

[研究·设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2019.02.008

# 施加电位对镍缝隙腐蚀过程中损伤演变的模拟

宋宏林, 苏文献

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

**摘要:**为了预测 Ni200 在 24 ℃、0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的缝隙腐蚀行为,开发了镍金属缝隙腐蚀的二维模型。在镍金属电极表面施加电位,设定了模型条件、电位边界条件和控制方程;采用 COMSOL 软件模拟电位降控制的镍金属缝隙腐蚀,模拟了施加电位对不同缝隙间距的影响以及缝隙腐蚀过程的镍电极损伤演变,界面电位和局部腐蚀电流密度的分布,并将模拟结果与已发表的实验结果对比。结果表明:该模型结果与文献实验值吻合,可为金属的点蚀、缝隙腐蚀缝口堆积物引起的变形等问题提供参考,对金属的腐蚀防护有一定的参考意义。

**关键词:**缝隙腐蚀;镍;损伤演变;腐蚀防护;COMSOL 软件

中图分类号: TG172.2 文献标志码: A 文章编号: 1005-2895(2019)02-0038-07

## Simulation of Damage Evolution in Process of Corrosion of Nickel by Applying Potential

SONG Honglin, SU Wenxian

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** In order to predict the gap corrosion behavior of Ni200 in 24 ℃, 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, a two-dimensional model of nickel metal crevice corrosion was developed. The potential is applied to the surface of the nickel metal electrode, the model conditions, potential boundary conditions and control equations were set. The nickel metal crevice corrosion controlled by the potential drop control was simulated by COMSOL software, and the influence of the applied potential on the gap spacing and the crevice corrosion process were simulated. Nickel electrode damage evolution, interface potential and local corrosion current density distribution were compared with published experimental results. The results of this model showed consistency with the published experimental values, which can provide references for pitting corrosion of metal and deformation caused by crevice corrosion joint deposits, and have certain guiding significance for metal corrosion protection.

**Keywords:** crevice corrosion; nickel; damage evolution; corrosion protection; COMSOL software

缝隙腐蚀是一种局部腐蚀形式,几乎所有的金属特别是钝性金属如不锈钢类、合金类等均会发生缝隙腐蚀。镍金属是不锈钢的主要成分,具有耐热和耐腐蚀的特性,其在特殊钢、抗腐蚀合金以及电镀、电池等领域有着广泛的使用。因此,研究镍金属缝隙腐蚀具有十分重要的意义<sup>[1-3]</sup>。镍金属缝隙腐蚀是自催化形成闭塞电池的结果,通常分成孕育期、开始期和增殖期<sup>[4]</sup>。在缝隙腐蚀孕育期内氧气逐渐被消耗完,阴极反应移到缝隙外,此时缝隙内阳极区和缝外阴极区中间会形成电流通道,当此通道中的电解液电阻为  $R$ ,如

有电流  $I$  流经此电解液中会产生一个  $IR$  的电压降<sup>[5-8]</sup>。这个电压降导致缝隙内、外产生电位差,此电位差便是诱发缝隙腐蚀<sup>[9-11]</sup>发生的源动力。

到目前为止,微电极技术、电化学测量技术等实验技术均被应用于研究镍缝隙腐蚀的闭塞区间,但从工程应用角度来看,这些技术皆不能预测腐蚀损伤。对此,课题组开发了镍金属缝隙二维模型并对此闭塞段的腐蚀行为做了详细的研究。利用仿真软件模拟了施加电位对镍缝隙腐蚀过程的损伤行为,预测了腐蚀损伤的位置,镍电极表面腐蚀变形,界面电位的分布及腐

收稿日期:2018-09-25;修回日期:2018-12-10

第一作者简介:宋宏林(1990),男,安徽宿州人,硕士研究生,主要从事腐蚀与防护研究。E-mail: 1935656851@qq.com

蚀电流密度的分布,并将模拟结果与实验值进行比较,为电压降  $IR$  控制的局部腐蚀行为的研究提供参考。

## 1 有限元模型

### 1.1 几何模型

模型来源于 Abdulsalam 等<sup>[12]353</sup> 的实验装置研究。实验模型采用开孔的环氧树脂与镍金属垂直接触,镍金属一面处于狭长的通道中,使通道内形成闭塞区间。图 1 给出了这次模拟的二维侧视图模型。

