碳钢在水电厂冷却水中的腐蚀行为及腐蚀机理研究

冯文贵[1]& 魏润芝[2]，王 胜[2]，杨兴乾[1]，韦文厂[2]，刘 峥[2]
（1. 贵州乌江水电开发有限责任公司思林发电厂，贵州 思南 565109；
2. 桂林理工大学化学与生物工程学院 电磁化学功能物质广西区重点实验室，广西 桂林 541004）

[摘 要] 为了了解冷却水对水电厂设备碳钢基材表面的腐蚀情况，利用腐蚀挂片法、表面分析和电化学测量技术等手段，对浸泡于水电厂冷却水中的Q235碳钢片的腐蚀规律和腐蚀机理进行了研究。结果表明：冷却水中的Mg^{2+}和Ca^{2+}对碳钢的腐蚀过程起到了加速的作用；采用动力学模拟计算诱发反应发生的因素，在Mg^{2+}和Ca^{2+}存在的条件下，腐蚀产物膜表面的均方位移和扩散系数均在一定程度上得到了增加，并且腐蚀离子均通过与腐蚀产物膜表面形成化学键的方式进行吸附，从而拥有较大的吸附能。这说明Cl^-含量的增加会使水电厂碳钢设备腐蚀加剧，冷却水中的Cl、Mg、Ca元素的同时存在，是碳钢设备腐蚀速率不断加剧的原因。

[关键词] 碳钢；腐蚀机理；冷却水；电化学；动力学模拟
[中图分类号] TG172 [文献标识码] A doi：10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0192
[文章编号] 1001-1560(2022)07-0119-09

Research on Corrosion Behavior and Corrosion Mechanism of Carbon Steel in Cooling Water of Hydropower Plant

FENG Wen-gui[1], WEI Run-zhi[2], WANG Sheng[2], YANG Xing-qian[1], WEI Wen-chang[2], LIU Zheng[2]
(1. Guizhou Wujiang Hydropower Development Limited Liability Company Silin Power Plant, Sinan 565109, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, School of Chemical and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to explore the corrosion behavior of the surface of carbon steel equipment substrate caused by the cooling water in hydropower plants, corrosion coupon method, surface analysis and electrochemical measurement technology were used to study the corrosion laws and corrosion mechanisms of Q235 carbon steel sheets immersed in cooling water of hydropower plants. Results showed that the Mg^{2+} and Ca^{2+} in the cooling water accelerated the corrosion process of carbon steel. The kinetic simulation calculation was used to study the factors inducing the reaction and it was found that with the presence of Mg^{2+} and Ca^{2+}, the mean square displacement and the diffusion coefficient of the corrosion product film both increased to a certain extent, and the corrosion ions were adsorbed by means of forming chemical bonds with the corrosion product film surface, thus obtaining a large adsorption energy. So it was concluded that the increase of Cl^- content would aggravate the corrosion of carbon steel equipment in hydropower plants, and the coexistence of Cl, Mg, and Ca elements in cooling water was the reason for the increasing corrosion rate of carbon steel equipment.

Key words: carbon steel; corrosion mechanism; cooling water; electrochemistry; dynamic simulation

0 前 言

工业上冷却水系统是指以水为冷却介质并使用的一种冷却运行系统，由换热设备、冷却设备、水泵、管道和其它有关设备组成[1]。工业上的冷却水占整个工业用水的70%[2,3]。冷却水大多数取自于易获取且水量充足的河流、水库、地下水等天然水体，因此水中会含有一些游离的离子、藻类、微生物、细菌和杂质[4-10]，如贵州思林发电厂的冷却水取自于乌江，对乌江水源水坝地表水进行分析表明，含有氯化物、硫酸盐、细菌，并

[收稿日期] 2022-02-20
[基金项目] 中国华电集团有限公司科技项目(CHDKJ19-02-158)资助
[通信作者] 刘 峥(1962-)，博士，教授，主要研究方向为应用有机合成，电话：13978386297，E-mail：lisa4.6@163.com
[&] 这些作者对本论文有同等的贡献

且硬度较高,达到 214 g/L。冷却水在管道内以湍流的方式流动,会损坏设备的配件、阀门、节流阀和管道壁,导致其表面发生局部腐蚀和侵蚀腐蚀。腐蚀速率和腐蚀机理的准确预测对于选取合适的设备材料的防护方式至关重要,若低估了设备的腐蚀速率可能会导致灾难性的管道故障以及带来相应的环境危害和经济损失[11-13],因此可以通过了解碳钢在冷却水系统中的演化机制和腐蚀机理,为设备选材和延长设备的使用寿命的预测提供依据,确保工业生产的安全进行。尽管碳钢在多种腐蚀介质中的电化学行为已经得到了广泛的研究[14-16],但其表面的形貌演变却很少受到监测和定量分析,特别是对碳钢在冷却水中的腐蚀机理缺乏系统的研究。

为了全面了解碳钢在冷却水系统中的腐蚀机理,探究导致碳钢腐蚀的主导因素,本工作以思林发电厂冷却系统中的水样作为研究对象,采用腐蚀挂片法测定了碳钢表面在不同腐蚀时间下的腐蚀速率,利用表面分析技术表征了腐蚀产物膜的微观形貌及产物组成,借助电化学测量技术,分析了碳钢在冷却水中的电化学腐蚀参数的变化规律。在上述实验基础上,全面地研究了水系统腐蚀碳钢片的腐蚀机理和演化过程,采用分子动力学方法,研究了腐蚀离子(Cl^-、Mg^{2+}、Ca^{2+})在金属氧化膜界面 Fe_2O_3 表面腐蚀的协同作用、交互作用能以及在金属氧化膜表面的扩散作用,从理论角度对腐蚀介质对金属表面的分析加以佐证。

1 实 验

1.1 实验材料

发电厂真实水样的成分是非常复杂的,含有 Mg、P、S、Cl、Ca、Mg 等元素,但随着冷却水在为设备循环降温时,其成分浓度是在变化的,无法定量测得,因此本实验通过模拟水来代替发电厂的真实水样来完成一些定量分析测试实验。选取发电厂水样,并根据文献[17,18]配制模拟发电厂冷却水水样(下文简称模拟水),其成分见表 1。

