

2009-05-28

## Effect of Liquid Dispersion on Corrosion Behavior of Metals in Gas/Liquid/Solid Multiphase Corrosion Systems

Jing JIANG

Jia WANG

---

### Recommended Citation

Jing JIANG, Jia WANG. Effect of Liquid Dispersion on Corrosion Behavior of Metals in Gas/Liquid/Solid Multiphase Corrosion Systems[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 135-140.

DOI: 10.61558/2993-074X.1968

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

## 液相分散程度对气-液-固多相体系腐蚀行为的影响

姜晶<sup>1</sup>, 王佳<sup>1, 2\*</sup>

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100;

2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:** 本文提出用三相线界面区参数描述液相分散程度, 研究了三相线界面区阴极过程特征, 建立三相线界面区阴极过程模型, 并探讨了液相覆盖区阴极极限电流和三相线区状态的相关性, 证实了模型计算与实验数据一致性, 进而用三相线界面区阴极过程模型分析液相分散程度对大气以及砂土体系腐蚀行为的影响。

**关键词:** 液相分散度; 气-液-固多相复杂体系; 三相线界面区; 阴极过程; 模型

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

气-液-固多相多界面复杂体系腐蚀行为重要特征之一是液相状态乃腐蚀过程的重要控制因素。大气、海洋飞溅区及土壤、钢筋混凝土腐蚀体系中的气相组分和土壤、混凝土中固体组分需要进入液相才能影响腐蚀过程。液相状态的厚度和分散程度是对腐蚀过程有重要影响的两个因素。液膜厚度对多相体系腐蚀过程影响很早已经受到关注。托马晓夫在 1940 年已经提出大气腐蚀速率随液膜厚度的变化存在极大值<sup>[1]</sup>, 后经微电极技术和 Kelvin 探针技术实验证实<sup>[2-5]</sup>。各种金属薄液膜下的腐蚀测试技术也多有报道并获得快速发展<sup>[4-20]</sup>。相比之下, 液膜分散程度对腐蚀行为影响很少受到注意。不仅因为其影响程度难以评价, 也因为缺乏合适的测量技术和数据分析方法。

液膜分散程度可由液相边缘气-液-固三相线界面区的性质予以描述。与液相主体反应区域相比, 气-液-固三相线界面区(即 0~100 μm 液膜厚度区)具有很高氧传质速率和阴极反应速率, 其 20~30 μm 的薄液层区是溶解氧阴极还原反应速率高达 1 mA/cm<sup>2</sup> 的高速反应区<sup>[4]</sup>。这一现象表明三相线界面区对腐蚀反应具有显著加速作用。金属在半润湿状态土壤中具有最大腐蚀速率<sup>[21]</sup>、金属结

构物在浪花飞溅区和潮差区的腐蚀速率远大于浸没区<sup>[22]</sup>等事实证实了三相线界面区域对腐蚀过程有明显的加速作用。研究气-液-固多相体系三相线界面区性质对于深入认识大气腐蚀、土壤腐蚀和混凝土钢筋腐蚀的作用机理以及发展气-液-固多相体系腐蚀过程的测量技术, 数据解析方法, 模型化, 机理分析乃至腐蚀行为评价预测都具有重要意义。为此, 本文采用电化学方法研究了液相分散程度和三相线界面区性质对气-液-固多相体系腐蚀行为的影响。

## 1 三相线界面区状态参数和液相分散程度

通常认为静态溶液扩散层厚度为 100 μm, 超过这一厚度时, 氧扩散行为与厚度无关; 低于这一厚度, 氧扩散速率随液膜厚度减薄而增加。据此, 定义气-液-固三相交界线向液相区域内部 0~100 μm 厚度的薄液膜覆盖区域为气-液-固三相线界面区, 其对阴极氧还原过程的加速作用取决于它的状态。

