

电偶腐蚀数值模型的边界条件优化研究

李双¹, 鲍学伟², 郝安峰², 李河金², 孙文^{1*}, 王立达¹, 刘贵昌¹

(1.大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116024; 2.山东京博石油化工有限公司, 山东滨州 256500)

摘要:提出了一种新颖的极化曲面边界条件设置方式,实现了腐蚀微环境实时变化对腐蚀动态影响的全过程数值模拟。考虑到 AE44 镁合金/Q235 碳钢电偶对阴极为析氢反应,腐蚀环境主要涉及到的因素是溶液 pH 的变化,因此,研究了 pH 对电位-电流极化曲线的影响。通过建立模型系统研究了不同边界条件设置对模拟结果的影响,结果表明,当模型边界条件中考虑溶液 pH 的变化时,模拟结果最接近实验真实值,此模型模拟的精确度最大为 94.10%,高于 Tafel 方程边界的 54.87% 和极化曲线边界的 89.97%。

关键词:数值模拟;电偶腐蚀;极化曲面;边界条件优化;腐蚀产物沉积

中图分类号:TQ150

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)11-0121-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.024

Optimization of boundary conditions for numerical model of galvanic corrosion

LI Shuang¹, BAO Xue-wei², HAO An-feng², LI He-jin², SUN Wen^{1*},
WANG Li-da¹, LIU Gui-chang¹

(1.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2.Shandong Chambroad Petrochemicals Co., Ltd., Binzhou 256500, China)

Abstract:A novel polarized surface boundary condition setting method is proposed to achieve the full process numerical simulation of the impact of real-time corrosion microenvironment changes on corrosion dynamics. Considering the hydrogen evolution reaction between AE44 magnesium alloy/Q235 carbon steel galvanic couple and cathode, the main factor involved in the corrosion environment is the change in solution pH. Therefore, the effect of pH on the potential-current polarization curve is studied. The influence of different boundary condition settings on simulation results is evaluated through establishing a model system. The results indicate that the simulation results approach the actual experimental values when considering the changes of solution pH in the model boundary conditions. The maximum accuracy of this model simulation is 94.10%, which is higher than 54.87% of the Tafel equation boundary and 89.97% of the polarization curve boundary.

Key words: numerical simulation; galvanic corrosion; polarized surface; optimization of boundary conditions; deposition of corrosion products

1763年,英国海军用铁钉固定铜质船板时发生了严重的铜铁之间电偶腐蚀^[1]。当2种不同的金属合金相互电接触并暴露在导电环境(如盐水)中时会发生电偶腐蚀。在电偶中具有较低自由腐蚀电位的材料变得更活跃并优先腐蚀^[2]。电偶腐蚀是一种潜在的、危害极为广泛和严重的腐蚀种类,也是造成工业设备和日常生活用具破坏的一种主要腐蚀类型。因此,学者们对电偶腐蚀行为及防护进行了大量研究,电偶腐蚀行为研究对日常生活及化工生产监测和预防具有巨大意义。

目前,针对双金属偶对电偶腐蚀的常用研究方法主要包括失重法^[3]、形貌观察法^[4]、电化学法^[5-6]以及数值仿真模拟^[7-9]等。其中实验方法主要借助先进仪器进行实时监测,且工作量较大,需要一定的科研成本及时间。而数值仿真模拟运用数学方程对

物理场进行描述,然后通过数值计算方法求解所构建物理场中的偏微分方程。在求解电偶腐蚀过程模型时,要对电极表面的边界条件进行设置,常用的方法包括通过 Tafel 或 Butler-Volmer 方程描述这一关系,或者基于材料的动电位极化数据建立分段线性模型和分段非线性模型^[10]。然而这几种方法都是针对恒定腐蚀环境下的计算方法,随着腐蚀过程的发展,腐蚀环境是实时变化的,如溶液的 pH、溶解氧浓度、金属离子浓度、腐蚀产物沉积等,上述的静态边界条件设置并不能动态反应腐蚀环境变化带来的影响。基于这种现象,笔者通过对 AE44 镁合金/Q235 碳钢体系电偶腐蚀模拟研究,提出了一个新的边界条件设置方式(极化曲面)。探究了 pH 对电位-电流极化曲线的影响和腐蚀发展随时间空间及与环境之间的相互影响。

收稿日期:2023-02-04;修回日期:2023-09-18

基金项目:国家自然科学基金项目(21978036)

作者简介:李双(1997-),女,硕士生,研究方向为电偶腐蚀数值模拟,ls15207178427@163.com;孙文(1988-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为数值模拟、腐蚀专家系统开发,通讯联系人,sunw@dlut.edu.cn。

1 实验部分

1.1 实验材料

AE44 镁合金、Q235 碳钢均为 10 mm×10 mm×5 mm 的正方形薄板, AE44 镁合金/Q235 碳钢偶对为 10 mm×20 mm×5 mm 的矩形薄板。3 种样品采用环氧树脂及其环氧固化剂(工业级, 南通星辰合成材料有限公司生产)安装电偶联。在合金与导线及合金与合金之间获得稳定的电接触, 并用数字万用表进行了确认。封装好的合金样品依次用 800[#] 和 1200[#] 碳化硅砂纸并以水为润滑剂进行抛光。

