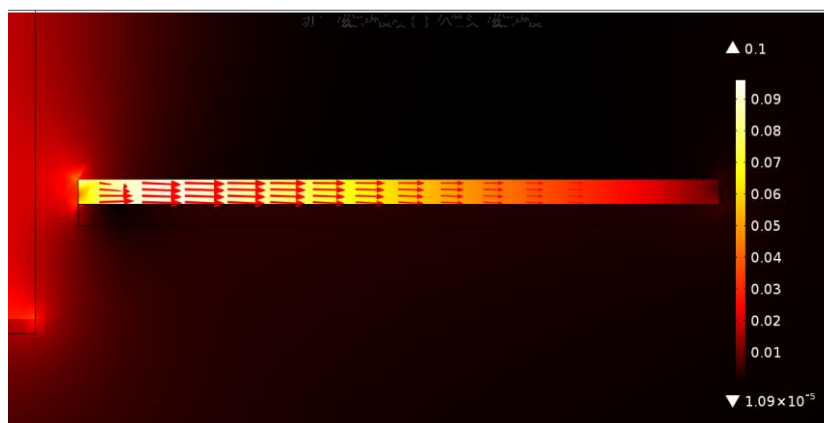


图 2.7 模型切面磁通密度计算结果局部放大图

## 2.2 碳钢管道壁磁场分布的实验验证及分析

### 2.2.1 实验条件

实际海水中成分很多，有微生物和各种海水盐等，所以还是要根据观察实际实验反应才能判断磁场对碳钢的电化学反应情况的影响。所以为了探究 Q235 碳钢在实际

海水中的腐蚀情况，采用实际的电化学实验分析碳钢在磁场下的腐蚀过程。

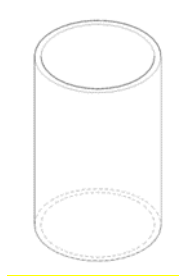


图 2.8 碳钢管模型图

如图 2.8 所示为实验条件和实验参数，实验中采用饱和甘汞电极作为参比电极，在 25°C 的 NaCl 为 30g/L 的静态海水环境中，放入厚 1mm、高 3.3cm 的 Q235 管道试样，加入表面磁场强度为 2549Gs 的永磁体。所有碳钢试样用 5000 目砂纸抛光，用水和乙醇清洗表面。除钢管内部表面为有效反应面积外，碳钢试样外部均采用环氧树脂包裹。

## 2.2.2 开路电位法测定磁场对碳钢腐蚀行为的影响

开路电位法是一种经常测定金属腐蚀电位的电化学方法，即在不通电流的情况下，检测工作电极和标准电极之间的电位差，了解反应电位之间的差值，以此来判断碳钢反应进行的难易程度。其中并没有具体的反应进程可以分析，只代表程度强弱。所以不适于作图具体分析，且在测量过程中，电位随工作电极表面状态一直在改变，在微小的变化范围内，可以看做静态不变。用来粗略分析碳钢反应进行程度难易问题。电位越正表面反应越难以进行，也可以说是腐蚀受到一定程度抑制。

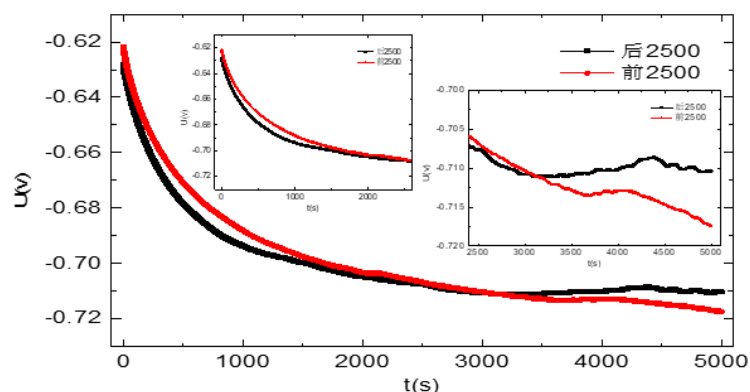


图 2.9 永磁体对钢管在海水中的腐蚀反应的影响

实验中利用开路电位法观测浸泡在海水中碳钢的电位变化，利用磁场的有无结果对比磁场对碳钢开路电位的变化。图 2.9 为磁场对碳钢在海水中开路电位的影响，开路电位说明了电化学实验的易反应程度，开路电位越正越难腐蚀，证明磁场的抑制效



果越好；相反，如果开路电位越负，说明碳钢在海水中越容易腐蚀剂，证明磁场对电化学反应起到了促进作用。

如图 2.9 所示，黑色为前 2500s 不加磁场，后 2500s 加磁场，前半段中开路电位下降较为明显，施加磁场后，电位下降减缓，表明在磁场施加后，表面氧化产物环形碳钢开路电位随磁场变化关系图增加，阻碍电位变化。红色为前半段施加磁场，后半段不加磁场，与黑色对比，前半段下降缓慢，后半段下降快于黑色（加磁场），说明磁场能加速氧化膜生成，减缓腐蚀速率。

不加磁场时电位下降较快，加磁场时电位下降较慢，这是说明在碳钢表面施加磁场能够将碳钢的开路电位控制在一定范围内变化较为缓慢。当没有磁场或者撤去磁场时，开路电位持续下降，证明碳钢反应速度加快，这种现象说明磁场有减缓碳钢开路电位变化的作用，在反应初期能够抑制碳钢的腐蚀。但是这样的反应结果并不能明显的观察到磁场对海水中碳钢的具体影响机理，所以为了清楚觉得了解磁场的具体影响原理，还需要减小碳钢的反应面积，使用碳钢试片具体分析磁场对碳钢在海水中腐蚀行为的影响。

### 2.3 本章小结

本章节采用 COMSOL 软件仿真和电化学实验相结合的方式分析，确定不同磁场在海水中对碳钢电化学腐蚀的影响，得到的结果如下：

（1）首先，在管道表面平铺通电导线产生的电磁场，在浪费资源的同时，不能满足磁场的均匀分布，不能保证碳钢表面的磁场强度；

（2）其次，利用碳钢表面缠绕螺旋线圈产生磁场的方式，虽然其磁场分布比平铺导线效果好，但是仍然存在强度不达标和浪费磁场资源的问题；

（3）然后，利用碳钢的软磁性性质，使用 NdFeB 永磁体将其磁化，施加磁场的方式不仅简单，而且磁化效果较为明显，磁场利用率高。

（4）最后，利用实验证明，磁场对碳钢的电化学反应确实有一定影响。被磁化的碳钢其腐蚀电位会正向移动，证明碳钢管道的腐蚀受到了抑制。

### 3 碳钢磁化作用对电化学腐蚀行为的影响

外加用永磁体会将碳钢磁化，并且产生影响碳钢电化学反应的磁场作用力。磁场通过在海水中对离子的作用力，实现磁场对电化学腐蚀过程的影响，磁场对传质过程的作用是通过洛伦兹力 ( $F_L$ ) 和磁场梯度力 ( $F_{\nabla B}$ ) 来影响溶液中离子的流动。本章通过 COMSOL 在磁场模块进行电化学仿真被磁化的碳钢表面磁通密度的分布情况，并且结合电化学实验，研究了磁场对碳钢在静态海水中腐蚀行为的影响。并且通过国内外研究发现，磁场对电化学反应的影响是磁场作用力对反应中离子的作用过程，但是磁场对海水中碳钢反应离子的影响过程鲜少有人研究，所以本章通过改变磁场强度和方向，可以控制碳钢的腐蚀行为，并且利用实验研究磁场作用力对海水中磁场对碳钢反应过程的影响机理。

#### 3.1 碳钢表面磁通密度分布的有限元模拟

因为钢管在海水中受到腐蚀的面积过大，导致实验误差较大从而实验现象不明显所以本章节采用实验有效面积为  $1 \times 1 \text{cm}^2$  的碳钢试片进行研究。为了研究磁场 ( $B$ ) 对碳钢在海水中腐蚀行为的影响，采用了两种不同的磁场布置方式，即与碳钢电极表面垂直 ( $B \perp S$ ) 或平行 ( $B // S$ )。所以利用 COMSOL 的磁场模块对被磁化的碳钢表面的磁通密度分布进行了建模分析。图中为根据 NdFeB 永磁体表面实际磁通密度的特征分布，模拟被磁化后碳钢电极表面的磁通密度分布。

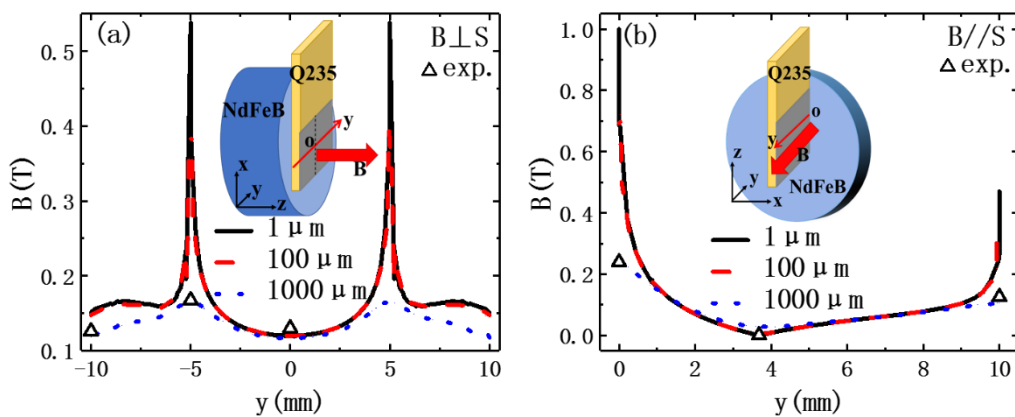


图 3.1 (a)  $B \perp S$  和 (b)  $B // S$  时距碳钢电极表面  $1 \mu\text{m}$ 、 $100 \mu\text{m}$  和  $1000 \mu\text{m}$  处的磁通密度分布

仿真模型如图 1 的插图所示。图 3.1 (a) 和 (b) 表示在距碳钢表面  $1 \mu\text{m}$ 、 $100 \mu\text{m}$  和  $1000 \mu\text{m}$  处，沿碳钢表面的水平中心线的磁通密度大小。图 3.1 (a) 显示，当磁场方向垂直于碳钢的反应表面时，高磁通量和磁通密度梯度对称地出现在碳钢板的两侧边缘。这是由于碳钢是一种软磁材料<sup>[54]</sup>，其磁化效果受到碳钢形状的影响，其磁场

的杂散场在两侧最强，这与参考文献<sup>[12]</sup>中磁化铁的情况类似。例如，当距离为  $1\mu\text{m}$  时，最大磁通密度为  $0.418\text{ T}$ ，平均梯度为  $83.6\text{ T/m}$ 。图 3.1 (b) 显示，当磁场方向与碳钢的反应表面平行时，在碳钢板两个边缘出现磁通密度的高幅度和高梯度。然而，我们发现碳钢板边缘的磁通密度大小是不对称的，这是由于 NdFeB 磁体表面杂散磁场的影响。此外，在  $y=3.7\text{ mm}$  时，磁通密度的大小接近于零；这表明，随着距 NdFeB 磁体表面距离的增加，杂散磁场呈指数下降<sup>[55]</sup>。然而，从  $y=3.7\text{ mm}$  点到碳钢板的另一边 ( $y=10\text{ mm}$ )，磁通密度的大小再次增加。这表明，碳钢作为一种磁性材料，很容易被钕铁硼磁体磁化，钕铁硼磁体的工作原理类似于磁铁，在其周围产生杂散磁场。因此，被磁化的碳钢试片的行为就像是一块磁体。因此，碳钢的边缘侧形成相对较高的磁通密度，如图 3.1 (a) 和 (b) 所示。