气-液-固三相线界面区 (TPB) 结构如图 1 所示, 其中 (a) 为部分浸没溶液的金属-电极体系; (b) 为附着在金属表面的液滴。

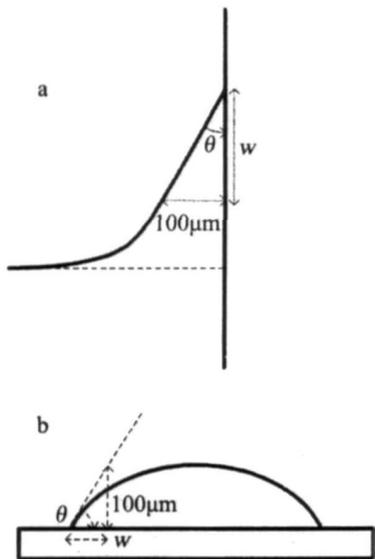


图 1 三相线界面区示意

a 部分浸没在电解液中的金属(片)电极, b 液滴附着在金属表面

Fig 1 Schematic presentation of the three phase boundary zone

a metal electrode under partial immersion in electrolyte b droplet attached on planar electrode surface

表征气-液-固三相线界面区阴极反应参数,定义如下:

1) 三相线界面区宽度 w: 金属表面与液面(或其延长线)相距为 100 μm 的某一点到三相交点的距离,可表示为

w = 100 μm • cotθ (1)

此处, θ为固-液接触角. 由式 1可知, w与 θ密切相关. 通常水性介质在钢铁材料表面具有较强的润湿能力,其接触角均小于 90°,此时 w为一有限值.

2) 三相线界面区长度 L: 与三相线平行且距离为宽度一半的三相线界面区中线长度,通常近似等于液相边缘三相交界线的长度. 如图 1所示,从(a)看 L为水线的长度;由(b)观 L则近似等于液滴的周长 2πr (r为液滴半径).

3) 三相线界面区电极反应面积 S<sub>TPB</sub>: 三相线界面区覆盖的电极表面积,即:

S<sub>TPB</sub> = L • 100 μm • cotθ (2)

4) 单位三相线长度 g: 意即单位面积的三相线界面区长度,表示为

g = L / S (3)

此处 S为总的液相反应区的面积. 与三相线界面区长度 L相比, g为归一化参数,具有较好的有效性及可比性.

以下涉及的各项三相线界面区参数均以上述定义为准.

液相分散程度可按三相线界面区性质描述,并将总三相线界面区与液相反应区的面积比定义为液相分散程度(b),即

b = Σ<sub>i=1</sub><sup>N</sup> S<sub>TPB,i</sub> / S<sub>i</sub> (4)

N为金属表面分散的液滴数, S<sub>i</sub>为第 i滴液相反应面积, S<sub>TPB,i</sub>为与第 i滴液相 TPB区域对应的电极反应面积(见式(2)). 假设各液滴大小均等,将式(2)代入式(4),得

b = (N • L • w) / S = g • w (5)

式中 g为总的单位面积三相线长度. 由式(5)可知,液相分散程度与三相线界面区的状态参数密切相关, g, w值越大,三相线界面区在总的液相反应区所占的面积越大,液相分散程度也就越大. 因此,只需测定三相线界面区参数即可评价液相分散程度在多相体系腐蚀行为中的影响.

### 2 三相线界面区阴极过程特征

对气-液-固多相腐蚀体系,其总的液相反应区可分成三相线界面区及液相主体反应区两个部分. 在液相主体反应区,就本文而言,当液膜厚度超过 100 μm时,其对应的阴极极限电流密度不随液层厚度而变化,表达式为

i<sub>bulk</sub> = nFD<sub>O<sub>2</sub></sub> / 100 μm (6)

式中 n为氧还原反应转移电子数; F为法拉第常数; D<sub>O<sub>2</sub></sub>为溶解氧的扩散系数; C<sub>O<sub>2</sub></sub>为溶解氧浓度; 100 μm为静态扩散层厚度.

在三相线界面区,其阴极极限电流随液层厚度(δ)的减薄呈先增后减的趋势<sup>[2-5]</sup>,并于 20~30 μm附近出现极大值. 根据这一变化规律可将三相线界面区大体分为如图 2所示 3个部分,即

(I) 30 μm < δ < 100 μm: 由于液层厚度小于扩散层厚度,该区域阴极极限电流密度随液层厚度的减少而逐渐增加,可表示为

i<sub>TPB</sub> = nFD<sub>O<sub>2</sub></sub> C<sub>O<sub>2</sub></sub> / δ (7)

式中 n, F, D<sub>O<sub>2</sub></sub>, C<sub>O<sub>2</sub></sub>意义同式(6), δ为液膜厚

度.