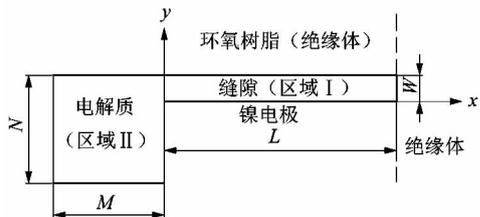


图 1 缝隙模型二维简化图

Figure 1 Two-dimensional simplified diagram of gap model

### 1.2 模型条件

一般情况下,认为缝隙深度  $L$  远远大于缝隙间距  $W$ 。电解质采用  $\text{pH} = 0.3$  的  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液,其电导率为  $0.184 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Ni200 在  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的极化曲线如图 2 所示。

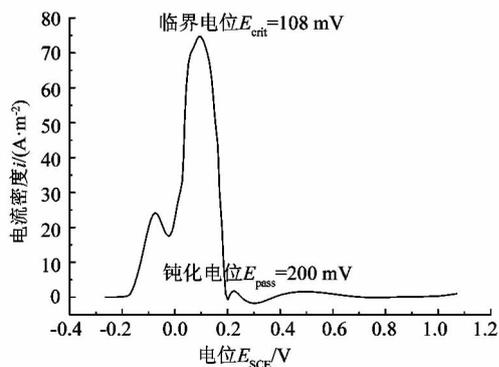


图 2 Ni200 在  $\text{pH} = 0.3$  的  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的极化曲线

Figure 2 Polarization curve of Ni200 in  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  solution at  $\text{pH} = 0.3$

与电解质溶液接触的镍金属表面作为阳极,忽略对流质及电解质溶液的扩散,仅考虑电迁移传质,电流由离子的电迁移产生。镍金属表面活态与钝态发生转变时的电位降幅度  $V = IR$ ,其中  $I$  等于  $i_{\text{crit}}$  乘以缝隙的表面积, $i_{\text{crit}}$  是活态与钝态发生转变时的临界电流密度, $R$  为溶液介质电阻。 $R$  的公式为

$$R = \frac{\rho x}{A} \quad (1)$$

式中: $\rho$  是缝隙内的溶液电阻率, $x$  是缝隙深度, $A$  是缝隙开口形成的横截面积(间隙宽度  $\times$  长度)。

### 1.3 电位边界条件

二维模型的电位边界条件包括绝缘电位边界、电解质溶液电位边界和变形电位边界。模型区域 I 的电位边界条件如图 3 所示,区域 II 的边界条件如图 4 所示。

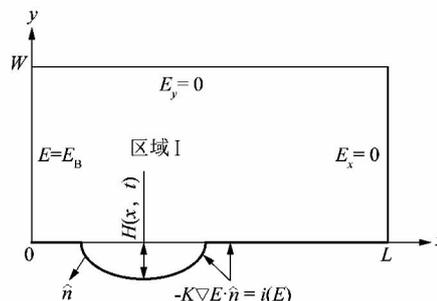


图 3 区域 I 中电位边界条件示意图

Figure 3 Schematic diagram of potential boundary conditions in region I

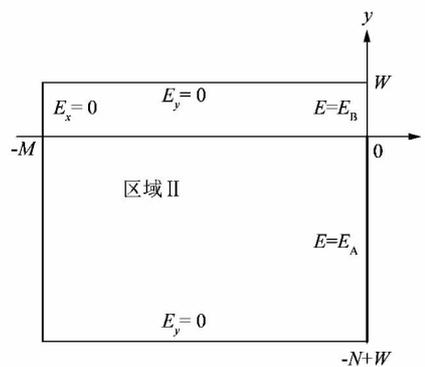


图 4 区域 II 中电位边界条件示意图

Figure 4 Schematic diagram of potential boundary conditions in region II

由图 3 可知,在区域 I 上方与右方都是绝缘体,故而边界条件为:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 0, x = L; \quad (2)$$

$$\frac{\partial E}{\partial y} = 0, y = W. \quad (3)$$

缝隙口电解质溶液的电位边界条件:

$$E = E_B, x = 0. \quad (4)$$

式中  $E_B$  是缝隙口内未知电位。

镍金属界面上的腐蚀损伤值  $y = H(x, t)$  是由于镍

溶解的结果,其变形电位边界条件由欧姆定律确定:

$$\frac{\partial E}{\partial x} \left[ (W + H)K \frac{\partial E}{\partial x} \right] = i(E). \quad (5)$$