### 3.2 碳钢的磁化作用对自由腐蚀电位的影响

#### 3.2.1 实验条件及开路电位测试原理

##### 3.2.1.1 实验条件

为研究磁场对碳钢在静态海水中电化学腐蚀行为的影响，以  $70\times 10\times 2\text{ mm}^3$  的 A3-Q235 碳钢（纯度 99.95%，扬州湘威机械）为工作电极。所有碳钢试样用 5000 目砂纸抛光，用水和乙醇清洗表面。除  $10\times 10\text{ mm}^2$  的有效反应面积外，碳钢试样均采用环氧树脂包裹。根据《替代海水制备的标准实施规程标准》(ASTMD 1141-98)，将环宇水族馆的天然盐溶于蒸馏水中，制备浓度为  $30\text{ g/L}$ 、pH 值为 8.2 的实验海水。在电化学实验中，使用直径为 30 毫米、厚度为 20 毫米的 NdFeB 磁体和表面中心大约  $255\text{ mT}$  的磁场强度来改变磁场的方向，并且使用电磁铁装置（东移技术，P90-60）来产生均匀磁场，如图 3.2 (b) 所示。自由腐蚀电位、动电位极化曲线和计时电流测量采用三电极特氟龙电池法<sup>[56]</sup>。为了保持恒定的 pH 值，将自由腐蚀电位和计时电流分别设置为  $0.02\text{ A/cm}^2$  的电流密度和  $-0.2\text{ V}$  的静态电位。以稳态 (3000s) 自由腐蚀电位为基础，在  $-0.6\text{ V}\sim -0.8\text{ V}$  范围内，以  $1\text{ mV/s}$  的扫描速度，在均匀磁场下测量了动电位极化曲线。以  $30\times 30\times 0.3\text{ mm}^3$  铂片为电极，以饱和甘汞电极为参比电极。用上海陈华 CHI760e 电化学分析仪实现了电位控制和电流测量，如图 3.2 (a) 所示。

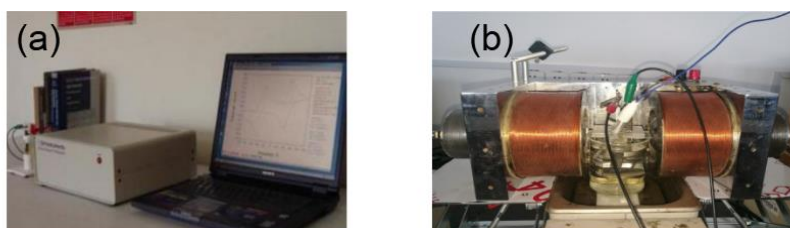


图 3.2 (a) 电化学分析仪和 (b) 电磁场实验装置

## 3.2.1.2 开路电位测试原理

在不受外界条件影响的情况下（即：无外电场），通过检测工作电极和参比电极之间的电位差，即腐蚀反应引起的两个电极之间的电势差来分析和判断腐蚀反应进行的难易程度。因此，开路电位测试结果只能反映腐蚀行为的难易，但是无法判断出具体的反应细节和过程。不仅如此，在测量过程中，两个电极之间的电位差在很大程度上取决于工作电极的表面状态，也就是说，工作电极的表面状态的微小变化也将导致电位差较小的波动，因此在较小的波动范围内可以认为是静态的，可以忽略不计。显然，开路电势测试方法仅适用于定性确定腐蚀反应的难度。在海水环境中，磁场的施加会引起开路电位的变化。因此，根据不同磁场条件下开路电位的变化趋势，可以定性判断磁场对腐蚀反应的影响。

## 3.2.2 实验结果分析

为了具体研究碳钢在静态海水中的自由腐蚀电位 ( $U_0$ )，在上述两种不同方向的磁场分布下进行电化学实验。其中设计了磁场方向垂直于碳钢腐蚀表面的实验和磁场方向平行于腐蚀表面的两种实验，如图 3.3 (a) 和 (b) 中插图所示。为了清晰地观察到磁场对碳钢开路电位的影响，当无外磁场条件下碳钢试片的开路电位进入稳定状态后，我们人为的将永磁体快速靠近碳钢试片 200s 后再快速挪开的方式来进行了实时开路电位测量。即图中灰色阴影部分表示磁化方向为垂直于碳钢试片的有效腐蚀表面时磁场施加的时间段，其他表示无磁场磁化作用的时间段。

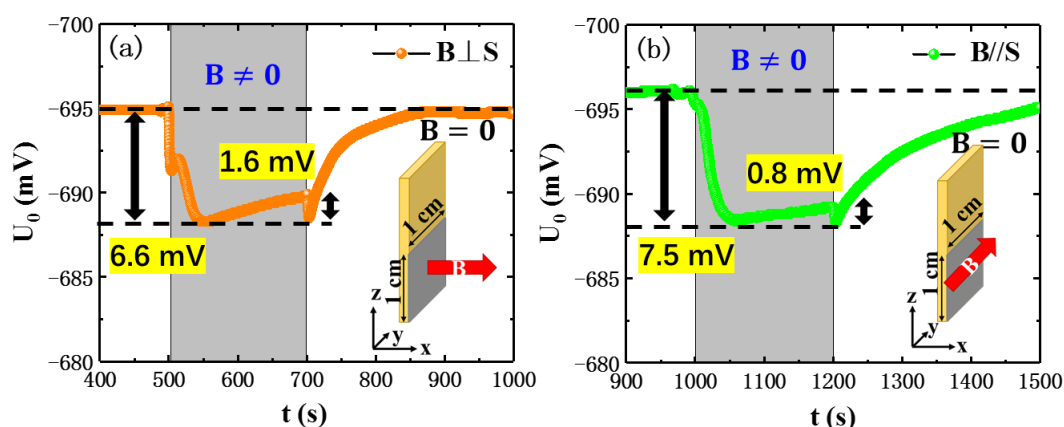


图 3.3 (a)  $B \perp S$  和 (b)  $B // S$  时磁场对自由腐蚀电位 ( $U_0$ ) 的影响。(a) 和 (b) 中的插图显示了  $B \perp S$  和  $B // S$  的磁场布局示意图。

如图 3.3 (a) 和 (b)，我们观察到当 NdFeB 磁体被施加和移除时自由腐蚀电位发生了明显的变化。在磁场作用下，自由腐蚀电位显著降低，表明磁场由于梯度磁场



<sup>[10]-[12]</sup>的作用抑制了碳钢的腐蚀行为（见图 3.1）。对于  $B \perp S$ ，如图 3.3（a）所示，自由腐蚀电位迅速降低约 6.6mV，从 -694.9mV 降至 -688.3mV。然而，有些步骤可能会影响电化学系统的瞬时磁通量变化。在磁场作用下，自由腐蚀电位形成了一种新的动态平衡状态。在磁场被迅速去除之后，自由腐蚀电位立即再次降低约 1.6mV，这是磁场作用下电位的最小值。根据楞次定律，这种现象是由于瞬时磁通变化对电化学系统的影响发生的<sup>[57]</sup>。如图 3.3（b）所示， $B//S$  自由腐蚀电位的变化曲线为 7.5mV，这与施加磁场时  $B \perp S$  的变化曲线相似。在快速除去磁场后，自由腐蚀电位降低约 0.8mV，与  $B \perp S$  相似。

但  $B//S$  的自由腐蚀电位变化大于  $B \perp S$ ，这可能是由于洛伦兹力对碳钢腐蚀行为的影响。此外，测定了快速去除 NdFeB 永磁体后，自由腐蚀电位发生了缓慢的反弹，甚至恢复到初始状态（在  $B \perp S$  和  $B//S$  两种情况下）。然而， $B//S$  的自由腐蚀电位恢复速率比  $B \perp S$  恢复的慢，预期结果是洛伦兹力加速离子运动<sup>[58]</sup>产生更多的中间产物，从而导致这种差异。

### 3.2.2 退磁过程分析

在图 3.3 的退磁过程中发现，在图（a） $B \perp S$ ， $t=700s$  时，自由腐蚀电位很快恢复到初始电位，但是在图（b） $B//S$ ， $t=1200s$  时，自由腐蚀电位的恢复较慢，并且在 300s 后并未恢复到电位的初始值。这一现象的原因可能有两点，一是磁场加速了反应产生了更多的中间产物造成的差异，另一个则是被磁化的碳钢退磁过程有差异。磁性材料在被磁化前后其磁畴和磁畴壁会有一定的变化，不同材料、不同磁化方式和方向，退磁过程有一定的差异。

为了证明退磁过程的差异性，本节从微磁学的角度，使用 MuMax 对被磁化碳钢的退磁过程中磁畴和磁畴壁的变化过程进行了模拟，如下表 3.1 和表 3.2 所示。从微磁学模拟结果中可以看出，在磁场方向不同时（ $B \perp S$  和  $B//S$ ），在 0 ns 的时候被磁化的碳钢内磁畴的排布都是整齐的，磁畴方向均沿磁场的磁化方向。如表 3.1 所示，在  $B \perp S$  磁场施加时，碳钢材料的磁畴垂直于碳钢反应表面向外，当  $t=0$  ns 的时候撤去磁场，发现磁畴不再像撤去磁场前整齐的排列而是磁畴方向发生变化。在  $B \perp S$  时，磁畴在  $t=0.3119ns$  的时候迅速变成稳定的磁畴壁状；而在表 3.2 中  $B//S$  时，被磁化的碳钢内磁畴方向平行于碳钢反应表面整齐排列，撤去磁场后，磁畴排列也如  $B \perp S$  时一样方向发生改变。但在表 3.2 中  $B \perp S$  的结果显示，磁畴在  $t=0.6911ns$  时才到达稳定的状态。在  $B//S$  时用了相比于  $B \perp S$  较长的时间才达到稳定状态，这种现象说明在  $B \perp S$  的方向上，被磁化的碳钢磁畴不太稳定，更容易恢复到一种稳定的磁畴状态，这就可能是导致在撤去磁场后， $B \perp S$  的方向上碳钢的自由腐蚀电位较快的恢复到初