1.2 实验仪器及方法

在电化学测量中, 将 AE44 镁合金、Q235 碳钢在室温下浸泡在 3.5% NaCl 溶液中, 采用 CS310 电化学工作站(武汉科斯特仪器股份有限公司生产)进行动电位扫描实验, 以饱和甘汞电极为参比电极、铂片为对电极。在浸泡实验中, 将 AE44 镁合金/Q235 碳钢偶对浸泡在 3.5% 的 NaCl 溶液中, 观察记录其表面形貌的变化。

2 模型系统

实验过程中, 在阳极观察到大量气泡产生, AE44 镁合金/Q235 碳钢电偶对在 NaCl 溶液中电偶腐蚀的模型体系如图 1 所示。Song 等^[11] 提出的镁合金的“负差异效应”, 即腐蚀过程中析出的氢气量随着阳极极化而增加, 这会降低正常阴极反应的速度, 这种表现形式被称为负差异效应。在此机制下, 反应过程方程式见式(1)~式(4)。单正 Mg⁺ 离子机制中, 假设阳极部分的反应分两步发生, k 部分的 Mg⁺ 在镁合金表面进行电化学阳极氧化, 形成平衡的 Mg²⁺ 离子。1- k 部分的 Mg⁺ 与离镁合金表面一定距离的 H₂O 发生反应, 产生稳定的 Mg²⁺ 离子和 H₂。2 个阳极部分反应电荷由阴极部分反应平衡。

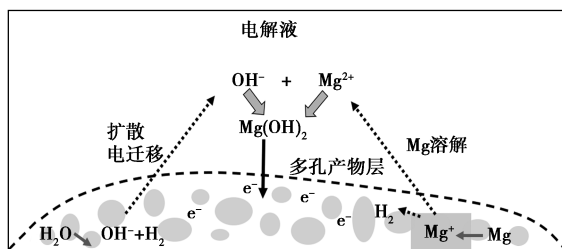
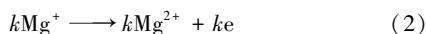
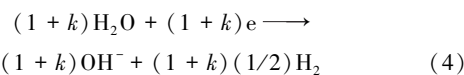
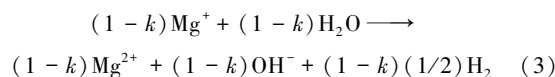


图 1 AE44-MS 电偶对在 NaCl 溶液中电偶腐蚀的模型体系



在建立数学模型之前, 做出以下假设:

- (1) 稀溶液理论是适用的;
- (2) 电化学反应只发生在未被覆盖的电极表面上;
- (3) 阴极强烈析氢致使其表面无腐蚀沉积;
- (4) 腐蚀沉积物的固体框架是绝缘的;
- (5) 假定沉积物是多孔的, 孔隙率恒定;
- (6) 沉积物一旦在金属表面沉淀就不会溶解。

2.1 传质模型

首先建立传质模型来求解相关物质的浓度场。在本研究中, 物质 i 的通量由 Nernst-Planck 方程描述:

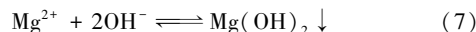
$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i (D_i / RT) F c_i \nabla \varphi \quad (5)$$

其中: Nernst-Planck 方程等式右边的第 1 项和第 2 项分别表示扩散效应和电迁移效应。随后, 各物质的质量守恒可以表示为:

$$[\partial(\varepsilon \cdot c_i)] / (\partial t) = \nabla N_i + R_i \quad (6)$$

其中: R_i 为在电解液中由于化学反应产生/消耗物质 i 的速率; ε 为沉积层的孔隙率, 考虑腐蚀产物沉积时, 取值 0.55, 不考虑腐蚀产物沉积时, 取值 1.0。

此外, 当 Mg²⁺ 和 OH⁻ 的浓度超过溶解度极限时, 不可避免地会形成 Mg(OH)₂ 沉淀:



沉积反应对 Mg²⁺ 和 OH⁻ 的消耗速率的计算式分别为:

$$R_{\text{Mg}^{2+}} = \varepsilon \cdot k \cdot (c_{\text{Mg}^{2+}} c_{\text{OH}^-}^2 - k_{\text{sp}}) \cdot H(S) \quad (8)$$

$$R_{\text{OH}^-} = \varepsilon \cdot 2k \cdot (c_{\text{Mg}^{2+}} c_{\text{OH}^-}^2 - k_{\text{sp}}) \cdot H(S) \quad (9)$$

$$R_{\text{Mg}^+} = c_{\text{Mg}^{2+}} c_{\text{OH}^-} \quad (10)$$

式中: k 为 Mg(OH)₂ 沉淀反应的速率常数; k_{sp} 为 Mg(OH)₂ 的表观溶解度积常数; S 为 Mg(OH)₂ 的过饱和度, 定义为:

$$S = (c_{\text{Mg}^{2+}} c_{\text{OH}^-}^2) / k_{\text{sp}} - 1 \quad (11)$$

$H(S)$ 为阶跃函数, 表示为:

$$H(S) = \begin{cases} 0, S \leq 0 \\ 1, S > 0 \end{cases} \quad (12)$$

对于传质模型边界条件的设置, 在电极界面处, 电化学反应产生或消耗物质。因此, 对于在电极界面处参与电化学反应的物质 i 的质量通量, 存在以下约束方程:

$$-\mathbf{n} \cdot N_i = (v_{i,j} i_j) / (n_j F) \quad (13)$$

其中: \mathbf{n} 为向外法向量; $v_{i,j}$ 为反应 j 中 i 种的化学计

量系数; i_j 为电化学反应 j 贡献的电流密度; n_j 为参与电化学反应 j 的电子数。

在模型的上边界处,物种 i 的浓度等于本体溶液的浓度,其表达式为: $c_i = c_{i,b}$,其中 $c_{i,b}$ 是电解液中各物种 i 的本体溶液浓度。对于其他边界,存在以下约束表达式: $-n \cdot N_i = 0$ 。多孔腐蚀产物中物质的扩散系数 $D_{i,f}$ 的计算式为:

$$D_{i,f} = (\varepsilon/\tau)D_i = \varepsilon^{1.5}D_i \quad (14)$$

式中: D_i 为无膜电解质中的扩散系数; ε 为薄膜孔隙度; τ 为薄膜弯曲度,表示孔隙之间的互联。

2.2 电模型

电化学系统中的电位分布符合局部电中性的假设,这已得到公认^[12]。引入泊松方程:

$$\nabla^2 \varphi = - (F \sum_j z_j c_j) / E_\varepsilon \quad (15)$$

其中: E_ε 为电解质的介电常数。对于电模型的边界条件设置,在阳极界面处,基于 Tafel 方程的边界条件可设置为:

$$-\sigma (\partial \varphi / \partial n) = i_a = i_{0,a} 10^{(\varphi_s - \varphi_1 - E_{rev,a})/b_a} \quad (16)$$

式中: σ 为电解质溶液的电导率; i_a 为阳极界面上发生的电化学反应的电流密度; $i_{0,a}$ 是交换电流密度; b_a 是塔菲尔斜率; φ_s 为腐蚀电位; φ_1 为电解液中的电位; $E_{rev,a}$ 为可逆电位。电导率 σ 的计算式为:

$$\sigma = F^2 \sum_i z_i^2 u_i c_i \quad (17)$$

式中: z_i 、 u_i 和 c_i 分别为物质 i 的电荷数、迁移率和浓度。在阴极界面处,基于 Tafel 方程的边界条件为:

$$-\sigma (\partial \varphi / \partial n) = i_c = i_{0,c} 10^{(\varphi_s - \varphi_1 - E_{rev,c})/b_c} \quad (18)$$

其中: i_c 为阴极界面上发生的电化学反应的电流密度。

类似地,基于极化曲线的阳、阴极边界条件为:

$$-\sigma (\partial \varphi / \partial n) = i_a = f_a(-\varphi_1) \quad (19)$$

$$-\sigma (\partial \varphi / \partial n) = i_c = f_c(-\varphi_1) \quad (20)$$

其中: $f(x)$ 为极化曲线的插值函数。

溶液 pH 定义:

$$\text{pH} = 14 - \log(c_{\text{OH}^-}) \quad (21)$$

基于极化曲面的阳、阴极边界条件为:

$$-\sigma (\partial \varphi / \partial n) = i_a = f_a(-\varphi_1, \text{pH}) \quad (22)$$

$$-\sigma (\partial \varphi / \partial n) = i_c = f_c(-\varphi_1, \text{pH}) \quad (23)$$

2.3 电极表面与腐蚀产物界面演化模型

为了更真实地描述和准确地预测腐蚀演化过程,根据移动界面的新位置及时调整计算几何和网格至关重要。因此引入了任意拉格朗日-欧拉(ALE)方法,以相对较小的网格畸变和较高的分辨率跟踪溶解金属与沉积层的时间依赖性界面。在数值模型中引入拉普拉斯平滑法以保持网格质量,对

于本工作中的瞬态情况,网格位移由以下方程控制:

$$(\partial^2 / \partial X^2) (\partial x / \partial t) + (\partial^2 / \partial Y^2) (\partial x / \partial t) = 0 \quad (24)$$

$$(\partial^2 / \partial X^2) (\partial y / \partial t) + (\partial^2 / \partial Y^2) (\partial y / \partial t) = 0 \quad (25)$$

其中: x 、 y 为空间框架的空间坐标; X 、 Y 为材料框架的参考坐标。

对于界面演化模型边界条件的设置,在阳极界面处,金属的溶解过程决定了界面的演化,从而导致腐蚀形貌的变化。由法拉第定律计算得到阳极表面法向变形速度为:

$$n \cdot V_{\text{dis}} = - (i_a M_{\text{Mg}}) / (n_{\text{Mg}} F \rho_{\text{Mg}}) \quad (26)$$