式中:  $K$  为电导率,  $i(E)$  是从极化曲线获得的电流密度。

在二维模型中,电解质溶液与镍金属表面接触的边界  $x = M$  和  $y = N - W$  远远大于缝隙间距  $W$ ,故而在电解质溶液远场中保持绝缘条件:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 0, x = -M; \quad (6)$$

$$\frac{\partial E}{\partial y} = 0, y = -N + W, y = W. \quad (7)$$

沿着边界  $x = 0$  处,定义了电解质溶液电位边界

$$\left. \begin{aligned} i(E) &= 1.177\,495 \tanh(0.1E + 12) + 1.177\,505, E \leq -0.072; \\ i(E) &= 1.956\,848 + 0.022\,12x + 0.000\,845x^2 + 0.000\,006x^3, -0.072 < E \leq -0.016; \\ i(E) &= 2.046\,685 + 0.030\,218x + 0.000\,804x^2 - 0.000\,006x^3, -0.016 < E \leq 0.108; \\ i(E) &= -3.675\,89 \tanh(0.08x - 12.8) + 3.675\,900, 0.108 < E. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

一旦  $E$  被确定,利用法拉第电解定律将金属溶解速率与电流密度  $i(E)$  相关联,以定义腐蚀损伤函数  $H(x, t)$ 。腐蚀损伤方程<sup>[13]</sup>为

$$\frac{\partial H}{\partial t} \left[ 1 + \left( \frac{\partial H}{\partial t} \right)^2 \right]^{-1/2} = \frac{i(E)M_{Ni}}{2F\rho_{Ni}}. \quad (15)$$

式中:  $t$  为时间,  $M_{Ni}$  为镍的分子量,  $F$  为法拉第常数,  $\rho_{Ni}$  为镍的密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀开始前缝隙间距与施加电位的影响

笔者模拟研究了镍表面损伤之前不同缝隙间距对缝隙腐蚀的影响,同时也模拟了施加不同电位后对缝隙腐蚀的影响。施加不同电位时不同缝隙间距下界面电位分布如图5所示。

图5中缝隙始端在  $x = 0$  mm 处,缝隙深度  $L = 10$  mm。同时图中标出活态向钝态转化时临界电位  $E_{crit} = 108$  mV,其在缝隙深度上对应位置是临界腐蚀点  $x_{crit}$ 。钝化电位  $E_{pass} = 200$  mV,其在缝隙深度上对应位置是钝化电位点  $x_{pass}$ 。从图5可知,随着缝隙间距的增加,  $x_{crit}$  的位置移动到缝隙深处,即临界腐蚀点出现在缝隙深处。同时图中也反映了施加不同电位时  $x_{crit}$  与缝隙间距  $W$  之间的关系。比较图5(a),5(b)可知,随着施加电位的增加,在相同的缝隙间距条件下更高的电位导致了更大的  $x_{crit}$  值也即施加更高电位,使得临界腐蚀点出现在缝隙更深处。缝隙间距为 0.3 mm 时,电位及电流密度随缝隙深度变化曲线如图6所示。

图6中参数值如表1所示。

条件:

$$E(0, y) = E_B, y \geq 0. \quad (8)$$

沿着边界  $x = 0$  处,定义了变形电位边界条件:

$$E(0, y) = E_A, y < 0. \quad (9)$$

式中  $E_A$  是暴露在电解质溶液中镍金属表面的电位,且镍金属表面的电位就是施加电位。

### 1.4 损伤方程

系统中的电位  $E$  由拉普拉斯方程控制:

$$\nabla^2 E = 0. \quad (10)$$

极化曲线中电流密度  $i(E)$  与系统中的电位  $E$  的关系式如下:

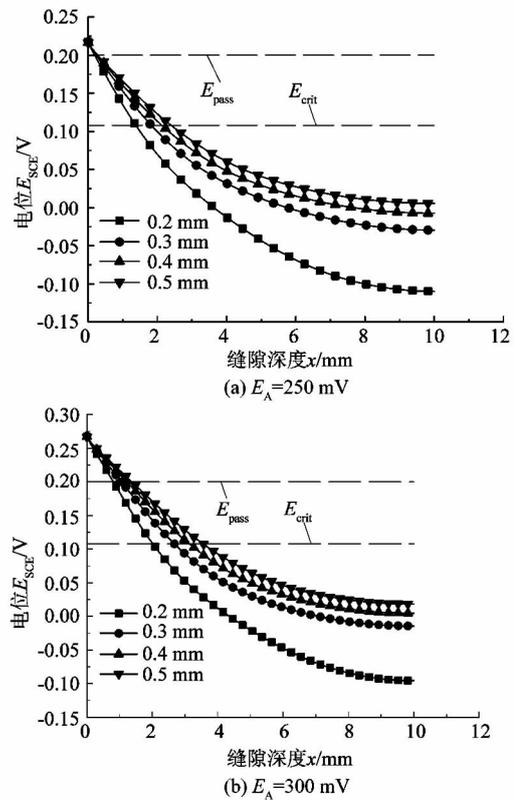


图5 初始时刻不同缝隙间距下界面电位分布

Figure 5 Potential profiles plotted with varying gap spacing at initial time

图6(a)中,  $t = 0$  h 时,  $x_{crit}$  位置约在缝隙深度 2.3 mm 处;图6(b)中,  $x_{crit}$  位置约在缝隙深度 3.0 mm 处,与实验结果相吻合<sup>[12]361</sup>。