始电位。

表 3.1 碳钢在退磁过程  $B \perp S$  时的磁畴变化过程

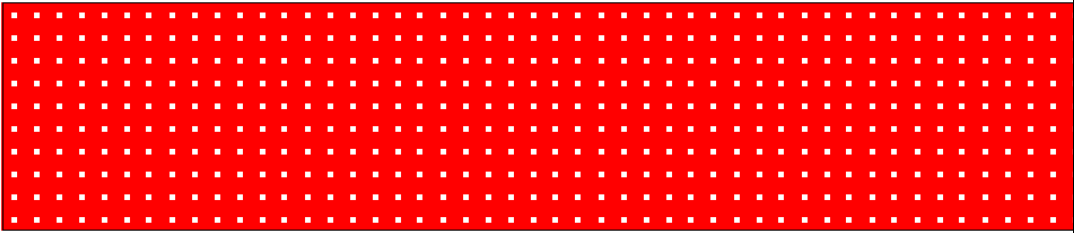
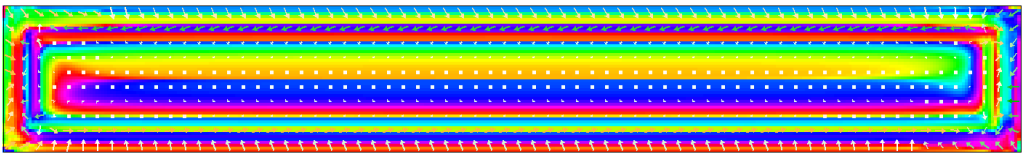
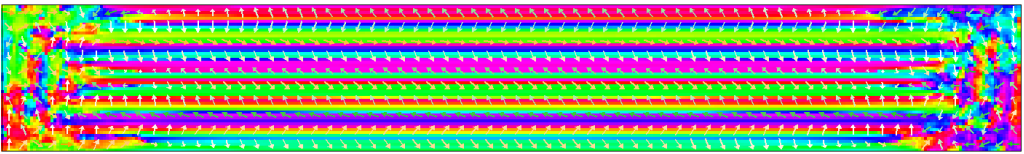
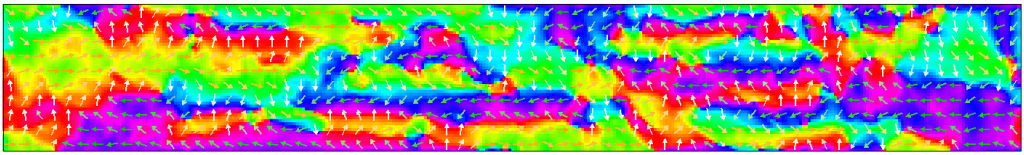
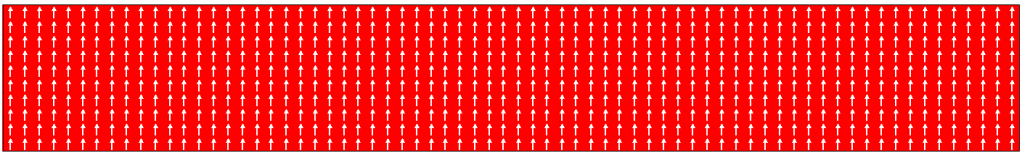
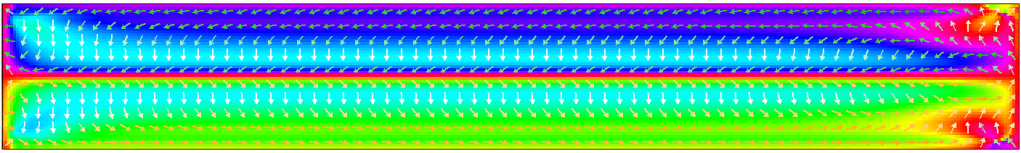
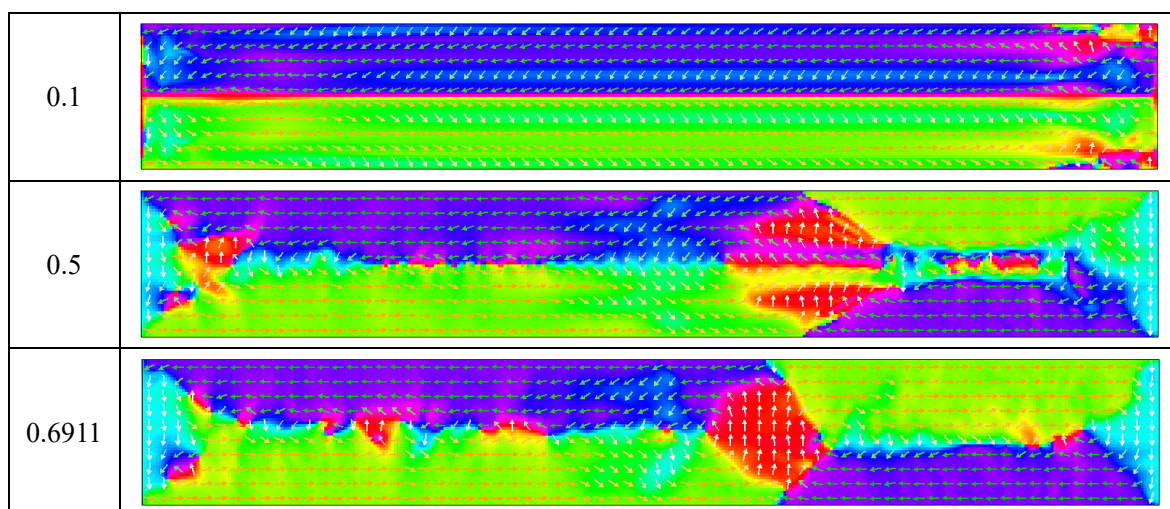
时间 (ns)	$B \perp S$ (撤去磁场时间为 $t=700s$ )
0	
0.05	
0.1	
0.31 19	

表 3.2 碳钢在退磁过程  $B // S$  时的磁畴变化过程

时间 (ns)	$B // S$ (撤去磁场时间为 $t=1200s$ )
0	
0.05	



被磁化的碳钢因为磁畴排列与外加的永磁体磁场方向一致，所以对外呈现的磁性也与外加磁场一致，甚至根据图 3.1 的结果可以发现被磁化的碳钢对外的磁场强度超过外加永磁体的磁场强度。但是撤去永磁体后，因为碳钢是软磁性材料，不容易保持其磁性，磁畴迅速发生变化，在较短时间内恢复稳定的磁畴壁状态，此时磁畴壁之间的磁性相互抵消，碳钢对外磁场强度变为零。

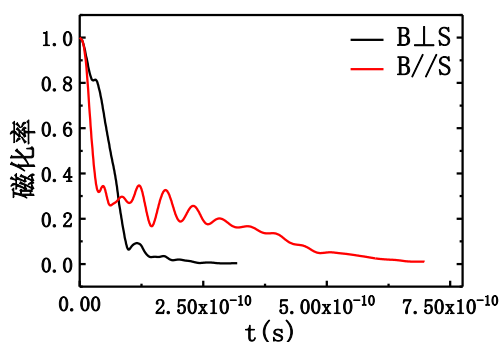


图 3.4 MuMax 模拟碳钢的退磁变化曲线

如图 3.4 为在 MuMax 中模拟不同磁化方向上退磁变化结果，在图中可以很直观的看到  $B \perp S$  时碳钢的退磁过程比  $B // S$  时快，用更短的时间达到一个磁畴壁相对稳定的状态。碳钢的初始磁化率均为 1，在  $B \perp S$  时在  $t=0\text{ns}$  撤去磁场，其磁化率瞬时速降到一个相对较高的磁畴稳定状态，当磁畴壁稳定时碳钢对外不显示磁性。而当  $B // S$  时，碳钢的磁化率稍微缓慢的降低，磁畴变化时间相对较长，并且最后其磁化率接近于零。这说明退磁过程外加磁场的磁化方向有关，并且磁畴方向与磁化方向有关。同时说明磁化状态有着内在的联系，即碳钢板本身磁化产生的杂散场对其腐蚀行为也有抑制作用。但是从模拟结果上可以很直观的看出，退磁时间很短，差别很小，对开路电位的恢复过程影响很小，所以退磁快慢对碳钢退磁过程造成电位差异的影响可以被

排除。

## 3.3 在计时电流测量中磁场的作用

### 3.3.1 计时电流法测试原理

计时电流法的阶跃电位是工作电极和参比电极之间施加的阶跃电位。施加阶跃电位初始时间内，初始电流较大，但电流会逐渐趋于稳定。将阶跃电位施加到电化学反应的工作电极上可以测量电流和时间的关系曲线，如图 3.5 所示。目前，计时电流法已广泛应用于电化学研究、疾病诊断、环境监测、食品安全等领域。

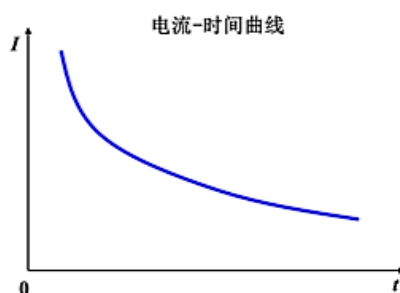


图 3.5 计时电流法测量电流—时间曲线示意图

在有磁场的海水环境中，通过计时电流法的实验结果可以分析穿透氧化膜后电流的变化。由于实验中电流的变化是电化学回路的综合反映，因此可以认为是阻抗的变化或电阻的变化，包括溶液电阻，界面电阻，氧化电阻等。因此，它只能是考虑到在短时间内电势恒定时整个系统进入过渡状态，在碳钢表面氧化产物不失去活性的前提下，氧化层厚度和界面电阻的变化可以通过整个系统的当前变化来讨论和分析。

### 3.3.2 计时电流法分析磁场的作用

为了研究磁场对碳钢在海水中腐蚀行为的特殊影响，采用计时电流法观察了恒电位下碳钢腐蚀电流密度 ( $j$ ) 的变化。这里，施加了两个不同方向的磁场。具体地说，磁场方向与碳钢表面垂直 ( $B//E$ ) 和磁场方向与碳钢表面平行 ( $B \perp E$ )。当碳钢板的腐蚀电流密度稳定后，NdFeB 磁体迅速附着在碳钢板上并保持 100s，然后迅速去除，如图 3.6 (a) 和 (b) 所示。

可以从图中的结果观察到，当 NdFeB 磁体用于  $B//E$  和  $B \perp E$  时，腐蚀电流密度曲线的差异是显著的。对于  $B//E$ ，腐蚀电流密度从约  $2.15 \text{ mA/mm}^2$  突然降至约  $0.12 \text{ mA/mm}^2$ ，变化了约为  $2.03 \text{ mA/mm}^2$ ，然后在磁场下保持相对稳定的状态[参见图 3.6 (a)]。由于磁场方向与腐蚀电流方向平行，导致电流密度突然下降的主要原因是磁场梯度力的作用。然而，对于  $B \perp E$ ，腐蚀电流密度从约  $2.15 \text{ mA/mm}^2$  突然增加到约  $0.13 \text{ mA/m}^2$ ，变化了大约  $2.28 \text{ mA/mm}^2$ ，然后在 40s 期间缓慢降低约  $0.11 \text{ mA/mm}^2$ ，



并在磁场下保持在  $2.17 \text{ mA/mm}^2$  的稳定状态[参见图 3.6 (b)]。由于磁场方向与腐蚀电流方向垂直，观察到电流密度突然增加，随后缓慢下降，这是由于磁场的洛伦兹力和梯度力共同作用的结果。这表明， $B//E$  和  $B \perp E$  腐蚀电流密度曲线的产生差异的主要原因是洛伦兹力的作用，因为  $B//E$  的洛伦兹力很小,甚至此时的洛伦兹力几乎可以忽略不计。如图 3.6 (a) 和 3.6 (b) 证实，由于  $B//E$  ( $B \perp E$ ) 的磁场梯度力（洛伦兹力），电流密度降低（增加），因为在施加磁场后两种情况下腐蚀电流密度（黑色双头箭头）的变化值约为  $0.1 \text{ mA/mm}^2$ 。

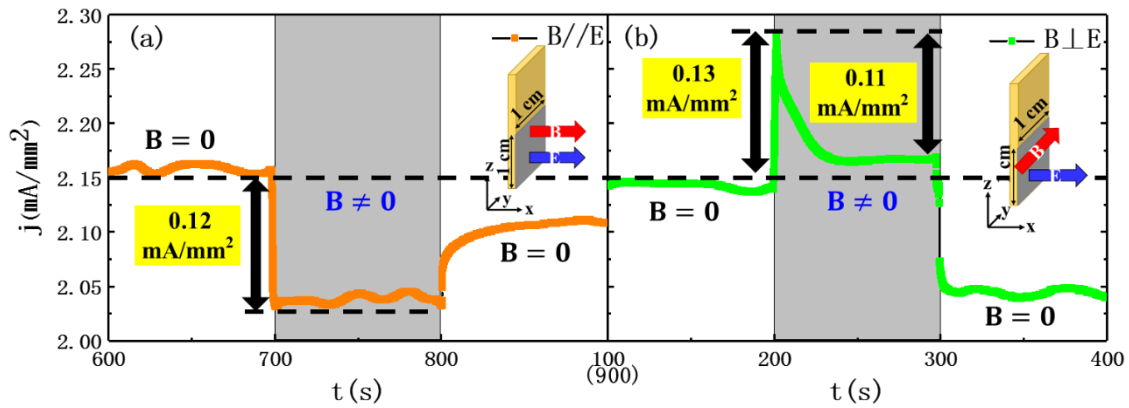
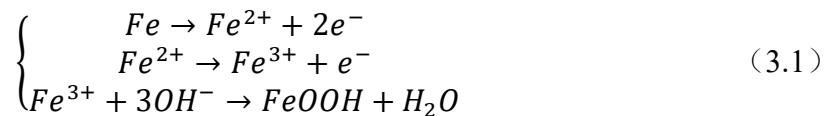