(II)  $20 \mu\text{m} < \delta < 30 \mu\text{m}$ , 在该区域范围内阴极极限电流密度  $i_{i, \text{TPB} 2}$  近似为一定值, 不随液膜厚度变化.

(III)  $0 < \delta < 20 \mu\text{m}$ , 在该区域内阴极极限电流密度随液膜厚度的减小开始迅速降低, 可归因于电流不均匀分布<sup>[4]</sup>等多种原因引起, 近似表达为

$$i_{i, \text{TPB} 3} = A \cdot \delta^a \quad (8)$$

式中 A, a 均为常数.

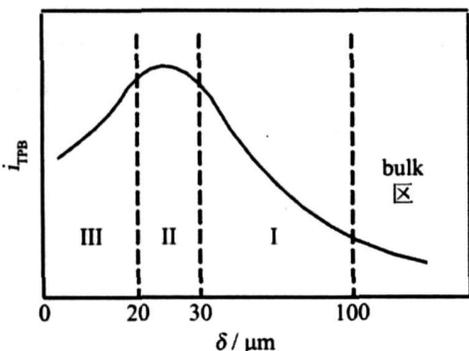


图 2 三相线界面区的阴极极限电流随液膜厚度的变化

Fig 2 Cathodic limiting current of TPB zone vs  $\delta$

### 3 三相线界面区阴极过程模型

据图 2 三相线界面区的阴极极限电流当为上述 3 个区域阴极极限电流之和:

$$i_{i, \text{TPB}} = \sum_i i_{i, \text{TPB} i} = i_{i, \text{TPB} 1} + i_{i, \text{TPB} 2} + i_{i, \text{TPB} 3} \quad (9)$$

设以三相交点为 x 轴原点, 该轴平行于金属表面且指向液相内部, 如图 3 所示.

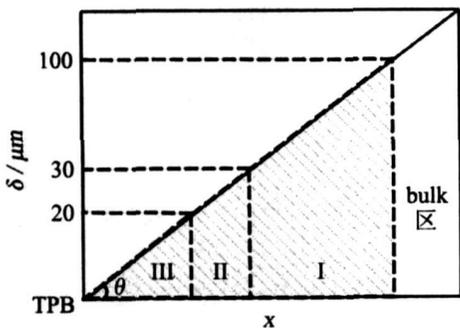


图 3 三相线界面区分区示意

Fig 3 Schematic diagram of the division of TPB zone

取 x 为积分变量, 在积分区间内任一小段区间 ( $x, x + dx$ ) 的电流密度可表示为

$$d i_{i, \text{TPB} i} = i_{i, \text{TPB} i} \cdot L \cdot dx \quad (10)$$

根据图 3

$$x = \delta \cdot \cot \theta \quad (11)$$

代入式 (10) 同时考虑到  $\theta$  与  $\delta$  无关, 得

$$d i_{i, \text{TPB} i} = i_{i, \text{TPB} i} \cdot L \cdot \cot \theta \cdot d \delta \quad (12)$$

将式 (7)、(8) 分别代入式 (12), 并积分, 依次得

$$i_{i, \text{TPB} 1} = n F D_{O_2} C_{O_2} \cdot L \cdot \cot \theta \cdot \int_{30}^{100} \frac{d \delta}{\delta} = \ln \frac{10}{3} n F D_{O_2} C_{O_2} \cdot L \cdot \cot \theta \quad (13)$$

$$i_{i, \text{TPB} 2} = i_{i, \text{TPB} 2} \cdot L \cdot \cot \theta \cdot \int_{20}^{30} d \delta = 0.001 \cdot i_{i, \text{TPB} 2} \cdot L \cdot \cot \theta \quad (14)$$

$$i_{i, \text{TPB} 3} = A \cdot L \cdot \cot \theta \int_0^{20} \delta^{a/2} d \delta = \frac{A \cdot (0.002)^{1+a/2}}{1+a/2} \cdot L \cdot \cot \theta \quad (15)$$

将式 (13~15) 代入式 (9), 整理后, 有:

$$i_{i, \text{TPB}} = \left[ \ln \frac{10}{3} n F D_{O_2} C_{O_2} \cdot \text{TPB} + 0.001 \cdot i_{i, \text{TPB} 2} + \frac{A \cdot (0.002)^{1+a/2}}{1+a/2} \right] \cdot L \cdot \cot \theta = \text{const} \cdot L \cdot \cot \theta \quad (16)$$