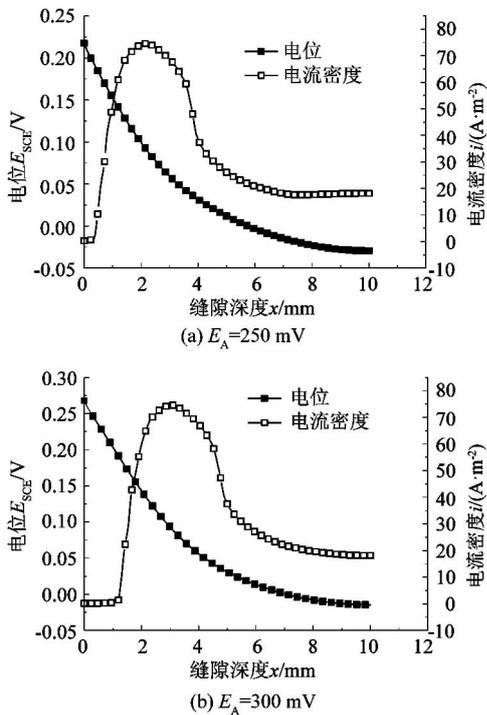


图6 初始时刻  $W=0.3$  mm 时的电位及电流密度分布

Figure 6 Potential and current density plotted with gap width  $W=0.3$  mm at initial time

表1 基本参数值

Table 1 Basic parameter values

$W/\text{mm}$	$E_A/\text{V}$	$L/\text{mm}$	$M/\text{mm}$	$N/\text{mm}$
0.3	0.25	10	2	2

### 2.2 缝隙内界面电位随时间分布情况

由图7可知,缝隙始端  $x=0$  mm 处电位变化快,电位梯度较缝隙深处大。缝隙越深电位变化趋势趋于平缓,这个结果和实验测试数据相吻合<sup>[12]358</sup>。随着时间的增加,  $E_{\text{pass}}$  移向缝隙始端  $x=0$  mm 处,同时  $E_{\text{crit}}$  从缝隙始端向缝隙深处移动。由于在  $x_{\text{crit}}$  位置处发生缝隙腐蚀,间隙变大,因此缝隙开口处和该部位之间的阻力减小。通过将公式(1)中的  $R$  代入欧姆定律,可以知道  $E_{\text{crit}}$  向缝隙深处移动。

由图8可知,实验数据<sup>[12]359</sup>与模拟数据有一定的偏差,但总体下降趋势是一致的。施加电位为 250 mV, 50 h 的实验电位分布数据与模拟相吻合。施加电位为 300 mV, 30 h 的实验电位分布趋势比模拟电位分布趋势下降得更快。