图 3.6 (a)  $B//E$  和 (b)  $B \perp E$  腐蚀电流密度 ( $j$ ) 的变化曲线

此外，我们还观察到，磁场作用后  $B \perp E$  碳钢的腐蚀电流密度突然增大，然后缓慢减小，这是由于磁场的洛伦兹力和梯度力之间的竞争。这里，洛伦兹力通过增强离子流动过程来增加电流密度<sup>[58]</sup>。磁场通过梯度力对铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ) 在阳极上的吸附作用抑制溶液的对流，从而降低电流密度，从而增加腐蚀产物在碳钢表面的浓度<sup>[32]</sup>。

### 3.3.3 碳钢腐蚀中间产物的成分分析

在除去 NdFeB 磁体之后，我们观察到电流密度的最终值比  $B//E$  和  $B \perp E$  的初始值要低（例如， $B//E$  的电流密度最终值约为  $2.04 \text{ mA/mm}^2$ ，而  $B \perp E$  的电流密度最终值约为  $2.11 \text{ mA/mm}^2$ ）。这意味碳钢磁化可能会影响表面中间产物的形成，反应公式<sup>[59]</sup>如 (3.1) 所示：



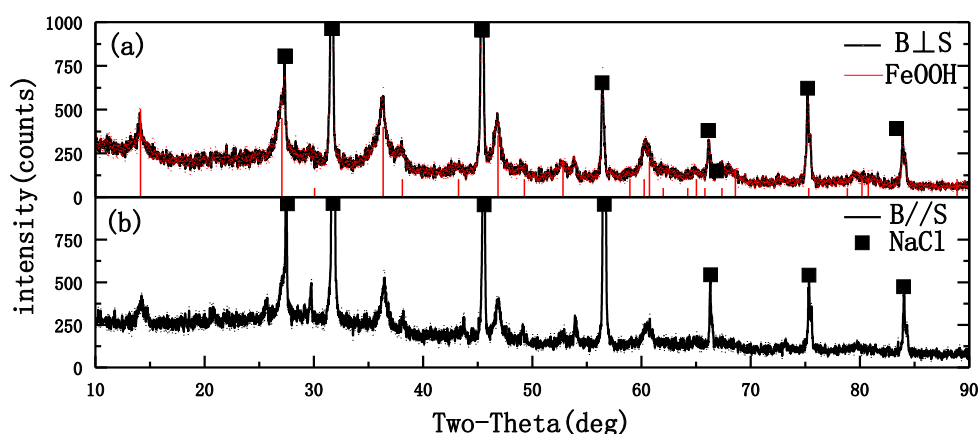


图 3.7 (a) B//E 和 (b) B⊥E 碳钢腐蚀产物的 x 射线衍射谱

为了确定碳钢表面腐蚀中间产物的形成，采用扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$  的常规 Cu-K $\alpha$  辐射源，通过 X 射线衍射 (XRD, Rigaku Ultima IV, 日本) 分析了电化学实验后中间产物的组成。果然，在图 3.7 (a) 和图 3.7 (b) 中结果表明中间产物主要由 NaCl 和 FeOOH 组成。NaCl 来源于海水 (环宇水族)，FeOOH 是碳钢表面的中间产物 (红线)。然而，图 3.7 (a) 和 3.5 (b) 表明，撤去磁场后，B⊥E 的最终电流密度小于 B//E；这种现象是由于洛伦兹力对离子运动过程的增强作用<sup>[58]</sup>和梯度力对铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ) 向阳极的吸附作用，两者的共同作用大大加速了 B⊥E 时中间产物的形成，如参考文献<sup>[32]</sup>所述洛伦兹力驱动对流，磁场梯度力则将顺磁离子吸附在碳钢表面。这两种力的结合导致 B⊥E 时碳钢表面形成更多的中间产物，这也说明了在图 3.3 (b) 中退磁过程，较强的洛伦兹力加速了离子对流，磁场梯度力的抑制作用增加了中间产物的产生，从而导致开路电位结果的差异。

## 3.4 本章小结

碳钢是一种磁性材料，所以本章通过永磁体将碳钢磁化，被磁化的碳钢表面产生较大的磁场梯度，从而影响溶液中磁性离子的运动。另外，磁场产生的洛伦兹力还会影响溶液中的离子运动，为了验证磁场对腐蚀过程的影响原理，通过仿真和实验相结合的方式，得到以下结论：

(1) 碳钢是一种软磁性材料容易被磁化，被磁化的碳钢其磁场强度超过外加 NdFeB 永磁体本身；

(2) 实验验证发现开路电位在不同磁场方向上发生不同程度的正移，并且撤去磁场后，开路电位恢复的最终电位不同。

(3) 为了探究撤去磁场后，不同方向开路电位稳定后结果不同的原因，进行计时电流实验和 MuMax 进行微磁学模拟，发现电位变化主要受洛伦兹力的影响，洛伦兹力通过加速溶液中离子的对流，增加了中间产物的产生从而阻碍了电化学反应的反

应速度。

(4) 通过计时电流法分析发现, 施加磁场后离子所受到的两种作用力对碳钢在海水中的反应有不同的作用效果。当  $B \perp E$  时洛伦兹力较大, 此时洛伦兹力加速了溶液中的离子流动, 腐蚀速率加快; 当  $B // E$  时磁性离子受到梯度磁场的影响较大, 这种磁场作用力会将磁性离子  $Fe^{2+}$  吸附在碳钢表面, 抑制了腐蚀的进一步进行。

(5) 通过 XRD 检测实验的中间产物成分, 发现在反应过程中确实有中间产物生成, 并且产物的主要成分是  $FeOOH$ , 而且产生的中间产物吸附在碳钢的反应表面, 阻碍了反应的进一步进行。

## 4 磁场洛伦兹力对电化学腐蚀过程的影响

在上述过程中，在碳钢表面利用 NdFeB 永磁体施加磁场，在产生洛伦兹力的同时还有磁场梯度力的作用，为了验证洛伦兹力的对海水中碳钢电化学腐蚀行为的具体影响，需要排除实验过程中的磁场梯度力。本章节在均匀场下采用 COMSOL 的磁场模块和电化学模块相结合的方法对比电化学实验的 Tafel 直线外推法和交流阻抗法验证洛伦兹力对海水中碳钢的腐蚀作用。从研究中发现，洛伦兹力通过影响溶液中的离子流动，导致金属的开路电位和电流密度发生变化，并且洛伦兹力通过影响溶液中的离子流动导致碳钢表面的溶液电阻、锈层电阻和双电层电阻的差异，最后影响了金属在海水溶液中的腐蚀速率。

### 4.1 Tafel 直线外推法分析洛伦兹力的影响

#### 4.1.1 Tafel 直线外推法实验原理

瞬时电流和电极电势之间的对应关系可以通过恒电位动态方法确定，即极化曲线，极化曲线是指根据 Tafel 公式得出的曲线，通常是指强极化区域的一部分，即电位迅速变化的区域（过电位大于 50 mV）。曲线在一定区域内（Tafel 区域）是线性的，是电极电位与极化电流或极化电流密度之间的关系的曲线，例如，电极为阳极或阴极时，所得曲线称为阳极极化曲线或阴极极化曲线。Tafel 满足公式（4.1）：

$$\begin{cases} \Delta\phi_a = b_a \lg \frac{i_a}{i_c} \\ \Delta\phi_k = -b_k \lg \frac{i_k}{i_c} \end{cases} \quad (4.1)$$

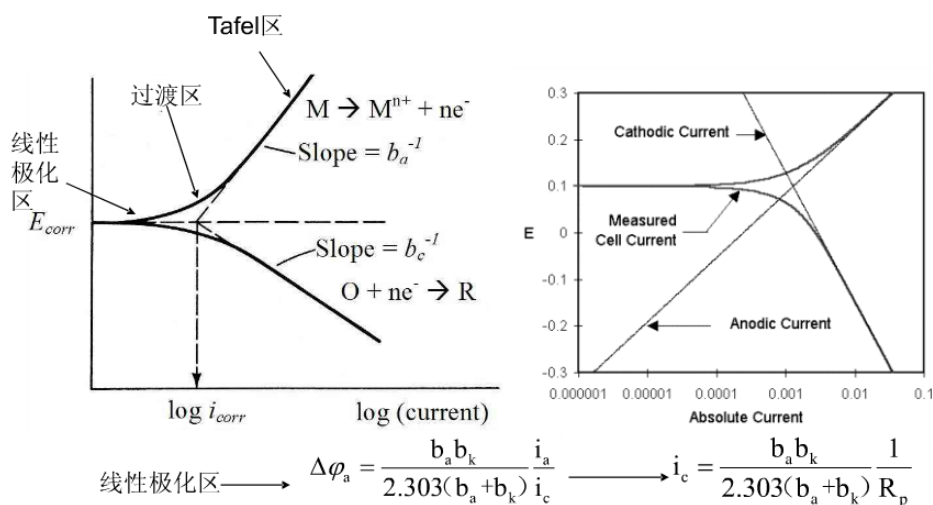


图 4.1 Tafel 直线外推法分析原理示意图

如图 4.1 所示，可以使用 Tafel 区通过直线法获得自腐蚀电位及其相应的自腐蚀

电流。该反应表明在无外电流条件下阴阳极电极的腐蚀速率，腐蚀电流是指电极在固定腐蚀电位时对应的电流。

从极化曲线，我们可以获得很多信息和推论，例如：（1）腐蚀电位和腐蚀电流；（2）Tafel 参数（阴极极化斜率  $b_a$ ，阳极极化斜率  $b_k$ ）；（3）推断腐蚀机理（可以判断是阳极抑制还是阴极抑制或混合抑制）；（4）通过腐蚀电流计算缓蚀效率，如下式（4.2）：

$$IE\% = 1 - \frac{i_{1,corr}}{i_{2,corr}} \quad (4.2)$$

Tafel 曲线法是一种准静态试验。在测量磁场对碳钢在海水环境中腐蚀行为的影响时，也存在许多测试误差。因此，为了减小实验中的误差，有必要多次重复测量，并且需要确保电解质有足够的容量。磁场对碳钢在海水环境中腐蚀速率的影响主要体现在自腐蚀电位和自腐蚀电流的变化上。阳极斜率和阴极斜率的变化也可以作为参考。其中，自腐蚀电位的变化主要反映了腐蚀形成的难易。自腐蚀电流的变化可以反映碳钢的腐蚀程度。阴极斜率和阳极斜率可以反映腐蚀行为是受阴极吸氧还是阳极氧化控制。通过 Tafel 曲线形状的改变，直接得到腐蚀反应的动力学信息。因此，Tafel 曲线在研究腐蚀机理、筛选缓蚀剂、确定腐蚀类型、研究钝化膜性能等方面有着广泛的应用<sup>[60]-[66]</sup>。Tafel 曲线法能有效地观察腐蚀速率与耐蚀性的关系以及反应过程的主要控制步骤，对分析磁场对腐蚀行为的影响，揭示反应机理具有重要的参考价值。

### 4.1.2 Tafel 直线外推法分析洛伦兹力对碳钢电极电位的影响

为了验证均匀磁场下碳钢的腐蚀行为是否受到洛伦兹力的影响，进行了两种不同的磁场方向对比实验。即一种是外加均匀磁场方向与电极电场方向平行（ $B//E$ ）的情况；另一种是外加磁场方向与电场垂直（ $B \perp E$ ）的情况，具体方向如图 4.2（a）和（b）中插图所示。对比实验中采用了不同磁场强度下观察 Tafel 曲线中腐蚀电压的变化差异来验证洛伦兹力的作用。对比实验中采用的电解质依然为 3.5% 的模拟海水，其 pH 值为 8.13、温度为 25℃、容量为 250mL，所采用碳钢试片的有效反应面积为  $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ ，当碳钢试片在海水中浸泡 3000s 之后等待其开路电位稳定后才开始进行 Tafel 曲线测量。根据上述 Tafel 直线外推法的实验原理，得知在图 4.2 中 Tafel 曲线的左侧为电化学反应的阴极反应，右侧为阳极反应，从图 4.2 两图的实验结果来看阳极即碳钢反应的斜率变化较大，也就是说阳极的电化学反应中在整个电化学腐蚀系统中占主导地位。