表 1 模拟冷却水成分

Table 1 Composition of simulated cooling water

药品种类	含量/(g·L^{-1})	含量/(mol·L^{-1})
$CaCl_2$	0.222	0.002 0
NaCl	0.936	0.016 0
KNO_3	0.586	0.005 3
Na_2SO_4	0.284	0.002 0
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.396	0.001 6
$NaHCO_3$	0.302	0.003 6

1.2 实验方法

1.2.1 碳钢表面腐蚀分析

将取出碳钢片后的腐蚀溶液进行离心、干燥,获得腐蚀产物。利用 XFlas H6110 Bruker 能谱仪对碳钢表面的腐蚀产物进行元素分析;利用 SU5000 场发射扫描电子显微镜,观察腐蚀前后碳钢试片表面形貌,扫描电镜放大倍数为 1 000 倍,加速电压为 5.0 kV;利用 X' Pert3 Powder X 射线粉末衍射仪分析腐蚀产物的物相组成。

1.2.2 失重挂片法

为了保证模拟的真实性,使用失重法验证的 2 种水样的腐蚀速率规律是一致的。对 Q235 碳钢片经 800~1 200 号砂纸逐级打磨,经蒸馏水、乙醇和丙酮洗涤,脱脂脱油,用滤纸吸干,放入烘箱中干燥 24 h,称重,记录编号。放入腐蚀溶液中,当试样浸入溶液后开始记录腐蚀时间,分别在 0,4,7,14,28 d 后,将试片取出,用水清洗部分腐蚀产物(在每种条件下,平行测试 3 片碳钢片,腐蚀速率取 3 次实验的平均值)。难清洗掉的腐蚀产物放入酸洗液[12%HCl+1%~2%六次甲基四胺(乌洛托品)]超声洗涤,然后放入干燥器内干燥后称重。并按下式计算腐蚀速率[19]:

$$v = (w_1 - w_2)/(S \times t) \quad (1)$$

式中:v 为腐蚀速率,g/(m^2 · h);w_1 和 w_2 分别为试样腐蚀前的质量和腐蚀后的质量,g;S 为试片的工作面积,m^2;t 为腐蚀实验时间,h。

1.2.3 电化学测试

将腐蚀一定天数的碳钢片和腐蚀溶液转移至小烧杯中,采用三电极体系,其中碳钢片为工作电极(WE),铂丝电极(面积为 1 cm^2)为辅助电极(CE),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(RE)。将 WE 浸泡在腐蚀溶液中,待开路电位稳定后开始进行交流阻抗的测试,信号幅度为 5 mV,频率范围为 1.0×(10^{-2}~10^6) Hz,并利用 ZView 阻抗拟合软件拟合出交流阻抗谱的电化学参数[20,21]。

1.2.4 动力学计算

利用 Material Studio 2019 软件模拟计算腐蚀离子在碳钢表面的吸附过程并进行分析。腐蚀离子和腐蚀 Fe_2O_3 表面的模型通过 Material Studio 中的 Visualizer 模块构建,点击 File-Import-Structures-Mental 构建金属基底,使用 Morphology-Tools 中的 Calculation 进行模拟计算,找出最佳切面。点击 Build-Surfaces-Cleave Surface-Cleave Plane 进行切面。使用 Build-Symmetry-Supercell 构建 6 nm×6 nm×4 nm 的超晶胞结构。在此基础之上,

建立 6 nm×6 nm×1 nm 的 Fe_2O_3(代表腐蚀产物膜)基底模型。使用 3D Atomisticgo 在新建立的状态栏中构建腐蚀离子的晶胞,选择 1 P 1 进行构建晶型,点击 Build-Add Atoms 添加腐蚀离子并在 Charge 选项中添加离子的电荷。然后构建 2 nm×2 nm×1 nm 的超晶胞。点击 Build-Build Layers-Define Layers 添加已经建好的晶胞并进行整合,最后构建高为 35 nm 真空层。勾选 Modify-Constraints-Fix Cartesian Position 选项对金属基底进行固定从而进行下面的分子动力学模拟。

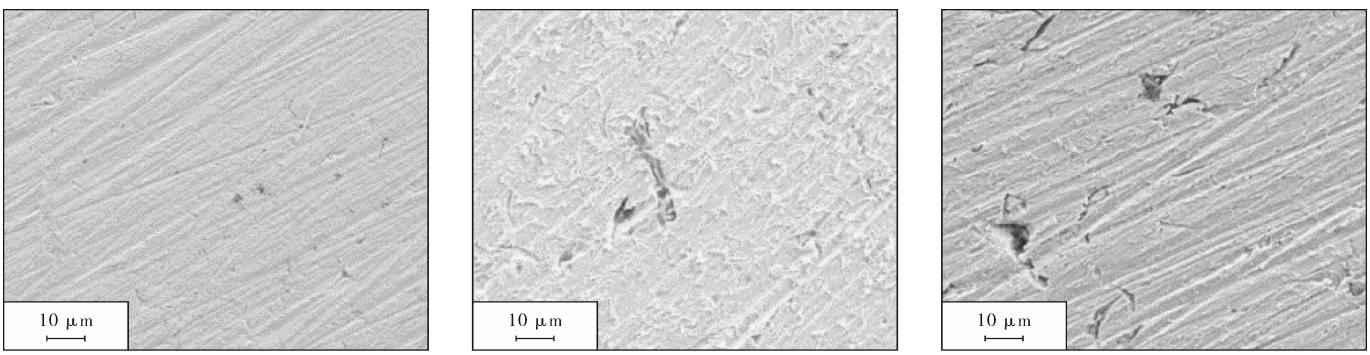
选择 Forcrite 模块来进行腐蚀离子在金属氧化物表面吸附的动力学模拟。当动力学模拟的体系达到平衡得到轨迹文件后,打开 Modules 模块的 Fotcite,选择analysis 的 Mean Squared Displacement 选项执行 analyze 操作,可计算出腐蚀离子的均方位移(MSD);打开 Modules 模块 Fotcite,选择 analysis 的 Radial Distribution function 选项进行 analyze 操作,可计算出腐蚀离子的径向分布函数。