### 2.3 缝隙内局部腐蚀电流密度随时间分布情况

图9中显示了不同时间段电极表面腐蚀电流密

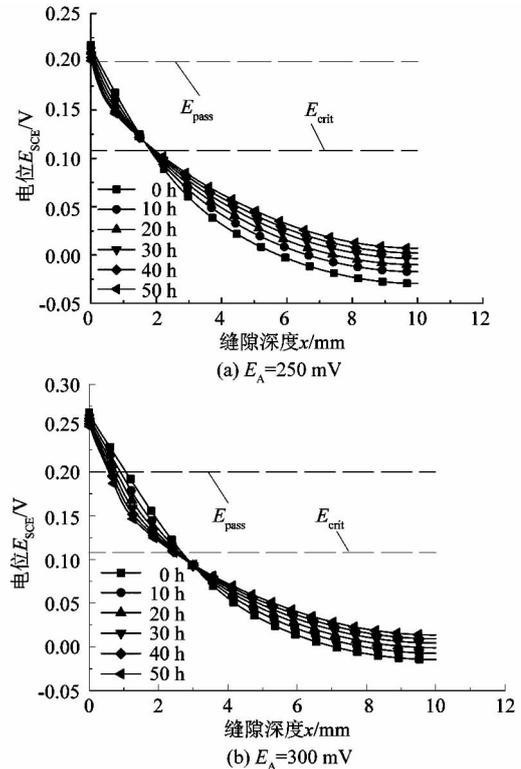


图7  $W=0.3$  mm 时, 0~50 h 内电位分布图

Figure 7 Potential distribution map within 0~50 h at  $W=0.3$  mm

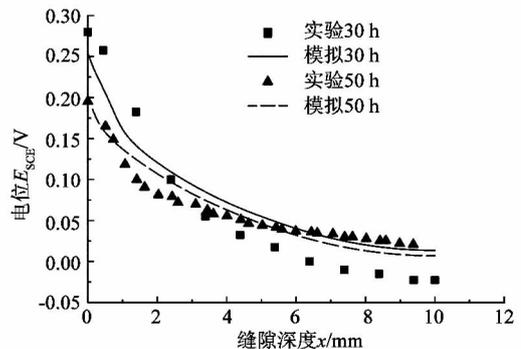


图8 缝隙内的实验电位分布与模拟电位分布比较

Figure 8 Comparison of experimental potential distribution and simulated potential distribution in gap 度。图9(a)中在  $x=2.3$  mm 附近发现最大值;图9(b)在  $x=3.0$  mm 附近发现最大值。随着时间的增加,电流尖峰变宽。由于缝隙变宽引起的欧姆电阻降低,以及由于电极曲率改变引起的接触表面积增加导致了腐蚀电流密度分布的变化。

由图10可知实验数据<sup>[14]</sup>与模拟数据基本吻合。实验数据中局部腐蚀电流密度最大值与模拟数据相当,其电流峰值发生在缝隙深度为 2.1 mm 处,模拟的电流峰值发生在缝隙深度为 2.3 mm 处。

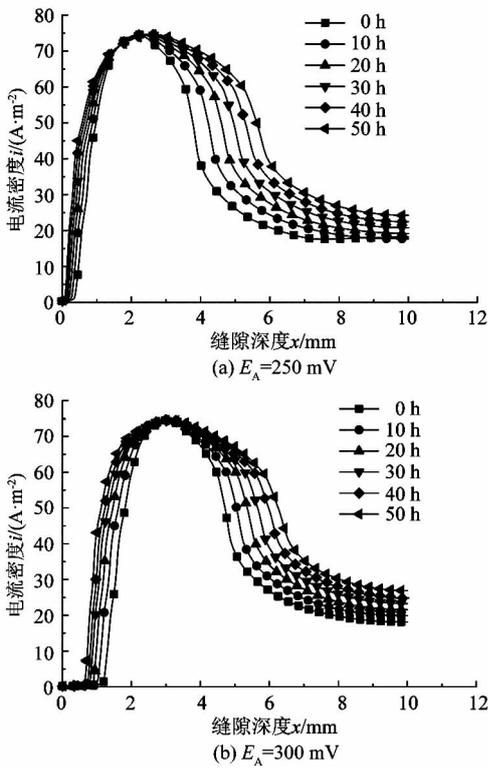


图9  $W=0.3$  mm时,0~50 h内电流密度分布图  
Figure 9 Current density distribution within 0~50 h at  $W=0.3$  mm

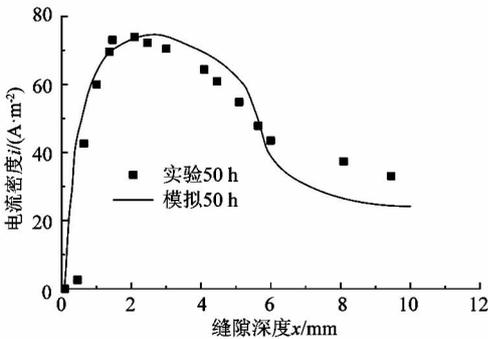


图10 缝隙内局部腐蚀电流密度的实验与模拟数据比较

Figure 10 Comparison of experimental data and imulation data of local corrosion current density in gap

#### 2.4 镍电极表面损伤随时间的演变

图11显示了缝隙内腐蚀损伤演变情况。由于 $E_{crit}$ 的移动,图11(a)、11(b)中损伤起始位置分别从2.3 mm与3.0 mm缝隙深度向始端和末端2个相反方向进行。在0~50 h内,随着时间增加电极变形更为尖锐;在模拟的50 h结果中,沿缝隙始端方向电势逐渐降低,在缝隙始端附近电位变化快,电势梯度较缝