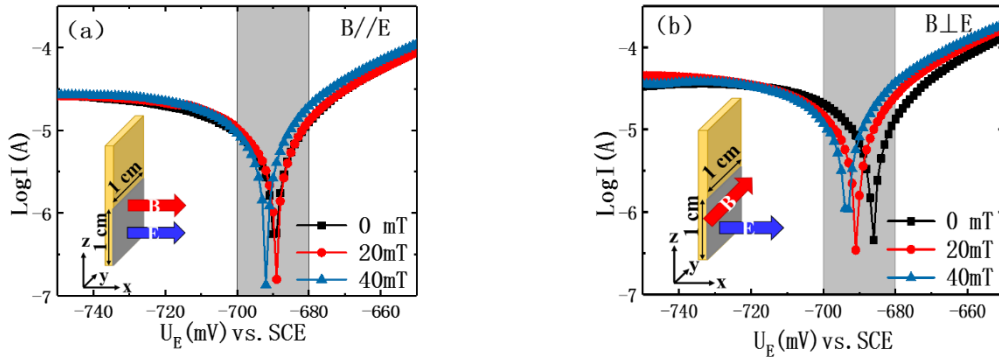


图 4.2 (a) B//E 和 (b) B⊥E 的 0mT、20mT 和 40mT 磁场的动电位极化曲线

根据实验结果，用 Tafel 直线外推法分析得到碳钢的腐蚀电位。在 B//E 方向的实验中，电化学腐蚀电位 ( $U_E$ ) 在磁场强度从 0 mT 增加到 40 mT 时没有明显的变化趋势，如图 4.2 (a) 所示。对于 B⊥E 的情况，随着磁场强度的增加，电化学腐蚀电位移向负值（针对阳极），如图 4.2 (b) 所示。上述描述的实验现象中，发现当磁场方向与电极电位方向垂直时，阳极腐蚀电位变化较大，这说明洛伦兹力对离子运动产生了影响。洛伦兹力影响溶液中离子的运动实质就是磁流体动力学方程，如公式 (4.3) 所示：

$$\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (4.3)$$

其中， $\mathbf{J}$  为离子电流密度； $\mathbf{B}$  为磁场强度。

如式 (4.3)，在电化学反应过程中，当磁场方向垂直于离子运动方向时，根据磁流体力学方程，离子运动受到洛伦兹力的影响最大。因为自腐蚀电位表示碳钢腐蚀的难易程度，所以可以说明洛伦兹力通过均匀磁场对溶液离子质量运输过程产生影响，加速了碳钢的腐蚀速率。

## 4.2 有限元模拟分析洛伦兹力对碳钢腐蚀行为的影响

### 4.2.1 COMSOL 仿真原理

为了分析均匀磁场对碳钢电化学反应中传质过程的影响，采用 COMSOL 的电化学模块和磁场模块相结合的方法研究 B//E 和 B⊥E 在碳钢周围的电位分布，模型与实际实验统一，也是碳钢表面反应面积为  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。由于真实海洋中的局部盐度（局部自由离子浓度）变化不大，因此考虑电化学腐蚀的第二电流分布模型来模拟电解质的电导率和电极反应的动力学。以下模型依据实际实验原理和 COMSOL 电化学模块反应原理建模。



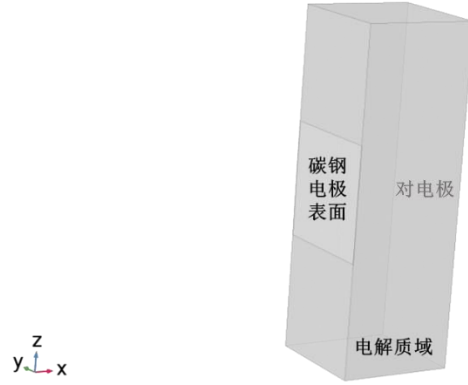


图 4.3 碳钢电解质域模型

在该模型中，只有一个模型域，即靠近阳极电极（碳钢电极）的电解质域，如图 4.3 所示，区域内部均为海水电解质域。碳钢是一种高导电性导体，不包括在模型中。因此，只有碳钢的有效反应表面被设置为阳极电极。将阳极正对面的电极处的边界条件设为阴极，边界条件满足式（4.4）：

$$n \cdot i = \sum_m i_{loc,m} \quad (4.4)$$

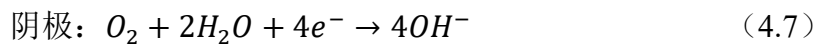
式中， $i_{loc,m}$  为阴极电极的反应电流密度。其它的边界条件是绝缘。

因为实际海水环境中，碳钢的反应过程中的中间产物比较复杂，建模分析只是为了分析磁场对电解质电位的影响，不去对中间产物以及反应过程做具体分析。所以只考虑 Fe 的氧化反应和氧的还原和传递反应。并且碳钢电极附近的物质传递满足 Nernst-Planck 方程，如式（4.5）所示：

$$N_i = -z_i F u_i c_i \nabla \phi_l \quad (4.5)$$

其中， $z_i$  为电荷数； $F$  为法拉第常数（96.485C/mol）； $u_i$  为迁移率（mol·s/kg）； $\phi_l$  为电解质溶液电势（V）。

在模型中，因为海水是弱碱性溶液，只考虑到氧的还原、转移和腐蚀中 Fe 氧化的过程，即磁场对电解质电势的影响过程，其中阴阳极的反应公式满足下式（4.6）和（4.7）的反应原理<sup>[59]</sup>。其中，电极反应的平衡电位，即 Fe 的平衡电位为  $U_{eq}=0.76V$  和  $O_2$  的平衡电位为  $U_{eq}=1.229V$ 。



为了对比实验结果，使用阳极 Tafel 表达式对阳极反应进行建模，阴极 Tafel 表达式对该反应进行建模，局部电流密度将被定义为式（4.8）：

$$i_{loc,m} = i_{0,m} 10^{\frac{\eta_m}{A_m}} \quad (4.8)$$

对于上述反应，其中  $i_{0,m}$  是交换电流密度， $A_m$ （单位：V）是 Tafel 斜率，过电位  $\eta$  根据以下表达式（4.9）计算：

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq,m} \quad (4.9)$$

电解质中带离子的总量相比，预期的电流较小。这意味着可以假定电导率恒定，使用“二次电流分布”接口求解电解质电势  $\phi_l$ （单位：V），依据为式（4.10）和式（4.11）

$$i_l = -\sigma_l \nabla \phi_l \quad (4.10)$$

$$\nabla \cdot i_l = 0 \quad (4.11)$$

其中， $i_l$ （单位：A/m<sup>2</sup>）是电解质电流密度矢量， $\sigma_l$ （单位：S/m）是电解质电导率。

## 4.2.2 洛伦兹力对碳钢腐蚀行为的计算结果分析

通过 COMSOL 的计算原理，分析洛伦兹力对碳钢在海水中电化学反应电解质电位的影响，如图 4.5 所示，图中  $B$  表示为均匀磁场的方向，磁场强度分别为 0mT、20mT 和 40mT，计算结果的云图表示电解质电位（ $U_{sol}$ ）分布。

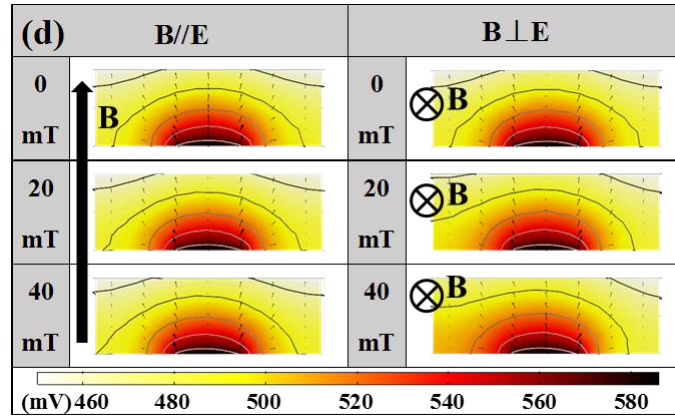


图 4.4 磁场强度和布局对电解质电位分布影响的数值模拟结果

图 4.4 中显示了磁场对电解质电位（ $U_{sol}$ ）的影响，当  $B//E$  时，随着磁场强度的增加，碳钢电极附近的电解质电位分布没有太大的变化，表明此时只有洛伦兹力的情况下，溶液中的离子流动方向没有较大的改变。而当  $B \perp E$  时，即磁场方向与离子运动方向垂直，洛伦兹力的作用最明显。如图 4.4 所示，电解质电位发生较大的偏转，这说明离子流动的方向偏向了洛伦兹力的方向，洛伦兹力影响了溶液中的离子流动。



## 4.2.3 针对洛伦兹力的实验和仿真对比分析

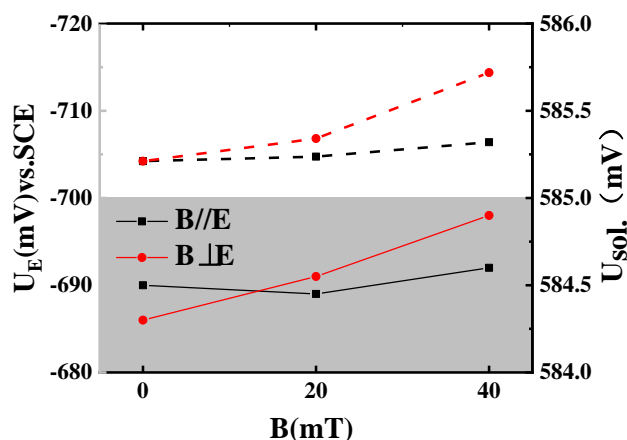


图 4.5 B//E 和 B⊥E 的实验  $U_E$  和 COMSOL 模拟电解质电位  $U_{sol}$  变化结果

为了对比分析实验中 Tafel 电极电位和仿真结果的电解质电位的变化结果，将数值变化规律整理在如 4.5 中。如图所示，灰色阴影部分的实线是 Tafel 直线外推法得到的碳钢电极电位变化曲线，虚线是 COMSOL 模拟电解质电位  $U_{sol}$  变化曲线。

所以，随着磁场强度的增加，观察到 B⊥E 电解质电位的变化比 B//E 更显著；这表明，对于 B⊥E，在海水弱碱性环境中，洛伦兹力对电解质载流子 ( $OH^-$ ) 在阴极附近传输的影响大于 B//E<sup>[32]</sup>，如图 4.5 中的红色虚线所示。这意味着可以通过洛伦兹力加速  $OH^-$  在海水中的扩散和对流行为，以增强阴极的氧化还原<sup>[59]</sup>。

在 B//E 方向的实验中，电化学腐蚀电位 ( $U_E$ ) 在磁场强度从 0 mT 增加到 40 mT 时没有明显的变化趋势，如图 4.5 所示（实心黑线）。对于 B⊥E 的情况，随着磁场强度的增加，电化学腐蚀电位移向负值（针对阳极），如图 4.5 所示（实心红线）。

电解质电位的变化趋势与实验结果一致，可以认为海水电解质为一种磁流变液。载流子在磁场中受到洛伦兹力的现象称为磁阻效应。外加磁场与外加电场垂直叫做横向磁阻效应，外加磁场与外电场平行叫做纵向磁阻效应。研究发现，载流子的有效质量与弛豫时间和方向无关，所以纵向磁感应强度不引起载流子偏移，因此一般无纵向磁阻效应<sup>[10],[67]</sup>。也就是说也是洛伦兹力的垂直分量大于平行分量，所以当磁场与外电场方向平行时电解质电位变化小。因此，洛伦兹力 B⊥E 比 B//E 时更能加速碳钢在阳极中的腐蚀反应（图 4.5）。