式中 const 是与 TPB 状态无关的常数. 将式 (2) 代入式 (16), 则流过三相线界面区的阴极极限电流密度为

$$\overline{i_{i, \text{TPB}}} = \frac{\text{const}}{100 \mu\text{m}} \quad (17)$$

### 4 三相线界面区加速阴极过程模型

如前所述, 总的阴极极限电流值为液相主体反应区及三相线界面区阴极极限电流的加和, 假设这两个区域的阴极过程均为氧扩散控制, 则总的阴极极限电流可表示为

$$i_i = i_{i, \text{bulk}} + i_{i, \text{TPB}} = i_{i, \text{bulk}} \cdot S_{\text{bulk}} + \overline{i_{i, \text{TPB}}} \cdot S_{\text{TPB}} \quad (18)$$

已知

$$S_{\text{bulk}} + S_{\text{TPB}} = S \quad (19)$$

将式 (19) 代入式 (18), 可得

$$i_i = i_{i, \text{bulk}} + (\overline{i_{i, \text{TPB}}} - i_{i, \text{bulk}}) \cdot \frac{L}{S} \cdot w = i_{i, \text{bulk}} + (\overline{i_{i, \text{TPB}}} - i_{i, \text{bulk}}) \cdot g \cdot w \quad (20)$$

即总的阴极极限电流与三相线界面区的状态参数 ( $g, w$ ) 密切相关. 考虑到  $\overline{i_{i, \text{TPB}}} \gg i_{i, \text{bulk}}$ <sup>[2-4]</sup>, 且  $\overline{i_{i, \text{TPB}}}$ 、 $i_{i, \text{bulk}}$  均为常数, 则有

$$i_i = A + B \cdot g \cdot w \quad (21)$$

显然,  $i_i$  随  $g$  及  $w$  的增加而线性增加. 参照结合文献 [26], 按式 (21) 计算  $i_i \sim g$  变化关系并与实验数据比较, 结果如图 4 所示. 显然, 模型计算与实

验结果基本一致,证实了这一模型的有效性和合理性.

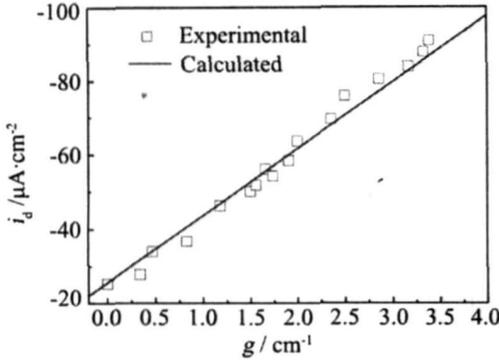


图 4 模拟的阴极极限电流随 g 值的变化与实验数据的对比

Fig 4 Comparison between the calculated cathodic limiting current as a function of g and experimental data

### 5 应 用

#### 5.1 液相分散程度对大气体系腐蚀行为影响

据文献 [24],对大气腐蚀体系,其液相分散程度及总的阴极极限电流与三相线界面区参数关系分别如式 (22)、(23)所示.

$$b = \frac{C \cdot \pi \cdot 100\mu\text{m} \cdot \cot\theta}{S_M} \cdot d^{-2} = \text{const}_1 \cdot d^{-2} \quad (22)$$

$$I = \frac{1}{4} \pi C \cdot i_{\text{bulk}} \cdot d^{-1} + \pi C \cdot 100\mu\text{m} \cdot \cot\theta \cdot (i_{\text{TPB}} - i_{\text{bulk}}) \cdot d^{-2} = \text{const}_2 \cdot d^{-1} + \text{const}_3 \cdot d^{-2} \quad (23)$$

式中, d 为液滴直径, S<sub>M</sub> 为金属表面面积, C 为常数,其它参数意义同前. 据此得出总的阴极极限电流与液相分散程度的相关性如图 5 所示. 由图可知,阴极极限电流随液相分散程度的增加而线性增加. 根据图中给出的线性拟合方程估算, b=0 时 i<sub>g</sub> 约为 56.4 μA·cm<sup>-2</sup>; 当 b 增加到 0.5 时,即三相线界面区的面积达到总的电极反应面积中的一半, i<sub>g</sub> 高达 294.1 μA·cm<sup>-2</sup>, i<sub>g</sub> 几乎是 b=0 时的 5 倍. 这一行为证实了液相分散程度对大气腐蚀行为的重要影响.