底大。缝隙越深电势变化趋势越趋于平缓。

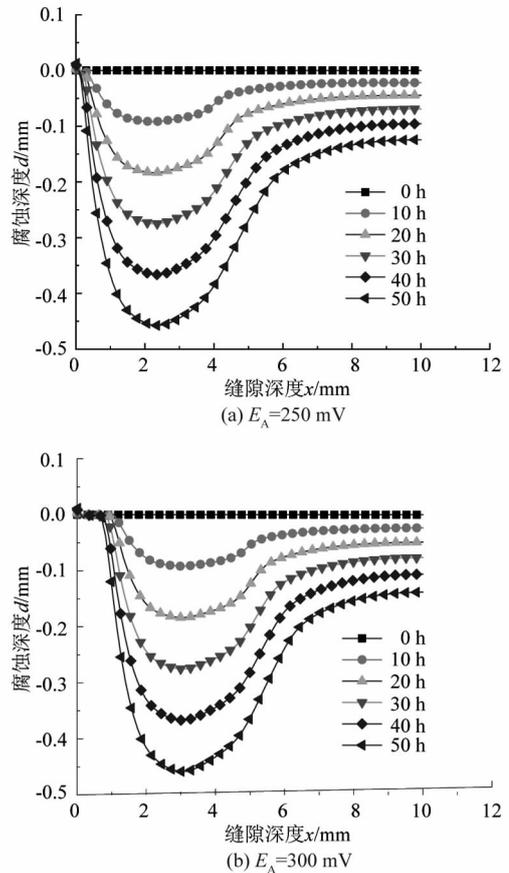


图11  $W=0.3$  mm时,0~50 h内缝隙腐蚀损伤的演变

Figure 11 Evolution of crevice damage within 0~50 h at  $W=0.3$  mm

由图12可知,在施加电位为250 mV,极化50 h的损伤剖面实验值<sup>[8]429</sup>总体上大于模拟值,实验最大损伤值达到了0.7 mm左右,模拟损伤值约为0.45 mm。在施加电位为300 mV,极化150 h的损伤剖面实验值总体上小于模拟值,实验最大损伤值达到了1.1 mm左右,而模拟损伤值约为1.35 mm。从图中可知实验数据与模拟数据起伏的趋势是一致的,且在施加电位为250 mV,极化50 h损伤剖面上临界腐蚀点约在2.3 mm处,实验结果与模拟结果是一致的;在施加电位为300 mV,极化150 h损伤剖面上临界腐蚀点约在2.7 mm处,模拟损伤剖面上发生腐蚀点约在3.0 mm处。

从图13中可知,与区域II相接触的电极部分几乎不变形,主要的变形发生在与区域I相接触的电极部分中,在缝隙深度的2~5 mm范围内。在大部分电解质中,电势的下降很小。

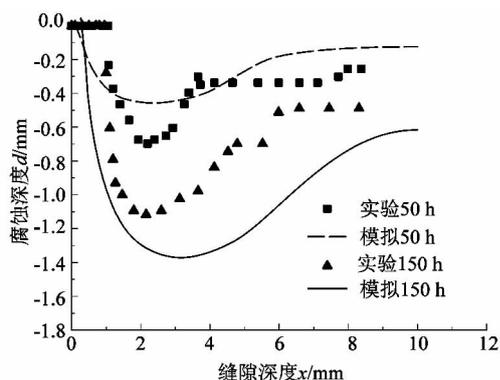


图 12 损伤剖面模拟数据与实验数据比较  
Figure 12 Comparison of damage profile simulation data with experimental data

### 2.5 镍电极表面损伤随缝隙间距的变化

如图 14 所示,缝隙间距越小,缝隙的临界腐蚀点位置离缝隙始端的距离越近。在最大缝隙间距处,损伤区域变大以适应  $IR$  的减小。然而,在较大的间隙处,随着离缝隙口的距离增加,电位的变化量相对较小。由于这个  $IR$  模型没有考虑质量传输对缝隙损伤的影响,很可能这种随着缝隙间距增大而增加损伤的情况只会发生在活态向钝态发生转变的系统中<sup>[15]</sup>。