2 结果与讨论

2.1 碳钢片表面形貌分析

2.1.1 扫描电镜分析

将碳钢片放入冷却水腐蚀溶液中,利用 SU5000 场发射扫描电子显微镜测定不同浸泡时间下的碳钢腐蚀表面形貌,结果见图 1。由图 1 可见,被腐蚀的碳钢片表面粗糙凹凸不平,随着腐蚀浸泡时间的延长,碳钢片腐蚀程度不断加剧。同时在试片表面发现深刻的凹坑,说明在试片的表面发生了孔蚀。孔蚀是局部金属腐蚀的一种破坏形式,众所周知,卤离子[例如氯离子(Cl^-)]会加速合金的点蚀[22,23]。当有 Cl^-存在的情况下,首先会破坏金属表面氧化/钝化膜,然后离子吸附和局部稀化,最终导致薄膜破裂[24,25]。



(a) 0 d (b) 7 d (c) 14 d

图 1 不同浸泡时间对碳钢片表面形貌的影响

Fig. 1 The effect of different immersion time on the surface morphology of carbon steel sheet

2.1.2 X 射线能谱分析

表 2 为在腐蚀溶液下碳钢表面腐蚀产物的元素含量。分析表 2,发现碳钢在冷却水中有以下腐蚀规律:

表 2 冷却水腐蚀 14 d 后碳钢表面腐蚀产物元素含量

Table 2 Element content of corrosion products on carbon steel surface after cooling water corrosion for 14 days

元素	线类型	w/%	A/%
C	K-series	8.75	19.39
O	K-series	30.76	51.18
Mg	K-series	0.43	0.47
Al	K-series	0.18	0.18
Si	K-series	0.30	0.29
P	K-series	0.03	0.03
S	K-series	0.02	0.02
Cl	K-series	0.04	0.03
Ca	K-series	0.31	0.21
Fe	K-series	59.16	28.20
总计	K-series	100.00	100.00

(1)从表 2 中的元素含量可以看出:在腐蚀产物中含有大量的 Fe、O、C 元素,和少量的 Mg、Al、Si、P、S、Cl、Ca 元素。结合文献[26],推测在冷却水系统中碳钢表面的腐蚀产物主要包括一些常见的腐蚀产物——氧化铁沉积物(Fe_2O_3和 Fe_2CO_3)。氧化铁沉积物通常是多孔的,同时它们的不均匀覆盖也是产生局部腐蚀的原因之一。

(2)在腐蚀产物中发现了 Cl 元素。据文献报道[27,28]:氯离子存在的可以促进碳钢腐蚀,破坏碳钢表面腐蚀生成的钝化膜,从而使得碳钢表面始终处于活化状态。碳钢活化表面还可与氯离子形成氯化物,而氯化物属于强酸弱碱盐,易水解生成氢离子,从而导致腐蚀表面的 pH 值降低,促进碳钢腐蚀的发生。结合 SEM 形貌,印证了溶液中的 Cl^-是造成孔蚀的一大主要因素。

(3)在腐蚀产物中出现有 Mg 元素。Singh 等[29]指出,Cl^-含量的增加会使腐蚀加剧;Mg^{2+}含量的增加一般

也会导致腐蚀的加剧;在 Ca^{2+} 存在的条件下,会使得碳钢表面凹坑更深,表明冷却水中的 Cl、Mg、Ca 元素的同时存在,促进了腐蚀反应的进行。

2.1.3 X 射线粉末衍射分析

对经过冷却水腐蚀 14 d 的腐蚀试片表面的腐蚀产物进行了 XRD 测试表征(见图 2),测试结果显示,在 23.8°和 28.6°处出现了 2 个较强的峰。比对标准卡发现,分别与 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 的特征吸收峰的位置和大小基本一致,表明在含有 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的冷却水的作用下,碳钢表面发生了垢下腐蚀,形成了以垢下封闭区作为阳极的吸氧腐蚀反应区,加速了碳钢表面的腐蚀[30]。同时,在 26.5°和 35.7°处存在着 2 个特征吸收峰,比对发现为 Fe_2O_3 的特征吸收峰,表明在冷却水腐蚀碳钢的过程中主要的腐蚀产物为 Fe_2O_3。此外,在 38.5°处出现了 1 个 $FeCO_3$ 的特征吸收峰,这是因为空气中的 CO_2 和 H_2O 反应生成了 H_2CO_3,H_2CO_3 与碳钢发生了电化学反应得到了 $FeCO_3$[31]。

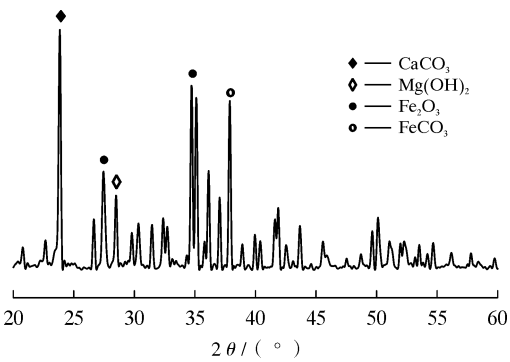


图 2 冷却水腐蚀的碳钢表面腐蚀产物 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectrum of corrosion products on carbon steel surface corroded by cooling water

2.2 失重法测试分析

图 3 为不同腐蚀溶液下碳钢片的失重速率图。从图 3 可以看出,在 2 种腐蚀溶液下的碳钢片腐蚀速率随着时间的推移均表现为先上升后下降的趋势。在 14 d 左右时的腐蚀速率最快,随后腐蚀速率持续下降,最终达到一个平缓的腐蚀速率。这可能是由于后期腐蚀锈层大面积地覆盖于碳钢片的表面,阻碍了腐蚀溶液与碳钢片的进一步接触,从而使得腐蚀速率不再持续增大[32]。从图中可以看出模拟水和冷却水的腐蚀速率演化过程基本一致,以下采用模拟水替代冷却水做定量分析。