#### 5.2 液相分散程度对土壤(砂土)腐蚀体系行为影响

按文献 [25],模拟的砂土腐蚀体系的液相分散程度及总的阴极极限电流与三相线界面区参数

关系如式 (24)、(25)所示.

$$b = \frac{N}{S_M} \cdot 100\mu\text{m} \cdot \cot\theta \cdot \pi d = \text{const}_4 \cdot d \quad (24)$$

$$I = N \cdot \left[ \frac{1}{4} i_{\text{bulk}} \cdot \pi d^2 + 100\mu\text{m} \cdot (i_{\text{TPB}} - i_{\text{bulk}}) \cdot \pi d \cdot \cot\theta \right] = \text{const}_5 \cdot d^2 + \text{const}_6 \cdot d \quad (25)$$

式中 N 为金属表面分散的液滴数, φ 为土壤孔隙度,其它参数意义同前. 据此,得出总的阴极极限电流与液相分散程度的相关性如图 6 所示. 由图可知, I 随液相分散度的增加而线性增加,与图 5 实验结果近似一致,且土壤颗粒度越小, I 值越大,证实了液相分散程度对砂土体系阴极过程也有重要的影响.

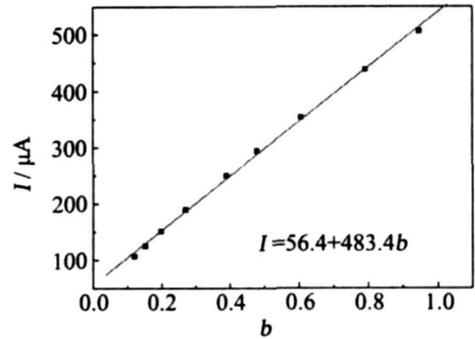


图 5 模拟的阴极极限电流随液相分散程度变化关系

Fig. 5 Simulated cathodic limiting current as a function of liquid dispersion for atmospheric corrosion

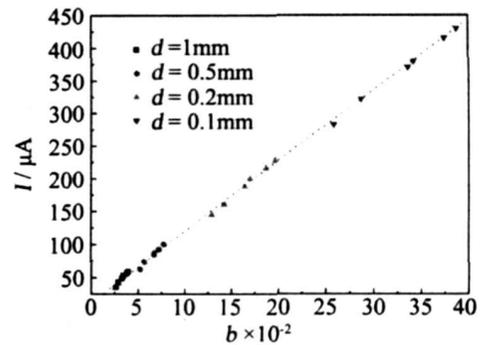


图 6 模拟的阴极极限电流随液相分散程度变化关系

Fig. 6 Simulated cathodic limiting current as a function of liquid dispersion for sandy soil corrosion

### 6 结 论

金属表面液相分散状态是影响气-液-固多相体系腐蚀行为的重要因素. 对气-液-固分散体系

无论是低分散的大气腐蚀体系,还是高分散的砂土腐蚀体系,其阴极极限电流值均随液相分散程度的增加而线性增加,证实了可以用三相线界面区参数有效评价液相分散状态对气-液-固多相体系腐蚀行为的影响。