式中: V_{dis} 为法向变形速度; n_{Mg} 为参与阳极反应的电子数; M_{Mg} 和 ρ_{Mg} 分别为溶解金属的分子质量和密度。

腐蚀产物层界面生长速度为:

$$n \cdot V_{\text{dep}} = - (i_a M_{\text{Mg}}) / (n_{\text{Mg}} F \rho_{\text{Mg}}) + (R_{\text{Mg}(\text{OH})_2} M_{\text{Mg}(\text{OH})_2}) / [(1 - \varepsilon) \rho_{\text{Mg}(\text{OH})_2}] \cdot H(x) \quad (27)$$

其中: V_{dep} 为金属溶解和沉积层生长引起的法向变形速度; $M_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ 和 $\rho_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ 分别为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分子质量和密度。方程右边的第 1 项和第 2 项分别表示阳极溶解和腐蚀产物层生长的速度。

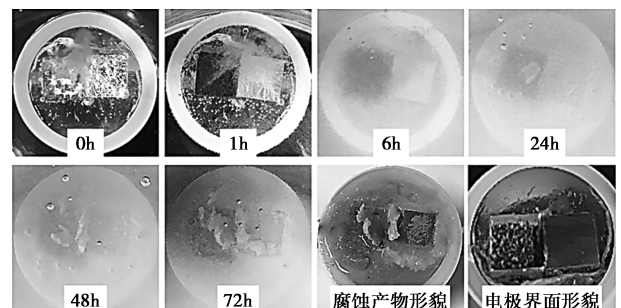
在顶部边界,使用以下表达式: $dx = dy = 0$,在其他边界处,规定的边界位移为: $dx = 0$ 。

3 结果与讨论

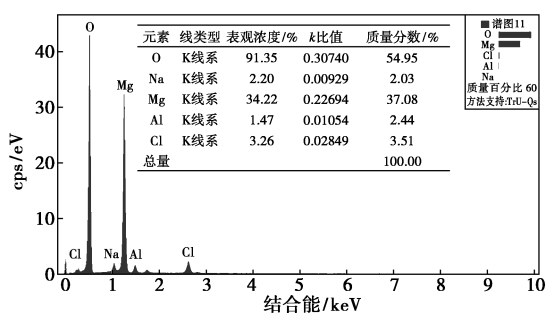
3.1 模型验证

3.1.1 浸泡实验

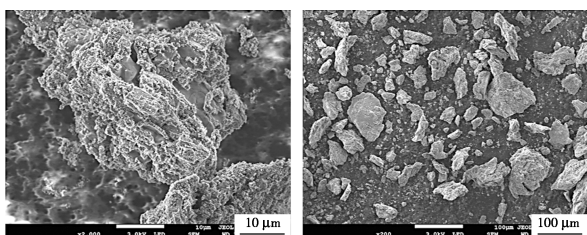
在进行模拟前,首先对 AE44 镁合金/Q235 碳钢电偶对进行 72 h 的浸泡实验,浸泡溶液为质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液,观察记录其表面形貌的变化,结果如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,在电偶腐蚀过程中,电极界面处产生大量气泡;随着腐蚀时间的延长,由于生成的部分腐蚀产物被气泡拖曳进入溶液使其逐渐变浑浊;在腐蚀中后期,阳极镁合金由于氧化反应会腐蚀掉一部分形成凹陷,腐蚀产物覆盖在阳极表面,阴极因较强的鼓泡作用未见腐蚀产物沉积。



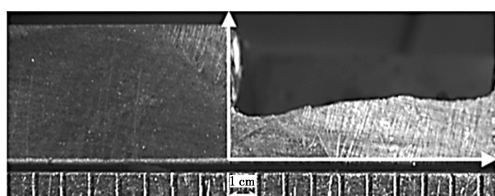
(a) 腐蚀形貌变化



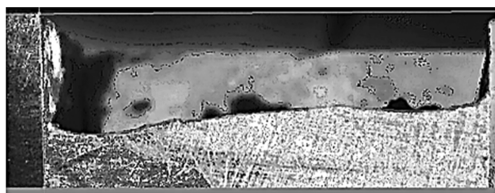
(b) 腐蚀产物 $Mg(OH)_2$ 的 EDS 分析



(c) 腐蚀产物 $Mg(OH)_2$ 的扫描电镜图像



(d) 72 h 后电极表面腐蚀形貌图



(e) 阳极表面腐蚀深度及形貌图

图 2 电极形貌变化及腐蚀产物表征

从图 2(b) 中可以看出,产物只有 Mg、O 等物质,且原子数比接近于 1:2,判断成分是比较纯净的 $Mg(OH)_2$ 。从图 2(c) 中可以看出, $Mg(OH)_2$ 为不规则块状无规则叠放组成的多孔结构,颗粒大小不一,最大超过 100 μm ,最小零点几 μm 。