### 3 结论

1) 由缝隙腐蚀仿真的预测结果与文献实验值比较发现,镍电极的损伤区域都是由临界腐蚀点  $x_{crit}$  的位置向缝隙始端和末端两边蔓延。

2) 本文中的电位降控制的缝隙腐蚀没有考虑稀

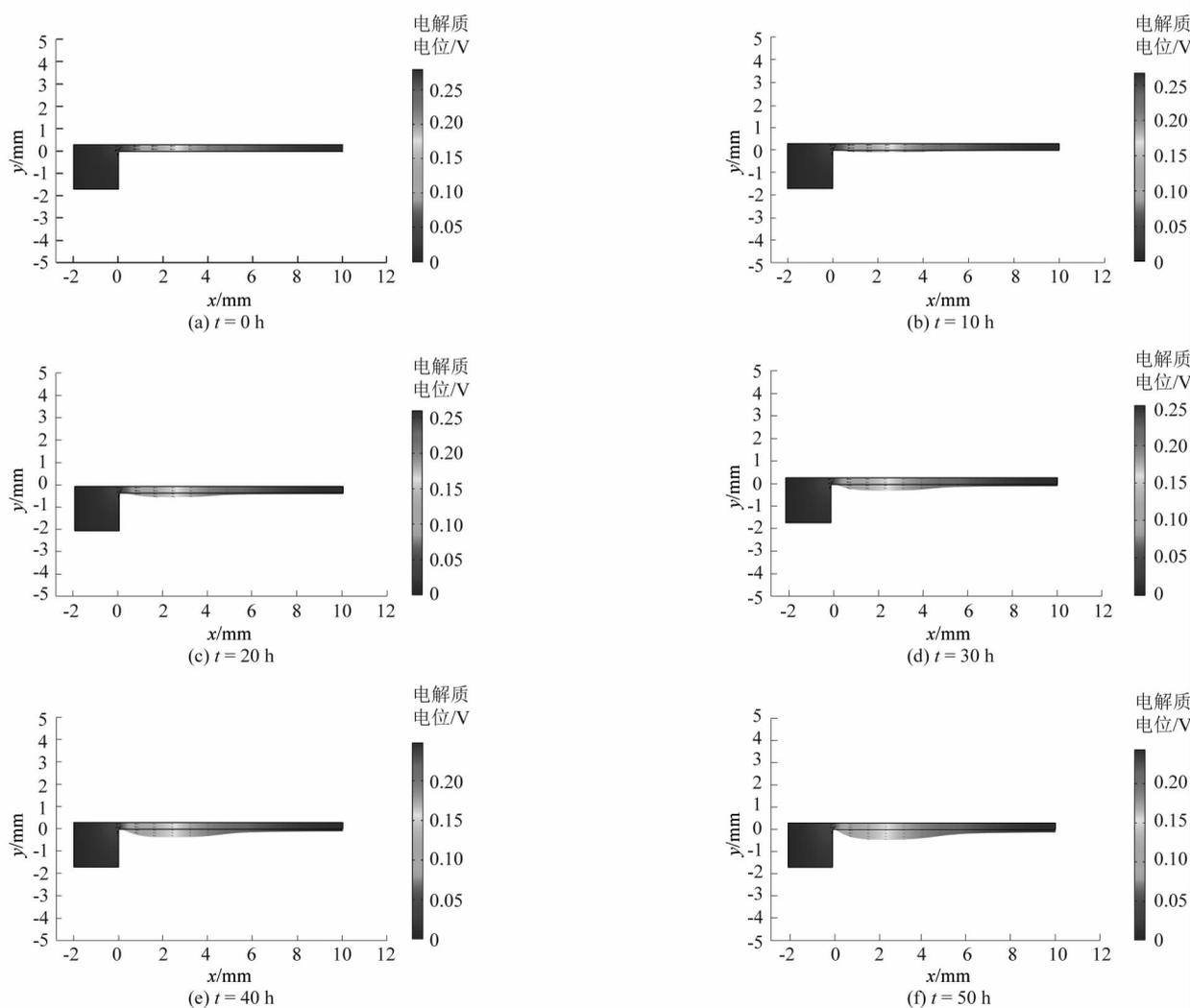


图 13  $W = 0.3$  mm 时,0 ~ 50 h 内二维缝隙腐蚀损伤的演变及电解质电位分布  
Figure 13 Progression of the potential profile and damage evolution plotted with gap width  $W = 0.3$  mm at various times

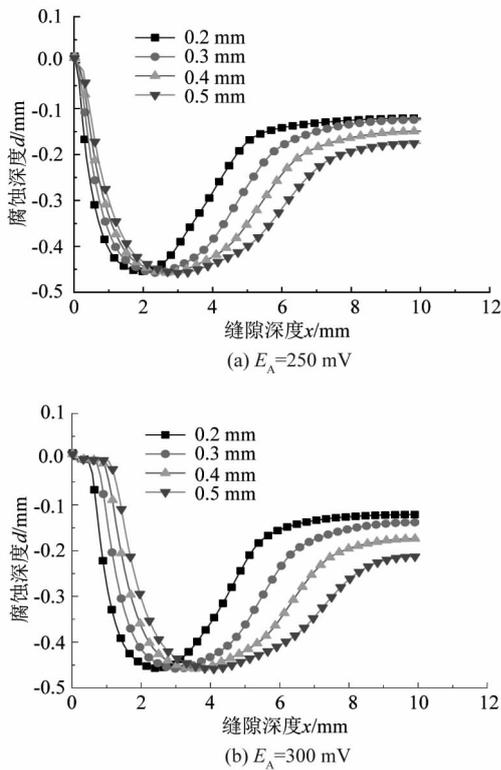


图 14  $t = 50$  h 时电极表面损伤与缝隙间隙的关系  
Figure 14 Crevice damage as function of gap width at  $t = 50$  h