2.3 电化学测试

2.3.1 时间-电位曲线分析

在室温下,按照 1.2.3 实验方法进行时间-电位曲线分析,图 4a 为在冷却水中不同浸泡时间的时间-电位曲线;图 4b 中曲线 I 为在模拟水中腐蚀 14 d 的碳钢表面的时间-电位曲线;曲线 II 为在模拟水其他含量不变的情况下,增加 Cl^- 浓度至 0.5 mol/L 后碳钢表面的时间-电位曲线;曲线 III 为在模拟水其他含量不变的情况下,增加 Cl^- 浓度至 0.5 mol/L,同时将 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 均增加至 0.5 mol/L 后碳钢表面的时间-电位曲线。

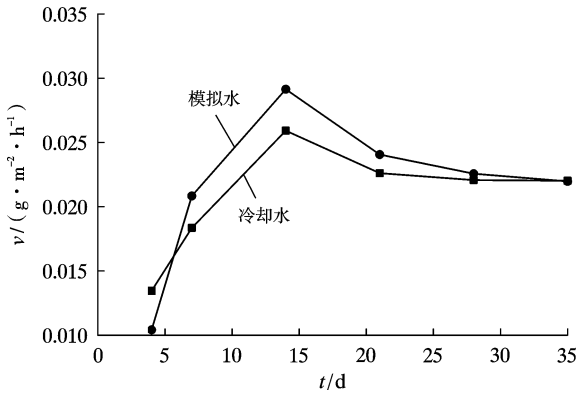


图 3 不同腐蚀溶液下碳钢片的失重速率图

Fig. 3 Weight loss rate diagram of carbon steel sheet in different corrosion solutions

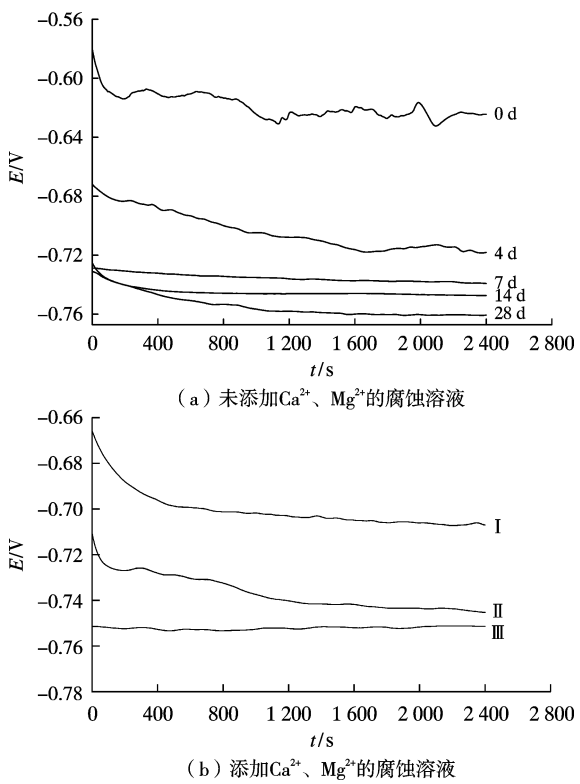


图 4 时间-电位曲线图

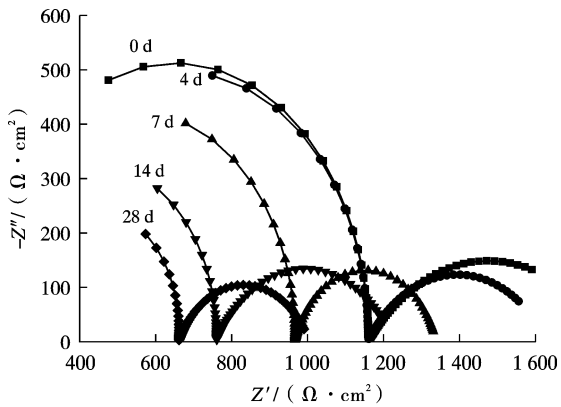
Fig. 4 Time-potential graph

从图 4a 中可以看出开路电位均有不同程度的负移,并在约 2 400 s 后达到稳定状态。碳钢片在腐蚀溶液中浸泡一段时间后,开路电位一直处于下降趋势,但

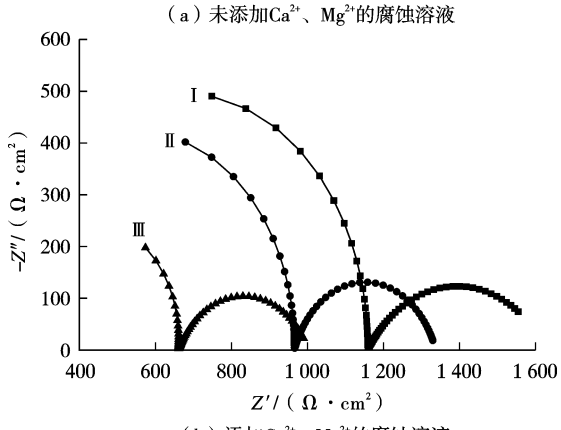
随着时间的延长,下降趋势有所减缓,腐蚀速率趋于平缓,这与失重法测试结果相吻合。腐蚀增长速率趋于平缓与后期腐蚀碳钢表面稀松的腐蚀产物 Fe_2O_3有关,腐蚀产物对碳钢片表面腐蚀速率的快速增长起到了一定的抑制作用。同时,从图 4b 还发现随着 Cl^-浓度的增加,腐蚀程度进一步加剧,并且 Mg^{2+}和 Ca^{2+}浓度的增加同样会加重碳钢表面的腐蚀程度。

2.3.2 电化学交流阻抗谱分析

图 5a 为在冷却水中不同浸泡时间下的阻抗谱。从图 5a 和 5b 中可以看出,碳钢片在不同浸泡时间下的阻抗谱均出现了 2 段容抗弧,表明在腐蚀过程中出现了 2 个相界面,即腐蚀溶液与碳钢表面、腐蚀溶液与碳钢表面腐蚀产物膜层。此外结合图 5a 和表 3 可以看出,碳钢片表面随着腐蚀时间的延长,所测得的容抗弧的半径越小,R_{ct}值越小,即随着腐蚀时间的延长,碳钢表面越有利于电荷的转移,腐蚀不断加剧。另外结合图 5b 和表 3 可以看出,与 7 d 模拟水腐蚀的碳钢片对比,添加腐蚀离子的 2 种腐蚀溶液的腐蚀能力得到了提升,腐蚀容抗弧半径增大,同时电荷转移电阻值也有所增大。再次证明,Cl^-是碳钢在冷却水腐蚀进程中的一大主导因素,同时说明在 Mg^{2+}和 Ca^{2+}存在的条件下也会促进腐蚀反应的进行。