从图 2(d)、图 2(e) 中可以看出,采用 Getdata 软件对阳极表面腐蚀深度及形貌图进行测量表征,结果阳极区域镁合金的最大腐蚀深度为 3.39 mm。

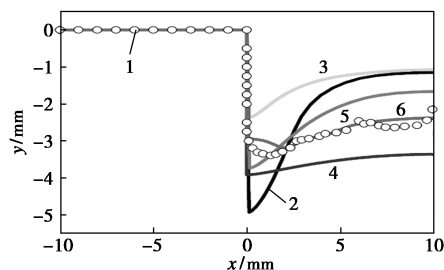
3.1.2 不同边界条件的模拟结果

采用的主要模型设置参数如表 1 所示。

采用不同边界条件模拟得到的电极表面腐蚀损伤分布如图 3 所示。从图 3 中可以看出,对于第 1 种边界计算方法:Tafel 方程(考虑腐蚀产物沉积)的边界条件设置为:阳极采用阳极 Tafel,阴极采用阴极 Tafel 方程,由其模型体系进行计算。模型预测

表 1 模型参数

符号	物理意义	数值	参考文献
$E_{ep,cat}/V$	阴极平衡电位	-0.58	[8]
$i_{0,cat}/(A \cdot m^{-2})$	阴极交换电流密度	0.001	[8]
A_{cat}/V	阴极 Tafel 斜率	-0.16	[8]
$E_{ep,an}/V$	阳极平衡电位	-1.55	[8]
$i_{0,an}/(A \cdot m^{-2})$	阳极交换电流密度	0.1	[8]
A_{an}/V	阳极 Tafel 斜率	0.05	[8]
$i_{lim,an}/(A \cdot m^{-2})$	阳极极限电流密度	100	[8]
$\sigma/(S \cdot m^{-1})$	电解质电导率	3	[8]
$\rho_{Mg}/(kg \cdot m^{-3})$	镁密度	1820	[8]
$M_{Mg}/(kg \cdot mol^{-1})$	镁的相对分子质量	0.025	[8]
$D_{Mg}/(m^2 \cdot s^{-1})$	镁离子扩散系数	7.05E-10	[8]
$D_{OH}/(m^2 \cdot s^{-1})$	氢氧根离子扩散系数	5.27E-9	[8]
$c_{OH}^0/(mol \cdot m^{-3})$	氢氧根离子的初始浓度	1E-4	[8]
$c_{Mg}^0/(mol \cdot m^{-3})$	镁离子的初始浓度	0	[8]
$k_{sp}/(mol^3 \cdot m^{-9})$	氢氧化镁溶度积常数	0.0056	[8]
$k/[m^7/(s \cdot mol^2)^{-1}]$	氢氧化镁沉淀反应速率常数	3.7E-7	[8]
$M_{Mg(OH)_2}/(kg \cdot mol^{-1})$	氢氧化镁的相对分子质量	0.058	[8]



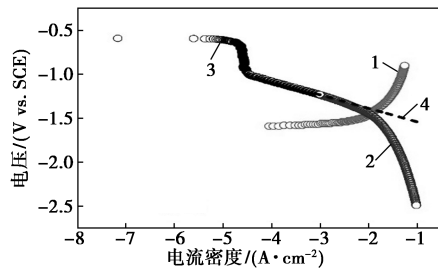
1—实验数据;2—Tafel 方程;3—传统外推;
4—极化曲线(不考虑);5—极化曲线(考虑);6—极化曲线

图 3 不同边界条件下模拟得到的阳极腐蚀损伤分布

电偶对阳极即 AE44 镁合金最大腐蚀深度为 4.92 mm;对比浸泡实验测得的真实值,由此边界条件计算的精确度为 54.87%。

第 2 种边界条件计算方法为传统极化曲线外推(考虑腐蚀产物沉积),其边界条件设置是基于材料的动电位极化数据建立的分段非线性模型。实验测得的 AE44 镁合金和 Q235 碳钢的动电位极化曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,模拟预测得到的阳极最大腐蚀深度为 2.37 mm,精确度为 69.91%。

第 3 种边界条件计算方法为极化曲线实际相交

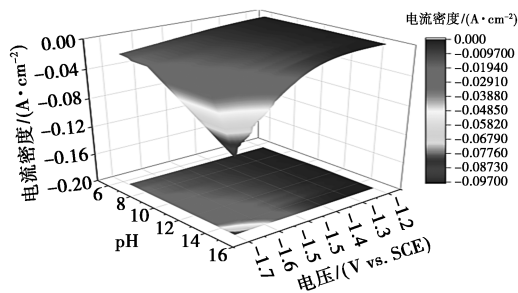


1、3、4—传统极化曲线外推(考虑);
1、2—极化曲线实际相交(不考虑)

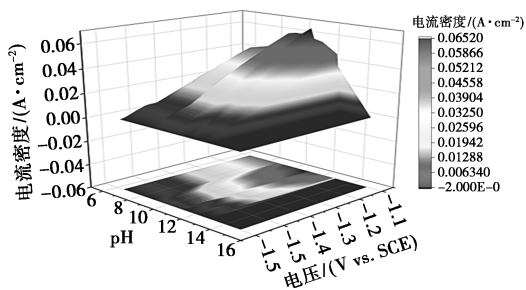
图 4 AE44 镁合金和 Q235 碳钢在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