物质扩散对缝隙损伤的演变,导致损伤模拟值与文献实验值有些差距。

3) 与以前发表的研究成果比较,课题组提出的缝隙腐蚀模型可适用于其他金属在不同的溶液中腐蚀行为的模拟,节省了做实验的大量时间,而且模拟结果值接近文献实验值。

4) 缝隙腐蚀仿真的预测结果接近文献实验值,为含镍不锈钢金属的缝隙腐蚀防护提供了参考。

5) 今后应进一步深入研究缝隙内不同位置硫酸根离子浓度随时间变化的趋势。

参考文献:

[1] 王凤平,李杰兰,丁言伟. 金属腐蚀与防护实验[M]. 北京:化学工业出版社,2015:17.  
 [2] 孔小东,胡会娥,苏小红. 金属腐蚀与防护导论[M]. 北京:科学出版社,2016:33.  
 [3] 谢学军. 金属腐蚀及防护效益分析[M]. 北京:中国电力出版社,2015:25.  
 [4] 陈东旭,吴欣强,韩恩厚. 缝隙腐蚀研究进展及核电材料的缝隙腐蚀问题[J]. 中国腐蚀与防护学报,2014,34(4):295.  
 [5] STENTA A, CLEMONS C, GOLOVATY D, et al. Species-dependent crevice corrosion modeling of Ni625 [J]. Corrosion, 2016, 72(11): 1328.  
 [6] ABDUSALAM M I. Behaviour of crevice corrosion in iron [J]. Corrosion Science, 2005, 47(6): 1336.  
 [7] HEPPNER K L, EVITTS R W, POSTLETHWAITE J. Effect of the crevice gap on the initiation of crevice corrosion in passive metals [J]. Corrosion, 2004, 60(8): 718 - 728.  
 [8] LEE J S, REED M L, KELLY R G. Combining rigorously controlled crevice geometry and computational modeling for study of crevice corrosion scaling factors [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(7): 423.  
 [9] 张皓玥,王津梅. 金属缝隙腐蚀的成因及实验验证[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 204.  
 [10] 邹佳男,庞晓露,高克玮. 低合金钢 X70 和 3Cr 在超临界 CO<sub>2</sub> 环境中的缝隙腐蚀[J]. 金属学报, 2018, 54(4): 537.  
 [11] 苏景新,刘波,郭英. Q235 钢在模拟海水溶液中的缝隙腐蚀行为[J]. 材料保护, 2017, 50(2): 33.  
 [12] ABDUSALAM M I, PICKERING H W. Effect of the applied potential on the potential and current distributions within crevices in pure nickel [J]. Corrosion Science, 1998, 41(2): 351.  
 [13] MACDONALD D D, SIKORA E, ENGELHARDT G. Characterizing electrochemical systems in the frequency domain [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(1/2): 87.  
 [14] BRACKMAN M D, CLEMONS C B, GOLOVATY D, et al. Modeling and simulation of damage evolution during crevice corrosion [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(5): 237.  
 [15] STENTA A, BASCOA S, SMITHA A, et al. One-dimensional approach to modeling damage evolution in galvanic corrosion [J]. Corrosion Science, 2014, 88(2): 36.

(上接第 37 页)

[11] 骆良顺,冯明,苏彦庆,等. TiAl 基金合金连杆杆件底漏式真空吸铸数值模拟[J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32(1): 45.  
 [12] 王艳,朱新庆,胡捷飞,等. 四辊卷板机连续滚弯成形工艺的数值模拟研究[J]. 系统仿真学报, 2018, 30(5): 1772 - 1780.  
 [13] 周蕊. 粉末冶金压坯残余应力与裂纹损伤研究[D]. 天津:天津大学, 2013: 29.  
 [14] 赵征伟. A356 合金铸造热应力数值模拟及热裂纹预测[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011: 20.  
 [15] 张滢,苏达仁,王燕,等. ZL114A 铝合金铸件力学性能的计算机

预测[J]. 铸造, 2001, 50(4): 206.  
 [16] 孙丽文,侯华,徐宏. 铸件热应力及热裂的数值模拟研究[J]. 铸造设备与工艺, 2006(3): 20.  
 [17] GERASIMOV S P, TITOV A Y, PALACHEV V A, et al. Optimization of the composition of silicon brass LTsI6K4 with the purpose of increasing its castability when fabricating art castings [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2016, 57(3): 211.  
 [18] 于宁,陈志,杜德喜,等. 金属型壁厚对铸件品质的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2015, 35(10): 1080.