## 4.3 电化学阻抗法验证洛伦兹力对碳钢腐蚀行为的影响

### 4.3.1 电化学阻抗谱 EIS 法实验原理

电化学阻抗谱（Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS）用于测量正弦频率

变化时电压与电流之比（即系统阻抗），或者当连续变化的小振幅正弦信号为正时，这种方法应用于电化学系统。

由于整个系统会受到小幅度电信号的干扰，因此，电化学阻抗谱的方法一方面可以避免干扰对系统的重大影响，另一方面，可以使干扰与系统响应之间的关系近似线性，因此测量结果因为数学方法的处理会变得更加简单。同时，与其他常规电化学方法相比，电化学阻抗谱作为一种频域测量方法，具有相对较宽的频率范围，可以通过工作电极系统地获得更多的信息。因此，通过电化学阻抗谱研究海洋环境中金属材料的相对耐蚀性是有效可行的<sup>[68]</sup>。

阻抗谱分析通常由等效电路完成，最基本的组件包括纯电阻，纯电容和纯电感。在实际测量中，在电解池中应用频率微扰动正弦信号。此时，可以将双电层视为电容器，将电极本身的电阻、溶液与电极的反应引起的电阻视为电阻，等效电路如图 4.6 所示。其中 A 和 B 代表电解池的工作电极和反电极的两端， $R_s$  和  $R_b$  代表电极材料本身的电阻， $C_{ab}$  代表电极之间的电容。 $C_d$  和  $C_d'$  表示工作电极和对电极各自表面上的双电层的电容， $Z_f$  和  $Z_f'$  表示工作电极和对电极之间的交流阻抗，通常称为电解阻抗或法拉第阻抗。其值取决于电极的动力学参数和所测信号的频率。 $R_t$  表示工作电极和对电极之间的溶液电阻。通常，将双电层电容  $C_d$  和法拉第阻抗的并联连接称为界面阻抗  $Z$ 。

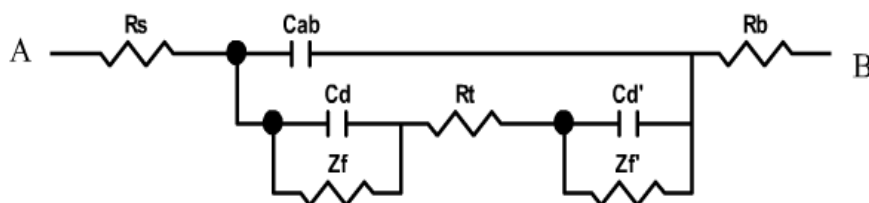


图 4.6 一般等效电路示意图

在实际测量中，电极本身的阻抗非常小，相对电极与工作电极之间的距离较大，因此电容  $C_{ab}$  通常远小于双电层电容  $C_d$ ，对于大面积惰性电极，可以忽略界面阻抗，因此可以简化相应的等效电路，如图 4.7 所示：

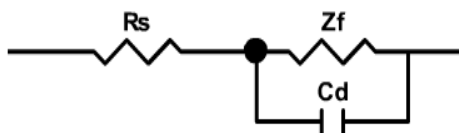


图 4.7 简化等效电路示意图

通常，在 EIS 测试中，“弥散效应”是由电极的不平坦表面和腐蚀电流密度的不均匀分布引起的，即，固体电极的频率响应特性与纯电容不一致。因此，可以改用恒定相位角元件（Constant Phase Angle Element, CPE），其阻抗可以通关系式（4.12）表

示：

$$z = \frac{1}{T \cdot \omega^p} \left[ \cos\left(\frac{-p\pi}{2}\right) + j \sin\left(\frac{-p\pi}{2}\right) \right] \quad (4.12)$$

其中，当  $p=1$  时，CPE 等效于纯电容；当  $p=-1$  时，CPE 等效于纯电感；当  $p=0$  时，CPE 等效于纯电阻；通常，CPE-P 的取值于 1~0.5 之间。

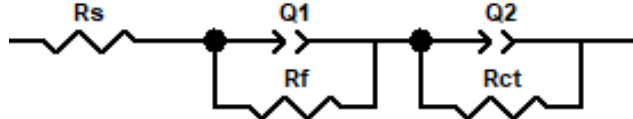


图 4.8 实验采用等效电路模型示意图

为了研究磁场对海水中碳钢的腐蚀，本文采用了在一般腐蚀系统中使用的两个时间参数电路模型。在实际测量中，我们使用如图 4.8 所示的电路模型， $R_s$  代表溶液电阻， $R_f$  代表氧化层电阻， $Q_1$  代表氧化层电容， $Q_2$  代表双电层电容， $R_{ct}$  代表双电层电阻。当施加磁场时，观察到溶液电阻和电荷转移电阻的变化。基于计时电流法，可以详细分析电流变化的特定影响和决定性因素。

### 4.3.2 电化学阻抗 EIS 实验分析磁场对腐蚀电阻的影响分析

为了进一步明确洛伦兹力对溶液和锈层的影响，在  $B \perp E$  的方向上碳钢浸泡稳定后进行交流阻抗谱的测量和分析。为了得到较为完整的交流阻抗谱，实验中采用最小频率位 0.01Hz、振幅为 0.005V 的交流电。

图 4.9 为 0mT、20mT、40mT 的磁场强度下碳钢试片在海水中的交流阻抗谱，其中交流阻抗谱中从左到右依次可以分为高频区、中高频区和低频区。从图中观察到随着磁场强度的增加，高频区域是半径较大的电容电弧，对应于系统氧化层的电阻。中低频区域中的另一个电容性电弧反映了溶液界面的电子传递行为。低频区的感抗弧在 0.1Hz 以下区域出现，但由于图形跳变较多，故只取到 0.1Hz。

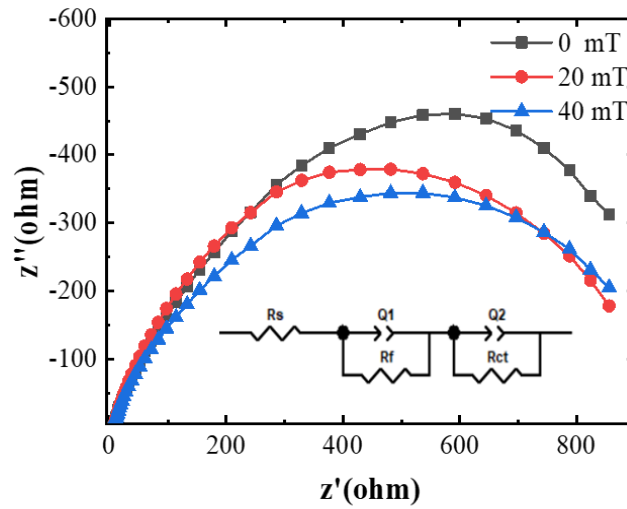


图 4.9 当  $B \perp E$  时 0mT、20mT 和 40mT 磁场的电化学阻抗谱

如图 4.9 碳钢试片的交流阻抗谱来看，随着外磁场强度的增加其容抗弧半径明显减小，这表明外加均匀电场导致溶液和双电层电阻变小。为了进一步分析磁场对碳钢试片腐蚀过程中溶液和双电层电阻的影响，对交流阻抗谱进行了等效电路拟合（见图 4.9 中的插图），溶液电阻  $R_s$  和双电层电阻  $R_{ct}$  变化结果分别如图 4.10 和图 4.11 所示：

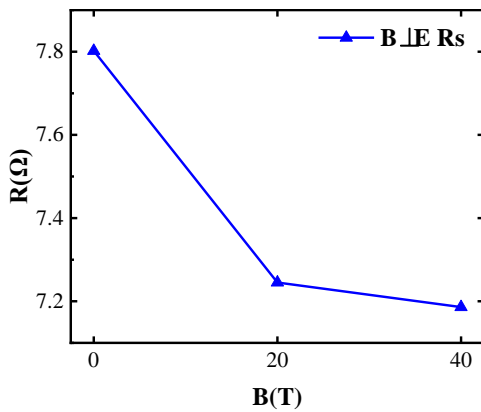


图 4.10 交流阻抗溶液电阻  $R_s$  实验中变化图

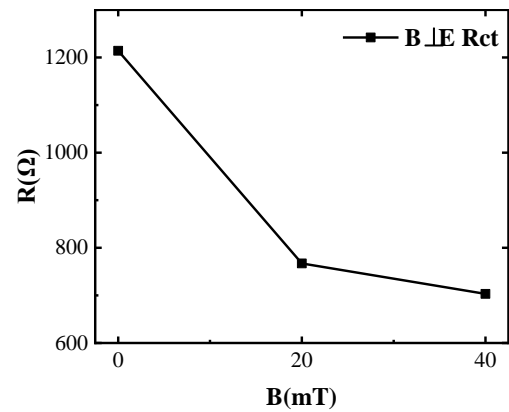


图 4.11 交流阻抗双电层电阻  $R_{ct}$  变化图

如图 4.10 所示，随着磁场强度的增加，洛伦兹力最大时，碳钢试片溶液电阻  $R_s$  则随外磁场强度增强而减小，且图 4.11 中双电层电阻 ( $R_{ct}$ ) 也随着外磁场强度的增强呈现出负相关特性。这说明洛伦兹力通过加速溶液中离子流动导致双电层电阻减小，电荷转移加速，因此碳钢试片的腐蚀速率加速。

## 4.4 本章小结

本章立足于洛伦兹力对海水中碳钢的腐蚀电位变化和电化学阻抗谱的研究，对碳钢电位和碳钢表面周围电解质电位的变化进行了建模与实验对比分析，并分析了洛伦

兹力对碳钢的电化学阻抗的影响。对海水弱碱性环境中，磁场对反应离子运动的影响及电位、电阻变化进行了分析。具体结论如下：

（1）磁场梯度力只存在于梯度磁场中，均匀场下磁场对电化学反应影响的主要作用力是洛伦兹力；

（2）洛伦兹力主要影响溶液中离子的运动，基于磁流体运动方程。当磁场方向垂直于离子运动方向时（ $\mathbf{B} \perp \mathbf{E}$ ），作用力最大；

（3）洛伦兹力加速了电解质载流子  $\text{OH}^-$  在海水中的扩散和对流行为，以增强阴极的氧化还原溶液中离子的运动，从而加速了碳钢在海水中的腐蚀；

（4）洛伦兹力通过加速溶液中的离子流动，导致碳钢的电化学阻抗减小，导致碳钢表面腐蚀产物减少，从而加速了反应的进行，故洛伦兹力对海水中的碳钢腐蚀有加速作用。

## 5 总结与展望

### 5.1 研究工作总结

海水抽水蓄能电站中的金属结构要兼具良好的力学性能和耐腐蚀性。目前，针对海水中的金属，防护方法有电化学阴极保护、防腐涂层保护和防腐溶剂等方法，其中防腐涂层和电化学阴极保护的方法较多，但是腐蚀问题依旧存在。为了抑制碳钢在海水中的腐蚀行为，研究人们提出了许多基于数值模拟和电化学实验的技术解决方案。最近，人们发现，磁场可以影响金属在海水环境中的腐蚀行为。由于磁场不污染海洋环境，有利于海洋资源的绿色开发，本文以海水抽水蓄能电站的碳钢管道为研究目标，探究磁场对碳钢在海水中的腐蚀是否有缓蚀作用。