(a) 未添加Ca^{2+}、Mg^{2+}的腐蚀溶液



(b) 添加Ca^{2+}、Mg^{2+}的腐蚀溶液

图 5 交流阻抗谱

Fig. 5 AC impedance spectrum

表 3 EIS 参数

Table 3 EIS parameters

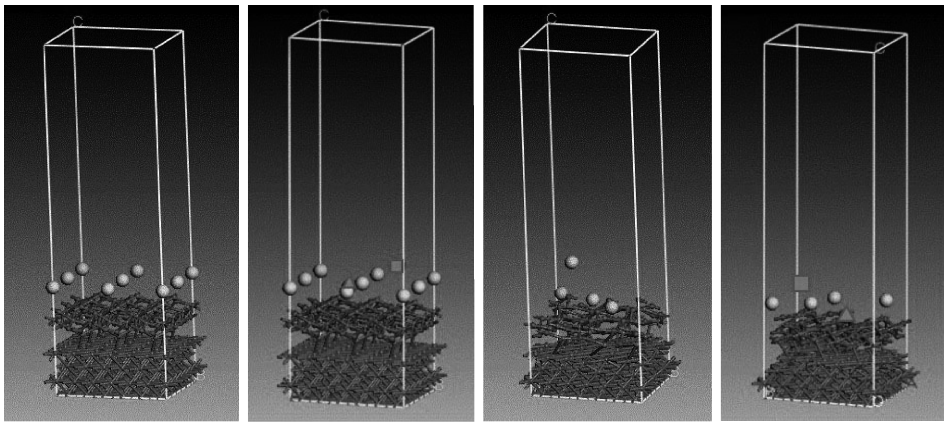
水样单位	时间/d	R_s/(Ω·cm²)	R_f/(Ω·cm²)	CPE/C_{coat}		R_{ct}/(Ω·cm²)	C_{dl}	
				Y_0/(10^{-6} S^n·Ω^{-1}·cm^{-2})	n		Y_1($10^{-6}$$S^n$·$\Omega^{-1}$·$cm^{-2}$)	n_1
冷却水	0	137.0	1 175.1	15.20	0.87	471.5	2 388.9	0.71
	4	97.1	710.8	28.43	0.67	454.5	2 836.5	0.64
	7	20.6	1 012.5	18.35	0.81	427.3	7 169.9	0.77
	14	139.0	826.7	11.97	0.73	371.7	1 289.5	0.69
	28	146.0	1 012.4	20.13	0.72	343.3	3 998.3	0.74
模拟水	I	152.7	1 175.2	12.97	0.75	465.7	1 714.4	0.80
	II	129.0	975.1	11.10	0.69	408.3	1 804.2	0.68
	III	172.9	710.8	14.25	0.63	374.7	1 721.5	0.66

2.4 动力学计算

对比添加与不添加 Mg^{2+}和 Ca^{2+}的条件下进行的腐蚀吸附动力学的研究,初始模型和优化后模型如图 6 所示。其中图 6a 和图 6b 为初始未添加和添加 Mg^{2+}、Ca^{2+}模型;图 6c 和图 6d 为优化后的未添加和添加 Mg^{2+}、Ca^{2+}模型。腐蚀离子 Cl^-、Mg^{2+}和 Ca^{2+}分别采用圆、正方形和三角形表示。

2.4.1 吸附能

选择 Forcrite 模块来进行腐蚀离子在金属 Fe 以及腐蚀产物膜 Fe_2O_3表面吸附的动力学模拟。在 Calculations - Setup - Task - Geometry Optimization 对所建的模型进行优化。之后在 Calculations - Setup - Task - Dynamics 中对所建立的模型进行动力学模拟[33]。选择 Compass 力场、等温等压的 NVT 正则系综,温度设置为 298 K (25 ℃), Electrostatic 和 van der Waals 均选择 Atom Based。为保证一定的计算精度,时间步长选择 1 fs,每 1 000 步输出一帧,总的动力学模拟时间为 500 ps,共 500 000 步[34]。



（a）未添加Ca^{2+}、Mg^{2+}的初始模型　（b）添加Ca^{2+}、Mg^{2+}的初始模型　（c）未添加Ca^{2+}、Mg^{2+}优化后模型　（d）添加Ca^{2+}、Mg^{2+}优化后模型

图 6　初始模型和优化后模型

Fig. 6　Initial model and optimized model

腐蚀离子与金属表面的相互作用可记为 $E_{interaction}$，吸附能记作 $E_{adsorption}$，可由下面公式计算[35]：

$$E_{interaction} = -E_{adsorption} = E_{molecule+surface} - (E_{molecule} + E_{surface}) \quad (2)$$

其中，$E_{molecule+surface}$是包含金属表面和所有腐蚀离子的总体系能量(kcal/mol)，$E_{molecule}$是包含所有腐蚀离子的能量(kcal/mol)，$E_{surface}$是未吸附腐蚀离子时金属表面的能量(kcal/mol)。

从表 4 3 种腐蚀离子条件下的吸附能模拟计算值可以看出，当存在 Cl^-时，Cl^-与金属氧化膜的相互作用较强，说明其吸附于金属表面的作用力比较大，有文献指出，当 Cl^-强烈吸附于氧化物表面的同时会水解产生 H^+，从而加速腐蚀反应的发生[36]。当存在 Cl^-的同时又含有 Mg^{2+}、Ca^{2+}时，腐蚀离子与金属氧化膜的相互作用更强，所得的吸附能更大，表明腐蚀反应更加迅速。吸附能通常可作为微观评价一个反应程度的衡量指标。