(不考虑腐蚀产物沉积),由实验测得的镁合金和碳钢的动电位极化曲线可直接得到电偶腐蚀电位及电流等信息,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,由此边界条件模型预测得到阳极的最大腐蚀深度为 3.91 mm,精确度为 84.66%。而极化曲线实际相交(考虑腐蚀产物沉积)这种边界条件预测得到的阳极最大腐蚀深度为 3.73 mm,精确度为 89.97%。

第 4 种边界条件计算方法为极化曲面,在采集腐蚀电位-电流信息时考虑了环境 pH 变化的影响,如图 5 所示。从图 5 中可以看出,以此作为模型边界条件时,预测得到的阳极最大腐蚀深度为 3.19 mm,精确度为 94.10%。



(a) Q235 碳钢



(b) AE44 镁合金

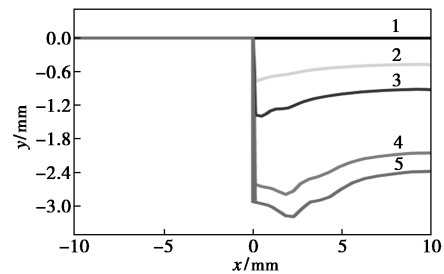
图 5 Q235 碳钢、AE44 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲面

将几种方法模拟得到的腐蚀深度及腐蚀形貌与浸泡实验的数据进行对比分析,考虑环境 pH 变化

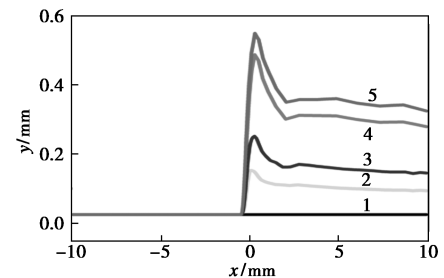
的极化曲面的边界方法模拟得到的结果无论在腐蚀深度尺寸还是腐蚀形貌方面都更贴合实验真实测量结果。因此,对于此模型体系,考虑腐蚀环境变化的极化曲面的边界条件与实验吻合。

3.2 腐蚀产物的生长动力学和腐蚀形貌

通过比较分析得到了最佳的边界条件,即考虑腐蚀环境 pH 变化的极化曲面方法,下面对其模拟得到的结果进行腐蚀分析,为了直观地反映电偶腐蚀的生长动态,腐蚀界面和腐蚀产物界面的演化如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着浸泡时间的延长,腐蚀深度明显增加,且靠近交界处的阳极表面随着时间的延长比其余阳极区域扩展快;腐蚀产物沉积在阳极表面且靠近交界处的沉积量最多。



(a) 电极界面随时间的演化图



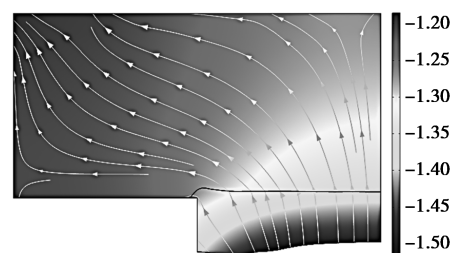
(b) 腐蚀产物界面随时间的演化图

1—0 h; 2—12 h; 3—24 h; 4—48 h; 5—72 h

图 6 电极界面与腐蚀产物界面随时间的演化

3.3 腐蚀产物层对电环境的影响

整个体系中及沿电极表面的电位分布如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出,72 h 后,阴极区域的电位从 -1.36 V vs.SCE 变化到阳极区域的 -1.54 V vs. SCE,可以明显观察到不均匀的电位分布。箭头表



(a) 整个体系中的电位分布

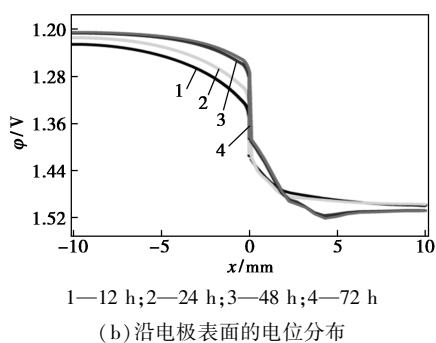
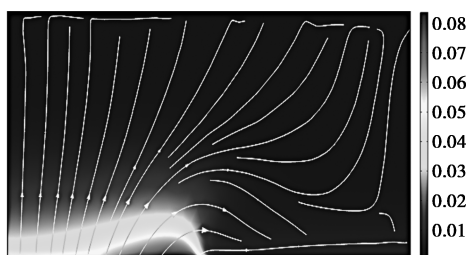