论文首先通过模拟分析不同的磁场布局方式在碳钢表面的磁通密度分布情况，通过三种不同的布局方式对比来看，在导线中通入电流产生的电磁场在碳钢表面分布不均匀，并且磁场的利用率也不够高；而直接在碳钢表面吸附永磁体的方式将磁场的利用率大大提高，并且碳钢作为一种软铁磁性材料，及其容易被磁化，并且其表面的磁场强度甚至超过永磁体表面的磁场强度。并且根据电化学实验结果发现碳钢的腐蚀在磁场下受到了抑制。其次，为了更好的利用碳钢的软铁磁性，探究磁场对其腐蚀的影响。结合实际永磁体的磁场强度模拟碳钢表面的磁场强度分布规律，并且将此磁场施加在实际的碳钢的电化学实验表面。碳钢的电化学实验有两种，一种是磁场方向与碳钢表面垂直，另一种是磁场方向与碳钢表面平行，通过这样的实验布局方式，分析出磁场确实对碳钢的电化学反应有影响。但是因为反应过程涉及到磁场力对电化学反应离子运动的影响，其中被磁化的碳钢表面存在两种作用力：磁场梯度力和洛伦兹力，磁场梯度力对电化学反应有抑制作用。第三，为了确定洛伦兹力在电化学实验中具体作用机理，利用 Tafel 直线外推法、电化学数值分析和交流阻抗谱分析的方法确定洛伦兹力对溶液中离子运动的加速作用。最后，在确定洛伦兹力和磁场梯度力对碳钢在海水中的电化学反应的作用机理后，可巧妙利用洛伦兹力和磁场梯度力调节碳钢的腐蚀行为，甚至可以抑制其腐蚀。具体总结如下：

1) 第 1 章首先阐述了现在海洋中碳钢的腐蚀面临的严峻问题，并结合现有的防腐方法提出了在磁场表面施加磁场的方法。

2) 第 2 章主要讨论磁场的施加方式，主要有以下三种方式：通电导线平铺在碳钢管道表面、通电线圈缠绕在碳钢管道表面和 NdFeB 永磁体吸附在碳钢表面。其中，永磁体施加磁场的方式，使得碳钢被磁化，并且在碳钢周围漏磁较小，并且可以实现局部重点施加磁场。

3) 第 3 章主要针对磁场对碳钢腐蚀影响的两个主要作用力：磁场梯度力和洛伦



兹力。首先利用 Q235 碳钢的软铁磁性，用仿真分析了永磁体磁化后的碳钢表面的磁通密度分布。通过磁场磁化作用下碳钢试片的开路电位测试实验，发现碳钢作为一种软磁性材料，形状各向异性不仅能影响其磁化行为而且也会影响其腐蚀行为。因此可以利用磁化作用的磁场梯度力可以有效地抑制碳钢的腐蚀行为。

3) 第 4 章分析当不存在磁场梯度力时，洛伦兹力对海水中碳钢电化学反应的影响。本章发现洛伦兹力单独存在时，洛伦兹力通过加速溶液中的离子流动改变了碳钢的电极电位，并且一定程度上降低了阳极表面的锈层电阻，这说明洛伦兹力加速了碳钢的腐蚀，与磁场梯度力的作用效果相反。

总之，本文研究发现当存在磁场梯度力时一般会伴有洛伦兹力，并且磁场梯度力可以将溶液中的顺磁性离子吸附在碳钢表面，增加了阳离子在阳极表面的浓度，从而阻止了碳钢的进一步腐蚀。而在均匀磁场下只有洛伦兹力，磁场梯度力几乎可以忽略。此时，洛伦兹力通过加速溶液中离子的流动，导致碳钢的腐蚀加速，所以洛伦兹力在海水中是促进碳钢腐蚀的。

研究发现在合理的磁场布局下可以抑制碳钢在海水中的腐蚀。在海水中的碳钢表面垂直吸附永磁体将其磁化，这种情况下既可以实现洛伦兹力最小化，又可以通过磁化作用产生的梯度磁场将溶液中的磁性离子吸附在碳钢表面，从而抑制了碳钢的进一步腐蚀。在实际应用中，可以将涂层保护和外加磁场保护的方法相结合，这样不仅阻碍了金属与电解液的接触，一旦涂层破裂腐蚀发生，还通过外加磁场可以延缓腐蚀速度。又因为在管道衔接处衔接表面不平滑更易发生腐蚀，可以将永磁体颗粒或者粉末混合在碳钢衔接处，可以有效的进行局部防腐。

## 5.2 论文的创新点

(1) 提出一种新型海水抽水蓄能电站碳钢元件的防腐方法。方法与传统的防腐方法相比，优点在于其对海洋的环境污染很小，并且可以重点进行局部腐蚀保护。

(2) 根据磁流体力学理论，提出被磁化的碳钢通过中产生的洛伦兹力和磁场梯度力对溶液中磁性离子的运动产生影响，为其它金属的防腐研究提出了新思路。

## 5.3 工作展望

本文就海水抽水蓄能电站的碳钢管道为对象，综合采用理论分析、数值仿真和电化学实验结合的方法，对磁场对海水中抽水蓄能电站碳钢管道腐蚀行为影响进行了深入研究，分析磁场对影响电化学反应的原理，找到一种新的海水中碳钢的防腐方法。

研究发现，磁场主要通过磁场梯度力和洛伦兹力对海水中的碳钢腐蚀反应产生影响，并且两种作用力对其反应产生了两种不同的结果，可以利用这种结果调节碳钢在海水中的腐蚀。当然对于磁场对碳钢腐蚀的影响机理还有很多细节的地方可以探讨，

以下为此课题未来的工作展望：

1)本文提出的磁场梯度力对海水中碳钢电化学反应的影响，可进一步利用数值仿真的方式，深入探讨磁场梯度力对离子流动、溶液电阻和双电层等的影响，深入探讨磁场梯度力对电荷转移的影响。

2)针对洛伦兹力加速溶液中离子流动的结果，可以采用数值模拟离子追踪的方式观察离子流动。

3)因为本文没有涉及到实际运用中磁场对碳钢腐蚀速率的影响大小，下阶段的工作重点为磁场对海水中碳钢腐蚀速率的具体数值的计算分析和磁场的具体布置方式。

4)基于碳钢是软磁性材料，容易被磁化，可以考虑在实际运用中采用新型碳钢材料不易退磁，通过材料自身的磁场去影响其自身的腐蚀性能。

## 参考文献

- [1] 丁国清,李向阳,张波,杨朝晖,黄桂桥,杨海洋,刘凯吉.金属材料在天然海水中的腐蚀电位及其变化规律[J].中国腐蚀与防护学报,2019,39(06):543-549.
- [2] 李科. 海洋冲刷腐蚀及生物污损环境下的锌基复合镀层的改性研究[D].中国科学院大学(中国科学院海洋研究所),2018.
- [3] Kim S J, Okido M, Moon K M. An electrochemical study of cathodic protection of steel used for marine structures[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2003, 20(3):560-565.
- [4] Kim D K, Muralidharan S, Ha T H, et al. Electrochemical studies on the alternating current corrosion of mild steel under cathodic protection condition in marine environments[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(25):5259-5267.
- [5] Qiao G, Guo B, Ou J, et al. Numerical optimization of an impressed current cathodic protection system for reinforced concrete structures[J]. Construction and Building Materials, 2016, 119(30):260-267.
- [6] Yu D, Tian J, Dai J, et al. Corrosion resistance of three-layer superhydrophobic composite coating on carbon steel in seawater[J]. Electrochimica Acta, 2013, 97:409-419.
- [7] Shan L, Wang Y, Zhang Y, et al. Tribocorrosion behaviors of PVD CrN coated stainless steel in seawater[J]. Wear, 2016, 362-363:97-104.
- [8] X. Zhang, Z. H. Wang, Z. H. Zhou, et al. Corrosion behavior of Al-3.0wt%Mg alloy in NaCl solution under magnetic field[J], Rare Metals, 2016,36(8):1-8.
- [9] Tacken R A, Janssen L J J. Applications of magnetoelectrolysis[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25(1):1-5.
- [10] Sueptitz R, Tschulik K, Uhlemann M, et al. Impact of magnetic field gradients on the free corrosion of iron[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(18):5200-5203.
- [11] Sueptitz R, Tschulik K, Uhlemann M, et al. Magnetic field effects on the active dissolution of iron[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(17):5866-5871.
- [12] Sueptitz R, Tschulik K, Uhlemann M, et al. Retarding the corrosion of iron by inhomogeneous magnetic fields[J]. Materials & Corrosion, 2014, 65(8):803-808.
- [13] Steven R. Ragsdale, Kyle M. Grant, Henry S. White. Electrochemically Generated Magnetic Forces. Enhanced Transport of a Paramagnetic Redox Species in Large, Nonuniform Magnetic Fields[J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(51).
- [14] Waskaas, Magne, Kharkats, Yuri I. Magnetoconvection Phenomena: A Mechanism for

Influence of Magnetic Fields on Electrochemical Processes[J]. Journal of Physical Chemistry B 1999, 103(23):4876-4883.

[15]吕战鹏, 黄德伦, 杨武. 磁场作用下铁在盐酸和氯化钠溶液中自腐蚀状态的变化 [J]. 腐蚀与防护, 2002(5):185-189.

[16]Lu Z P, Yang W. In situ monitoring the effects of a magnet-ic field on the open - circuit corrosion states of iron in acidicand neutral solutions [J]. Corrosion Science, 2008, 50( 2) : 510 -522.

[17]吕战鹏, 黄德伦, 杨武等. 含重铬酸根硫酸溶液中磁场对铁自腐蚀状态及极化电阻的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(4):230-236.

[18]Rhen F M F, Hinds G, Coey J M D. Magnetic field effecton the rest potential of zinc [J]. Electrochemistry communi-cations, 2004, 6( 4) : 413 -416.

[19]Lu Z P, Huang D L, Yang W, et al. Effects of an applied magnetic field on the dissolution and passivation of iron in sulphuric acid [J]. Corrosion Science, 2003, 45 ( 10 ) :2 233 -2 249.

[20]Lu Z P, Huang D L, Yang W. Probing into the effects of a magnetic field on the electrode processes of iron in sulphuric acid solutions with dichromate based on the fundamental electrochemistry kinetics [J]. Corrosion Science, 2005, 47( 6) : 1 471 -1 492.

[21]Sueptitz R , Koza J, Uhlemann M, et al. Magnetic field effect on the anodic behaviour of a ferromagnetic electrode in acidic solutions [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54( 8) : 2 229 -2 233.

[22]Sueptitz R , Tschulik K, Uhlemann M, et al. Effect of high gradient magnetic fields on the anodic behaviour and localized corrosion of iron in sulphuric acid solutions [J]. Corrosion Science, 2011, 53( 10) : 3 222 -3 230.

[23]刘建国,李言涛,侯保荣.海洋浪溅区钢铁腐蚀与防护进展[J].腐蚀与防护,2012(10):833-836.

[24]Jeffrey R, Melchers R E. Corrosion of vertical mild steel strips in seawater[J]. Corrosion Science, 2009,51(10):2291-2297.

[25]汪江伟.海洋污损生物环境下钙质层对 Q235 碳钢腐蚀行为影响研究[D].中国海洋大学,2015.

[26]Lanneluc I, Langumier M, Sabot R, et al. On the bacterial communities associated with the corrosion product layer during the early stages of marine corrosion of carbon steel[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, 99(1):55-65.