表 4　3 种腐蚀离子条件下的吸附能对比

Table 4　Comparison of adsorption energy under three corrosive ion conditions

Molecular/(kcal · mol^{-1})	Cl^-	Cl^-、Mg^{2+}、Ca^{2+}
$E_{surface+molecule}$	−57 661.916	−57 821.982
$E_{molecule}$	2.647	2.571
$E_{surface}$	−52 667.125	−52 164.758
$E_{adsorption}$	−4 997.438	−5 659.795

2.4.2　均方位移

图 7 为腐蚀离子在氧化物表面的均方位移(*MSD*)图。均方位移[37,38]的定义如下：

$$MSD = <|\ r(t) - r(0)^2\ |> \quad (3)$$

其中，< >是对组内所有原子平均。离子做随机运动距离的平方的平均数与时间成正比。公式(3)关系式如下：

$$< r^2 > = 6Dt + C \quad (4)$$

其中，$<r^2>$是位移平方的平均(cm^2)，C 是常数，t 是时间(s)。D 是扩散系数(diffusion coefficient)(cm^2/s)。

$$D = \lim \frac{1}{6t} <|\ r(t) - r(0)^2\ |> \quad (5)$$

体系中的均方根位移与时间呈线性关系，其斜率与扩散系数关系为：

$$D = \frac{m}{6} \quad (6)$$

其中，m 为 *MSD* 曲线的斜率。

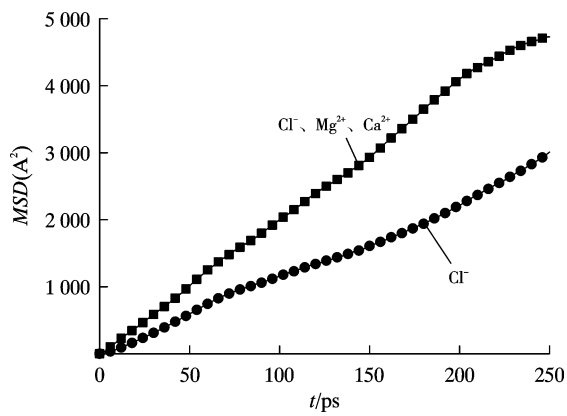


图 7　不同腐蚀条件下腐蚀离子在氧化物表面的均方位移

Fig. 7　Mean square displacement of corrosion particles on oxide surface under different corrosion conditions

腐蚀离子 Cl^-、Mg^{2+}、Ca^{2+}在金属氧化物膜表面的腐蚀过程，与离子的自身性质、腐蚀离子与产物膜之间的相互作用均有关系，是一种繁杂的反应过程。腐蚀离子的自扩散过程可以通过均方位移和扩散系数进行分析。从图 7 和表 5 中可以看出，相较于单纯未添加

Ca^{2+}、Mg^{2+}的腐蚀溶液，添加 Ca^{2+}、Mg^{2+}的腐蚀溶液表现出了更大的均方位移和扩散系数值，也再次印证了当存在 Cl^-的同时又含有 Mg^{2+}、Ca^{2+}时，碳钢表面的腐蚀进程被加速。

表 5　不同腐蚀条件下氧化物表面的扩散系数

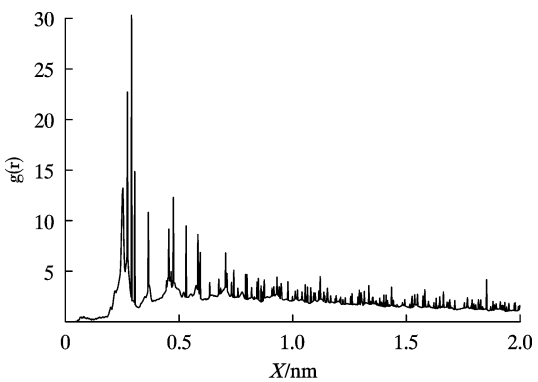
10^{-6} cm^2/s

Table 5　Diffusion coefficients of oxide surface under different corrosion conditions　10^{-6} cm^2/s

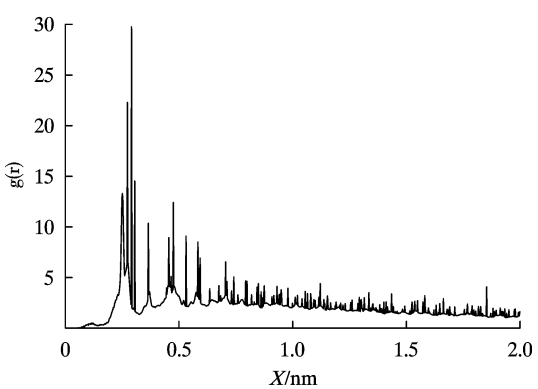
氧化物	扩散系数	
	Cl^-	Cl^-、Mg^{2+}、Ca^{2+}
Fe_2O_3+Fe	5.32	8.38

2.4.3　径向分布函数

当腐蚀反应进行一段时间后达到平衡状态时，可以通过腐蚀离子和腐蚀产物膜的距离来进行判定腐蚀离子在产物膜表面的吸附存在方式。当原子间距离小于 0.350 nm 时，认为是化学键和氢键相互作用，当原子间距离大于 0.350 nm 时，认为相互作用为库仑力或范德华力。从图 8a 和 8b 可以看出，腐蚀产物膜表面腐蚀离子的径向分布函数的最强峰分别出现在0.287 nm 和 0.294 nm ，均小于 0.350 nm，说明腐蚀离子的吸附均是通过化学键进行的[39]。



（a）未添加Ca^{2+}、Mg^{2+}的腐蚀溶液



（b）添加Ca^{2+}、Mg^{2+}的腐蚀溶液

图 8　不同腐蚀条件下腐蚀离子在氧化物表面的径向分布函数

Fig. 8　Radial distribution function of corrosion particles on oxide surface under different corrosion conditions

3　结　论

（1）本工作通过采用腐蚀挂片法和表征测试，模拟了冷却水腐蚀碳钢片的过程，从腐蚀结果表征来看，随着碳钢在冷却水中腐蚀时间的延长，腐蚀程度不断加剧，腐蚀速率在 7 d 左右达到最大值。主要的腐蚀产物为 Fe_2O_3，同时还会存在部分垢下腐蚀产物 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$以及 Fe_2CO_3。腐蚀介质中氯离子对碳钢片的腐蚀起了很大的作用，Cl^-含量的增加会加速腐蚀；Mg^{2+}的添加也会导致一般腐蚀的加剧；在 Ca^{2+}的存在条件下，会使得碳钢表面凹坑更深。从而得出溶液中的 Ca、Mg 等元素可能也对碳钢片的腐蚀起到促进作用。