图 7 整个体系中及沿电极表面的电位分布

示从低电位区域(阳极)到高电位区域(阴极)的电场感应。在交界处附近,电势变化迅速,导致电势梯度较大,如图 7(b)所示。沿电极表面的过电位直接控制界面电流密度和界面演化速度,结合图 4 极化曲面图可知,由于电极电流密度在金属接触点最高,而远离接触点的电流密度相对较小,因此在连接处金属腐蚀速率最高,形成明显的凹陷。

3.4 化学环境变化对物质分布的影响

腐蚀产物层可以延缓所涉及离子的质量运输,并抑制产生大量离子的电化学反应。因此,化学环境发生了显著的变化。 OH^- 在整个体系中的浓度分布及其沿电极表面的时间演化如图 8 所示。从图 8(a)中可以看出,由于阴极表面的还原反应产生了 OH^- ,在阴极区域附近出现了较高的 OH^- 浓度。从图 8(b)中可以看出,在相同时间下,远离耦接界面的 OH^- 浓度没有太大变化。而靠近耦接处在扩散和电迁移的作用下 OH^- 的浓度逐渐增加;此外,随



(a) OH^- 在整个体系中的浓度分布

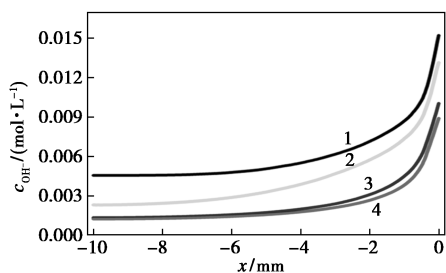
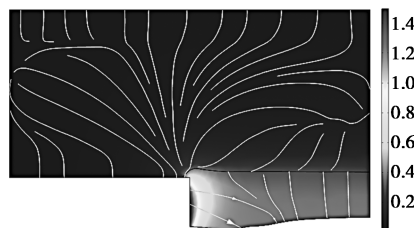


图 8 OH^- 浓度的变化及其沿电极表面的时间演化

着时间的增加,腐蚀产物不断沉积在阳极表面,且在阴阳极耦接处的沉积量最大,这将对 OH^- 向阳极的扩散起到一定的阻挡作用。因此,在靠近阴阳极耦接处的 OH^- 浓度随着时间的推移呈现逐渐降低的趋势。

一价镁离子浓度分布及随时间的变化如图 9 所示。从图 9(a)中可以看出,由于阳极表面的氧化反应产生了 Mg^+ ,在阳极区域附近出现了较高的 Mg^+ 浓度。从图 9(b)中可以看出, Mg^+ 的浓度沿电极表面呈现出先降低后逐渐稳定的趋势。由于腐蚀产物层的抑制作用导致靠近接触点的 Mg^+ 的浓度降低,而远离接触点的阳极区域沉积层的厚度相对较小,沉积层对 Mg^+ 离子输运没有明显的阻碍作用,因此 Mg^+ 的浓度呈现出先降低后逐渐稳定的趋势。而随着时间的延长,由于沉积层厚度增加对 Mg^+ 向外扩散迁移的抑制作用愈加明显,且靠近阴阳极交界处阳极凹陷对 Mg^+ 离子输运存在阻挡作用,导致靠近接触点的 Mg^+ 浓度随时间的增加而增大。



(a) Mg^+ 在整个体系中的浓度分布

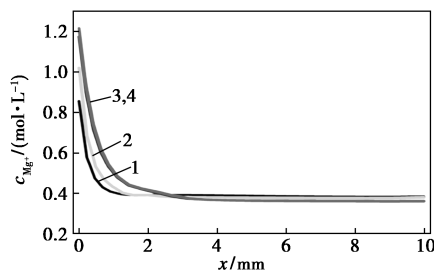
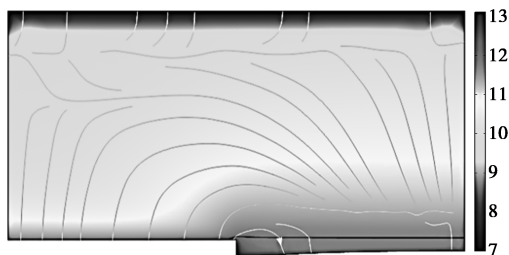