- [27]何筱姗,吕平,陈凯华,何鑫.深海环境中金属腐蚀防护的研究新进展[J].上海涂料,2014,52(04):40-43.
- [28]李远利,雍歧卫,刘志.管道防腐涂层新发展[J].涂料工业,2007, 37(2):55-57.
- [29]Z. Lu, W. Yang. In situ monitoring the effects of a magnetic field on the open-circuit corrosion states of iron in acidic and neutral solutions[J]. Corrosion Science, 2008, 50(2):0-522.
- [30]G. Hinds, J. Coey, M. E. G. Lyons. Influence of magnetic forces on electrochemical mass transport[J], Electrochemistry Communications, 2001, 3(5):215-218.
- [31]L. M. A. Monzon, J. Coey. Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force. A mini-review[J], Electrochemistry Communications, 2014, 42(5):38-41.
- [32]X. Wang, J. Zhao, Y. Hu, et al. Effects of the Lorentz force and the gradient magnetic force on the anodic dissolution of nickel in  $\text{HNO}_3+\text{NaCl}$  solution[J], Electrochimica Acta, 2014, 117:113-119.
- [33]E.J. Kelly, J. The influence of fluoride ions on the 'passive' dis-solution of Ti in concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution[J], Electrochem. Soc. 1976, 123: C246.
- [34]R. Aogaki, T. Negishi, M. Yamato, E. Ito, I. Mogi, Hysteresis effect of magnetic field on electron transfer processes in electrochemical reaction[J]. Physica B: Condensed Matter. 1994, 201: 611-615.
- [35]O. Devos, O. Aaboubi, J.P. Chopart, A. Olivier, C. Gabrielli, B. Tribollet, Is There a Magnetic Field Effect on Electrochemical Kinetics? [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104 (7) :1544-1548.
- [36]S. Koehler, A. Bund. Investigations on the Kinetics of Electron Transfer Reactions in Magnetic Fields[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(3):1485-1489.
- [37]L. Y. Ang, N. K. Othman, A. Jalar, et al. The effect of magnetic field on copper in various corrosive medium[C], Ukm Fst Postgraduate Colloquium: Universiti Kebangsaan Malaysia, Faculty of Science & Technology Postgraduate Colloquium, American Institute of Physics, 2014.
- [38]S. H. Kim, I. S. Kim, J. H. Kim. Effect of a Magnetic Field on the Flow Assisted Corrosion of Low Alloy Steel in an Alkaline Solution[J], Journal of Nuclear Science and Technology, 2005, 42(6):559-565.
- [39]J. Hu, C. Dong, X. Li, et al. Effects of Applied Magnetic Field on Corrosion of Beryllium Copper in  $\text{NaCl}$  Solution[J], Journal of Materials Science and Technology, 2010, 26(4):0-361.

- [40] T. Weier, K. Eckert, Sascha Mühlenhoff, et al. Confinement of paramagnetic ions under magnetic field influence: Lorentz versus concentration gradient force based explanations[J], *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(10):2479-2483.
- [41] K. Shinohara, K. Hashimoto, R Aogaki. Chemistry Letters[J], Shift of the iron corrosion potential and acceleration of the mass transport of dissolved oxygen by the micro-MHD effect, 2002, 31(7):738-739.
- [42] F. M.F. Rhen, Dámaris Fernandez, G. Hinds and J. M.D. Coey. Influence of a magnetic field on the electrochemical rest[J], *Potential Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153(1): J1-J7.
- [43] X. Yang, K. Eckert, S. Odenbach. Oscillatory Lorentz-force-driven flows during potentiostatic current oscillations in magnetic fields[J], *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(11):1576-1580.
- [44] F.J. Sánchez, B. Mishra, D. L. Olson. Magnetization effect on hydrogen absorption in high-strength steels and its implications[J], *Scripta Materialia*, 2005, 53(12):1443-1448.
- [45] J. E. Jackson, A. N. Lasseigne-Jackson, F. J. Sanchez, et al. [ASME 2006 International Pipeline Conference - Calgary, Alberta, Canada (September 25–29, 2006)] Volume 2: Integrity Management; Poster Session; Student Paper Competition - The Influence of Magnetization on Corrosion in Pipeline Steels[J], 2006, 2006:921-929.
- [46] Z. Lu, D. Huang, W. Yang, et al. Effects of an applied magnetic field on the dissolution and passivation of iron in sulphuric acid[J], *Corrosion Science*, 2003, 45(10):2233-2249.
- [47] L. M. A. Monzon, J. Coey. Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force. A mini-review[J], *Electrochemistry Communications*, 2014, 42(5):38-41.
- [48] J.H. Espina-Hernández, Caleyó F, Venegas V, et al. Pitting corrosion in low carbon steel influenced by remanent magnetization[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(10):0-3107.
- [49] M. Waskaas, Y. I. Kharkats. Effect of magnetic fields on convection in solutions containing paramagnetic ions[J], *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 502(1-2):51-57.
- [50] K. L. Rabah, J. P. Chopart, H. Schloerb, et al. Analysis of the magnetic force effect on paramagnetic species[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 571(1):85-91.
- [51] U. Schadewald, B. Halbedel, M. Ziolkowski, H. Brauer. The manipulation of paramagnetic ions by magnetic field gradient forces[C]. *International Scientific Colloquium*, 2010, 127-132.
- [52] Chikako Udagawa, Aya Maeda, Akio Katsuki, Syou Maki, Shotaro Morimoto and



- Yoshifumi Tanimoto, The Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(18), 4889-4894.
- [53]朱胜杰.Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 纳米晶复合永磁体磁性能及电化学腐蚀性能的研究[D].燕山大学,2019.
- [54]F. Fiorillo, G. Bertotti, C. Appino, M. Pasquale, Soft Magnetic Materials[M]. Dresden, Germany, 1979.
- [55]J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials[M], Cambridge Univ. Press, New York, 2010.
- [56]Y. Zou, J. Wang, Q. Bai, L. L. Zhang, X. Peng, & X. F. Kong, Potential distribution characteristics of mild steel in seawater[J]. Corrosion Science, 57 (2012) 202.
- [57]E. Lenz. Ueber die Bestimmung der Richtung der durch elektrodynamische Vertheilung erregten galvanischen Ströme [J]. Annalen Der Physik, 2006, 107(31):483-494.
- [58]X. Li, M. Zhang, B. Yuan, L. Li, C. Wang, Effects of the magnetic field on the corrosion dissolution of the 304 SS/FeCl<sub>3</sub> system [J]. Electrochimica Acta, 222 (2016) 619.
- [59]Y. Zou, J. Wang, Y. Y. Zheng, Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater [J]. Corrosion Science, 53 (2011) 208.
- [60]Antonio Doménech-Carbó, Fritz Scholz, Michael Brauns, Sian Tiley-Nel, Arturo Oliver, Gustavo Aguilera, Noemí Montoya, María Teresa Doménech-Carbó. Electrochemical dating of archaeological gold based on refined peak current determinations and Tafel analysis[J]. Electrochimica Acta, 2020, 337.
- [61]山海强.水性高效铁锈转化剂的配方开发及性能研究[D].青岛科技大学,2019.
- [62]刘霄.输电线杆塔镀锌钢镀层应力腐蚀破坏研究[D].山东大学,2015.
- [63]李晓丹,翟玉春,邱峰,刘涛.纳米 SiC 颗粒强化 7075 铝合金在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为[J].腐蚀科学与防护技术,2012,24(2):139-143.
- [64]Saremi M, Mahallati E. A study on chloride-induced de-passivation of mild steel in simulated concrete pore solution[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(12): 1915-1921.
- [65]朱会. WC 基硬质合金的耐腐蚀性能研究[D].兰州理工大学,2018.
- [66]Zhenguang Liu, Peng Fu, Jiazhu Zhao, Fang Ji, Youde Zhang, Hiromi Nagaumi, Xiaonan Wang, Yong Zhao, Pinfeng Jia, Wenbin Li. Corrosion and high-temperature tribological behavior of carbon steel claddings by additive manufacturing technology[J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 384.
- [67]S. R. Ragsdale, K. M. Grant, H. S. White, Enhanced transport of a paramagnetic redox species in large, nonuniform magnetic fields[J]. Journal of the American Chemical Society,

1998,120(51): 13 461-13 468.

[68]任佩云,李瑞雪,吴旭.磁场作用下铜材在海洋大气中的腐蚀行为[J].腐蚀与防护,2019,40(06):419-423.

## 附录：攻读工程硕士学位期间发表的部分科研成果

1. Zhang, YJ; Wang, YX; Zhao, SZ; Zhao, YX; Zheng, JS; Sun, XT; Zhang, HJ; Piao, HG; Huang, YL. Effect of Magnetic Field on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in Static Seawater[J]. International Journal of Electrochemical Science.2019,12(14): 11279-11288. (SCI 收录)
2. Shuanzhu Zhao, Yaxin Wang, Yunxiu Zhao, Xiaotong Sun, Huijuan Zhang, Hong-Guang Piao, Yujiao Zhang, Yanliang Huang. The effect of magnetic field pretreatment on the corrosion behavior of carbon steel in static seawater [J]. RSC adv. 2020,10:2060-2066. (SCI 收录)
3. [中国实用新型] 王亚欣, 朴红光等, 基于磁场辅助的海水环境下金属材料防腐装置: 中国, 201920380128.3[P], 2019-3-21. (审定授权)
4. [中国发明] 朴红光, 王亚欣等, 一种基于电磁感应斥力的汽车减速装置: 中国, 201811320183.X[P], 2018-11-7. (实质审查)

## 致 谢

转眼间，已经到了研三这个将要毕业的季节，想想曾经在心中默默立下的目标，有的已经实现，而有的还需要自己继续努力学习，完善自己。这三年在熟悉的校园里经历了色彩缤纷的生活，在此，我想向我的母校、我的老师、我的同学、朋友表达由衷的感谢！

本论文的研究工作是在导师张宇娇教授的耐心指导下完成的。从研一入学，张老师就耐心指导我们学习做项目、汇报，慢慢的积累经验，才能变成现在更加优秀的自己。感谢研究的每一个阶段老师们的指导和关怀。三年的学习，教会了我做事做人的方法，要求我对待事物严谨认真，任何事物只要敢于坚持和钻研，就一定会有所收获。在生活中，课题组的老师们和同学们亲如一家，让我在严格的学习中感受到身边同学的温暖，他们用自己的坚持带动我的努力，感谢大家帮助和善良。在此，诚挚的感谢我的老师和同学们！

此外，本课题的完成也离不开朴红光教授的帮助、关心和支持。感谢朴老师帮我答疑解惑，讲解我不擅长的化学知识，让我从化学领域学习了不一样的思维方式和更多的知识。同时，也感谢朴老师团队的赵云秀师姐、陈澄和王志豪师兄，感谢他们带我学习使用基本的实验仪器，了解安全规范。也感谢赵栓柱、向欧对我课题的指导和帮助，也感谢我的同门和师弟师妹们。

感谢我的父母，从小到大一直给我展示自己的平台，尊重我的选择，让我勇敢前行，不畏艰难。

最后，感谢在百忙之中抽出时间评阅此篇论文的专家教授，谢谢！

指 导 教 师 张宇龙

学 科(系) 主 任 \_\_\_\_\_

院 分 管 领 导 \_\_\_\_\_

## 三峡大学研究生学位论文使用协议书

(一式两份，一份论文作者保管，一份留图书馆存档)

论文《磁场对海水抽水蓄能电站输水管道腐蚀行为的影响》系 电气与新能源 学院 输电线路工程 系 电气工程 专业 王亚欣 在三峡大学攻读博士□/硕士□学位而完成的作品。本学位论文作者愿意遵守三峡大学关于保存、使用学位论文的管理办法及规定。本人同意将学位论文电子版按相关要求提交给三峡大学图书馆进行网上文摘报道服务，并同意三峡大学图书馆在下述时间内以下述形式使用本学位论文：

1、在本论文提交以后，允许读者在图书馆内浏览纸本全文和复印前十六页。

(作者签名): 王亚欣

2、在本论文提交以后，同意在本校园网提供文摘信息浏览服务。

(作者签名): 王亚欣

3、在本论文提交以后，愿意 ☒ 公开/ ☐ 不公开。若选择“公开”，即同意在本校校园网上以及中国科技信息研究所、中国知网签约的授权范围内允许读者浏览并下载全文；若选择“不公开”，即不允许读者浏览并下载全文。

(作者签名): 王亚欣

论文作者 (签名): 王亚欣

三峡大学图书馆:

(公章)

学院: 电气与新能源学院

专业: 电气工程

学号: 20170850721074

日期: 2020 年 6 月 25 日

日期:        年        月        日