（2）通过电化学分析可以看出，碳钢片随着腐蚀时间的延长，阻抗谱均出现了 2 段容抗弧，表明在腐蚀过程中出现了 2 个相界面，即腐蚀溶液与碳钢表面、腐蚀溶液与碳钢表面腐蚀产物膜层。同时可以看出，当腐蚀离子 Cl^-浓度增加时，电荷转移电阻会减小，在 Mg^{2+}和 Ca^{2+}存在的条件下，会进一步促进腐蚀进程的发生。

（3）通过分子动力学模拟，当存在 Cl^-时，对比添加与未添加 Mg^{2+}和 Ca^{2+}的腐蚀离子在腐蚀产物膜表面的模拟运动过程，添加 Mg^{2+}和 Ca^{2+}相较于未添加的体系，腐蚀离子在金属基体表面拥有更大的吸附能和扩散系数，同时所有腐蚀离子与产物膜的吸附间距均小于 0.350 nm，说明腐蚀离子的吸附均是通过化学键进行吸附的[39]，从而更加清晰地阐明了发电厂碳钢设备的腐蚀原因，是由于 Cl^-、Mg^{2+}和 Ca^{2+}的存在。

[参 考 文 献]

[1] 杨文忠，尹晓爽，陈　云，等.我国工业冷却水处理技术发展回顾与展望[J].工业水处理，2021，41(9)：1-10.
YANG W Z, YIN X S, CHEN Y, et al. Review and prospect of the development of industrial cooling water treatment technology in China[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 1-10.

[2] 刘　芳，张桂芝，夏　璐，等.操作条件对循环冷却水系统腐蚀和结垢的影响[J]. 化工进展，2010，29(4)：772-777.
LIU F, ZHANG G Z, XIA L, et al. Effect of operating conditions on corrosion and fouling in circulating cooling water systems [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(4): 772-777.

[3] 王　凯. 典型常减压装置的腐蚀分析与控制研究[D]. 北京：北京化工大学，2015.
WANG K. Research on corrosion analysis and control of typical atmospheric and vacuum devices [D]. Beijing: Beijing

University of Chemical Technology, 2015.

[4] 邓绍云, 邱清华. 我国钢材生物腐蚀研究现状与展望[J]. 表面技术, 2019,48(8):239-246.
DENG S Y, Q Q H. Status and Prospects of Bio-corrosion of Steel in China [J]. Surface Technology, 2019,48(8):239-246.

[5] 陆 霞. 工业循环冷却水系统冷却塔与系统优化运行研究[D].扬州:扬州大学,2018.
LU X. Research on cooling tower and system optimization operation of industrial circulating cooling water system [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2018.

[6] 孙福洋, 赵国仙, 杨东平, 等.循环冷却水中 2507 双相不锈钢微生物腐蚀研究[J]. 表面技术, 2015,44(6):70-74.
SUN F Y, ZHAO G X, YANG D P, et al. Microbiological Corrosion Characteristics of 2507 Duplex Stainless Steel in Circulating Cooling Water [J]. Surface Technology, 2015, 44(6):70-74.

[7] PANG L, WANG Z B, ZHENG Y G, et al. On the localised corrosion of carbon steel induced by the in-situ local Damage of porous corrosion products[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020,54:94-104.

[8] GUO X L, PING L, LING L, et al. Progress in studying the fretting wear/corrosion of nuclear steam generator tubes[J]. Annals of Nuclear Energy, 2020,144:107 556.

[9] HSISSOU R, BENHIBAF, DAGDAG O, et al. Development and potential performance of prepolymer in corrosion inhibition for carbon steel in 1.0 M HCl: Outlooks from experimental and computational investigations [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020,574:43-60.

[10] 王宏智, 吴 强, 张智贤, 等.Ni-Sn-P 合金镀层在人工海水中的腐蚀行为及腐蚀机理[J]. 化工学报, 2013,64(4):1 359-1 363.
WANG H Z, WU Q, ZHANG Z X, et al.Corrosion behavior and mechanism of Ni-Sn-P alloy coatings in artificial sea water[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2013, 64(4):1 359-1 363.

[11] DE M R, BASILICO E, REMY M, et al. A study by electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis of corrosion product layers formed during CO_2 corrosion of low alloy steel[J]. Corrosion Science, 2020,172:108 666.

[12] MUNDHENK N, CARRERO S, KNAUSS K G, et al. Kinetic and thermodynamic analysis of high-temperature CO_2 corrosion of carbon steel in simulated geothermal NaCl fluids [J]. Corrosion Science, 2020,171: 108 597.

[13] 何昌春, 徐 磊, 陈 伟, 等. 常顶系统流动腐蚀机理预测及防控措施优化[J]. 化工学报, 2019,70(3):1 027-1 034.
HE C C, XU L, CHEN W, et al. Prediction of flow corrosion mechanism of constant roof system and optimization of prevention and control measures [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019,70(3):1 027-1 034.

[14] BOBINA M, KELLENBERGER A, MILLRT J P, et al. Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor[J]. Corrosion Science, 2013,69:389-395.

[15] KADOWAKI M, MUTO I, SUGAWARA Y, et al. Real-Time Microelectrochemical Observations of Very Early Stage Pitting on Ferrite-Pearlite Steel in Chloride Solutions[J]. Electrochemical Society, 2017,164(6):c261-c268.

[16] KADOWAKI M, MUTO I, SUGAWARA Y, et al. Pitting Corrosion Resistance of Martensite of AISI 1045 Steel and the Benefcial Role of Interstitial Carbon[J]. Electrochemical Society, 2017,164(14):c962-c972.

[17] 胥聪敏,王文渊,宋鹏迪,等.X80 钢在干湿交替与水饱和哈密土壤环境下的腐蚀行为[J].表面技术,2020,49(8):231-240.
XU C M, WANG W Y, SONG P D, et al. Corrosion behavior of X80 pipeline steel in wetting-drying alternating and water saturated hami soil[J]. Surface Technology, 2020,49(8):231-240.