图 9 Mg^+ 浓度的变化及其沿电极表面的时间演化

不同时间体系 pH 的分布如图 10 所示。



(a) 12 h

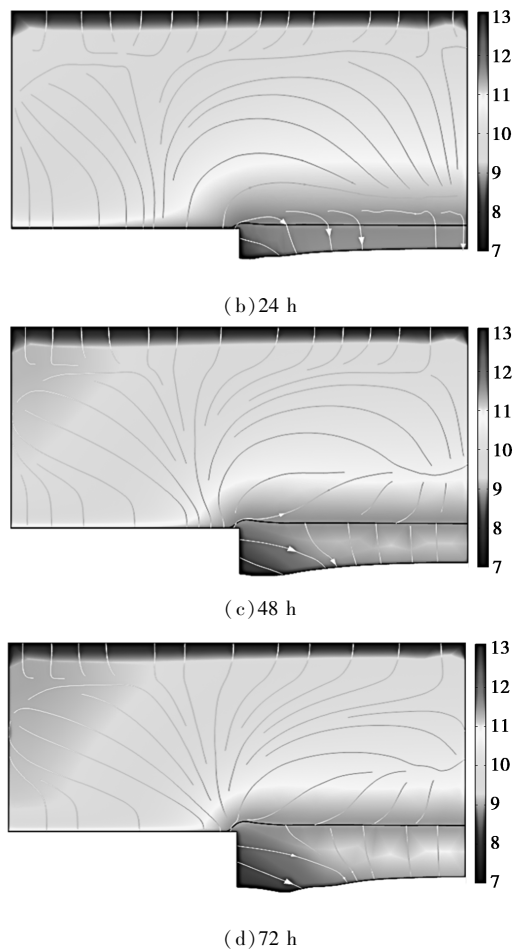


图 10 不同时间体系 pH 分布

由图 10 中可以看出,随着时间的推移,阴极碱性逐渐增加,且在阴阳极交界的凹陷处达到了最大值,而由图 9 可知, Mg^+ 浓度在阴阳极交界的凹陷处也达到了最大值,因此腐蚀产物 $Mg(OH)_2$ 在此处生成量最多。

4 结论

对 AE44 镁合金/Q235 碳钢电偶腐蚀的多物理耦合模型边界条件进行了优化研究,通过相应的实验数据验证了该模型的可靠性。在此基础上,可以得出以下主要结论:

(1) 探究了不同边界条件下(Tafel 理论方程、传统外推极化曲线法、实际相交极化曲线法、考虑环境 pH 变化的极化曲面法)模型预测的腐蚀结果与浸泡实验测量结果的误差,由此得出采用极化曲面法模型预测的准确度最高,达到 94.10%。

(2) 腐蚀进程的发展会受到周围环境变化的影响,在阴阳极交界处 OH^- 、 Mg^+ 的浓度都达到最大值,因此腐蚀产物 $Mg(OH)_2$ 在此处的沉积也对应达到最大值。

(3) 由不同时间体系 pH 分布可知,随着时间的推移, OH^- 逐渐向阳极扩散和电迁移,阴阳极交界区域碱性越来越高。耦接处阳极表面的 pH 达到 13 时镁合金由于强碱钝化作用不会继续腐蚀;而远离耦接处的 pH 在 9~11 时,由 AE44 镁合金的极化曲面图可知,此时电极电流密度最高,相应导致镁合金腐蚀速率最高,从而腐蚀形貌呈现出凹陷的形状。

(4) 腐蚀电化学反应及腐蚀产物沉积显著改变了电极/溶液界面的局部环境,导致金属腐蚀行为发生了显著的改变,在腐蚀模拟过程中必须考虑腐蚀次生过程。

参考文献

- [1] 张志毓.电偶腐蚀与防护的研究进展[J].全面腐蚀控制,2018,32(12):51-56,122.
- [2] Deshpande, Kiran B. Validated numerical modelling of galvanic corrosion for couples: Magnesium alloy (AE44)-mild steel and AE44-aluminium alloy (AA6063) in brine solution [J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3514-522.
- [3] 艾俊哲,梅平,郭兴蓬.用失重法研究二氧化碳环境中的电偶腐蚀[J].材料保护,2008,(2):60-62.
- [4] 吴志勇,李雪源,赵黎宁,等.钛合金与铝合金及铝合金转化膜的电偶腐蚀研究[C].第九届全国转化膜及表面精饰学术年会论文集.合肥,2012.
- [5] Fajardo S, Frankel G S. Gravimetric method for hydrogen evolution measurements on dissolving magnesium [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(14): C693-701.
- [6] Liu Wenjuan, Cao Fahe, Xia Yan, et al. Localized corrosion of magnesium alloys in NaCl solutions explored by scanning electrochemical microscopy in feedback mode [J]. Electrochimical Acta, 2014, 132: 377-388.
- [7] Trinh D, Philippe D D, Ushula M T, et al. Influence of edge effects on local corrosion rate of magnesium alloy/mild steel galvanic couple [J]. Analytical Chemistry (Washington), 2012, 84(22): 9899-9906.
- [8] Sun Wen, Liu Guichang, Wang Lida, et al. An arbitrary lagrangian-eulerian model for studying the influences of corrosion product deposition on bimetallic corrosion [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(3): 829-840.
- [9] Wang Kai, Li Chenpei, Li Yanhui, et al. Multi-physics analysis of the galvanic corrosion of Mg-steel couple under the influence of time-dependent anisotropic deposition film [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9: 866-882.
- [10] Yin L, Li W, Wang Y, et al. Numerical simulation of micro-galvanic corrosion of Al alloys: Effect of density of $Al(OH)_3$ precipitate [J]. Electrochim Acta, 2019, 324: 134847.
- [11] Song G L. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys [J]. Adv Eng Mater, 2005, 7: 563-586.
- [12] Kennell G F, Heppner K L, Evitts R W, et al. A critical crevice solution and IR drop crevice corrosion model [J]. Corrosion Science, 2008, 50: 1716-1725. ■