[18] TAN Z W, YANG L Y, ZHANG D L, et al. Development mechanism of internal local corrosion of X80 pipeline steel [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 49:186-201.

[19] HAN P, HAN P J, XIE R Z, et al. Study of the electrochemical corrosion behaviour of X70 Steel in H_2SO_4 contaminated silty soil [J]. International of Electrochemical Science, 2018,13(9): 8 694-9 710.

[20] ZHOU E, WANG J J, MORADI M, et al. Methanogenic archaea and sulfate reducing bacteria induce severe corrosion of steel pipelines after hydrostatic testing[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 48:72-83.

[21] SAXENA A, PRASAD D, HALDHAR R, et al. Use of sarace sahoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H_2SO_4 [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 258:89-97.

[22] SOLTIS J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials — Review[J]. Corrosion Science, 2015,90:5-22.

[23] QIN H, DU Y, LU M, et al. Accelerated corrosion of pipeline steel under dynamic DC stray current interference[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2020,55(8):670-680.

[24] GAO X, YAN R, MA H, et al. Novel preparation system of an organic-inorganic hybrid chemical conversion layer with high chlorine tolerance: A characterization and mechanism study[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 392: 125 739.

[25] NEVILLE A, WANG C. Erosion-corrosion mitigation by corrosion inhibitors—An assessment ofmechanisms [J]. Wear, 2009,267:195-203.

[26] ZHAO J, XIONG D, GU Y, et al. A comparative study on the corrosion behaviors of X100 steel in simulated oilfield brines under the static and dynamic conditions[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering 2019,173:1 109-1 120.

[27] ZHANG G A, LIU D, GUO X P. Corrosion behaviour of N80 carbon steel in formationwater under dynamic supercritical CO_2 condition[J]. Corrosion Science, 2017,120:107-120.

[28] YANGY, LUO X, HONG C S, et al. Characterization, formation and development of scales on L80 steel tube resultingfrom seawater injection treatment[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020,193:107 433.

[29] SINGH A, ANSARI K R, QURAISHI M A, et al. Synthesis and investigation of pyran derivatives as acidizing corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid: Theoretical and experimental approaches[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018,762:347-362.

[30] 杨祖国, 高秋英, 王毛毛, 等. 塔河油田单井加热炉腐蚀机理与防护措施研究[J]. 材料保护, 2020,53(3):150-154.
YANG Z Z, GAO Q Y, WANG M M, et al. Study on Corrosion Mechanism and Protective Measures of Single Well Heating Furnace in Tahe Oilfield [J]. Materials Protection, 2020,53(3):150-154.

[31] MOTTE R, BASILICO E, MINGANTA R, et al. A study by electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis of corrosion product layers formed during CO_2 corrosion of low alloy steel[J]. Corrosion Science, 2020,172:108 666.

[32] CHEN L, WANG Y J, YAO M N, et al. Corrosion kinetics and corrosion mechanisms of BN-ZrO_2-SiCcomposites in molten steel[J]. Corrosion Science, 2014,89:93-100.

[33] LIU Y C, FAN W D, GUO H.A calculation model for the overall process of high temperaturecorrosion mechanism induced by firing coal with high chlorine and sodium content [J]. Energy, 2020,15:118 073.

[34] NUHA H A H. Molecular dynamic simulation of the density and mechanical properties of polyvinyl chloride(PVC)/ high density polyethylene (HDPE) composites based on materials studio[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1 294: 052 062.

[35] BON V, SENKOVSKYY V, SENKOVSKA I, et al. Zr(iv) and Hf(iv) based metal-organic frameworks with reo-topology[J]. Chemical Communications. 2012,48(67):8 407-8 409.

[36] TAKEUCHI F, HIRATSUKAL M, OHMURAL R, et al. Water proton configurations in structures I, II, and H clathrate hydrate unit cells[J]. The Journal of Chemical Physics, 2013,138(12):1-12.

[37] 王超明,胡 军,郑茂盛,等.腐蚀介质在金属表面扩散行为的分子动力学研究[J].化工机械,2015,42(5):658-661.
WANG C M , HU J, ZHENG M S, et al. Molecular dynamics study of Corrosive Medium Diffusion in Metal Surface [J].Chemical Engineering and Machinery, 2015,42(5): 658-661.

[38] GENG C Y, WEN H, ZHOU H,et al. Molecular simulation of the potential of methane reoccupation during the replacement of methane hydrate by CO_2[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009,113(18):5 463-5 469.

[39] LIN W, DELAHAYE A, FOURNAISON L, et al. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate-hydrate of CO_2 + TBAB[J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 264(1):220-227.

[编校:董 雪]

(上接第73页)

[22] 姬梅梅, 朱时珍, 马 壮. 航空航天用金属表面热防护涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2021,50(1):253-266.
JI M M, ZHU S Z, MA Z. Advances in the Research of Thermal Protective Coating on Aerospace Metal Surface[J]. Surface Technology, 2021,50(1): 253-266.

[23] 詹 华,李振东,汪瑞军. GNiCr40Al3Ti 合金表面 Cr/DLC、CrAlN 和 CrN 涂层在去离子水环境中的摩擦磨损性能[J]. 表面技术,2020,49(11): 212-217.
ZHAN H, LI Z D, WANG R J. Friction and Wear Properties of Cr-DLC, CrAlN and CrN Films on GniCr40Al3Ti Alloy Surface in Deionized Water Environment[J]. Surface Technology, 2020,49(11): 212-217.

[24] 张而耕, 陈 强. PECVD 制备 DLC 复合薄膜性能及模具应用[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 298-304.
ZHANG E G, CHEN Q. Properties of DLC Composite Films Prepared by PECVD and Application of Mold[J]. Surface Technology, 2019,48(1): 298-304.

[25] 章杨荣. CrAlN 涂层的制备及其海洋摩擦学性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.
ZHANG Y R. Preparation and Tribological Behaviors in Seawater of CrAlN coating[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Technology, 2016.

[编校:宋 媛]