## 参考文献 (References):

- [1] Tamashov N D. Development of the electrochemical theory of metallic corrosion [J]. *Corrosion*, 1964, 20 (76): 7-14.
- [2] Tsunoi T, Nishikata A, Wang J. Electrochemical studies on corrosion under water film [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1995, 198(1/2): 161-168.
- [3] Nishikata A, Ichihara V, Hayashi V, et al. Influence of electrolyte layer thickness and pH on the initial stage of the atmospheric corrosion of iron [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1244-1252.
- [4] Wang Jia, Tsunoi T. An investigation on oxygen reduction under thin electrolyte layer using Kelvin probe reference electrode [J]. *Journal of Chinese Society Corrosion Protection (in Chinese)*, 1995, 15(3): 180-188.
- [5] Wang Jia, Tsunoi T. Electrochemical measurement under thin electrolyte layer using Kelvin probe reference electrode [J]. *Journal of Chinese Society Corrosion Protection (in Chinese)*, 1995, 15(3): 173-179.
- [6] Wemer Lang Rolf Zander. Salting-out of oxygen from aqueous electrolyte solutions prediction and measurement [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1986, 25(4): 775-782.
- [7] Nishikata A, Ichihara Y, Tsunoi T. An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study [J]. *Corrosion Science*, 1995, 37(6): 897-911.
- [8] Nishikata A, Yamashita Y, Isatayama H, et al. An electrochemical impedance study on atmospheric corrosion of steels in a cyclic wet-dry condition [J]. *Corrosion Science*, 1995, 37(12): 2059-2069.
- [9] Vera Cruz R P, Nishikata A, Tsunoi T. AC impedance monitoring of pitting corrosion of stainless steel under a wet-dry cyclic condition in chloride-containing environment [J]. *Corrosion Science*, 1996, 38(8): 1397-1406.
- [10] Nishikata A, Ichihara Y, Tsunoi T. Electrochemical impedance spectroscopy of metals covered with a thin electrolyte layer [J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41 (7/8): 1057-1062.
- [11] Vera Cruz R P, Nishikata A, Tsunoi T. Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments [J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(1): 125-139.
- [12] ElMahdy G A, Nishikata A, Tsunoi T. AC impedance study on corrosion of 55% Al-Zn alloy-coated steel under thin electrolyte layers [J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(6): 1509-1521.
- [13] KyungWoo Chung, KwangBum Kim. A study of the effect of concentration build-up of electrolyte on the atmospheric corrosion of carbon steel during drying [J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(3): 517-531.
- [14] Cheng Y L, Zhang Z. A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers [J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(7): 1649-1667.
- [15] Tsutsumi Y, Nishikata A, Tsunoi T. Pitting corrosion mechanism of type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions [J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(3): 1394-1407.
- [16] Yadav A P, Katayama H, Noda K, et al. Effect of Al on the galvanic ability of Zn-Al coating under thin layer of electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(7): 2411-2422.
- [17] Yamashita M, Nagano H, Oriani R A. Dependence of corrosion potential and corrosion rate of a low-alloy steel upon depth of aqueous solution [J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(9): 1447-1453.
- [18] Nazarov A, Thierry D. Rate-determining reactions of atmospheric corrosion [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(17/18): 2717-2724.
- [19] Frankel G S, Staumann M, Rohwerder M, et al. Potential control under thin aqueous layers using a Kelvin Probe [J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(4): 2021-2036.
- [20] Yadav A P, Katayama H, Noda K, et al. Surface potential distribution over a zinc/steel galvanic couple corroding under thin layer of electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(9): 3121-3129.
- [21] Wang Jia (王佳). Electrochemical study on corrosion behaviour of steels in sand with water [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology (in Chinese)*, 1997, 15(4): 369-372.
- [22] Núñez L, Reguera E, Corvo F, et al. Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island [J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(2): 461-484.
- [23] Jiang Jing, Wang Jia, Lu Yong-hong, et al. Effect of length of gas/liquid/solid three-phase boundary zone

on cathodic and corrosion behavior of metals [ J].  
Electrochimica Acta 2009, 54(5): 1426-1435.

[24] Jiang Jing(姜晶). The role of liquid distribution state  
in gas/liquid/solid multiphase corrosion systems[D].  
Qingdao Ocean University of China 2009.

[25] Wang Weiwei(王伟伟). The role of liquid dispersion  
in sand/water/metal multiphase corrosion systems  
[D]. Qingdao Ocean University of China 2008.

## Effect of Liquid Dispersion on Corrosion Behavior of Metals in Gas/Liquid/Solid Multiphase Corrosion Systems

JIANG Jing<sup>1</sup>, WANG Jia<sup>1, 2\*</sup>

(1. Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** Liquid dispersion, described by the parameters of gas/liquid/solid three-phase boundary (TPB) zone of dispersed liquid on a metal surface, is an important property of liquid state influencing corrosion behavior of metals in gas/liquid/solid multiphase corrosion systems. In our paper, the characterisation of cathodic oxygen reduction process in TPB zone was discussed, and a model describing the cathodic process of TPB zone was developed. On this basis, the relationship between the cathodic limiting current and the TPB parameters was studied, and the simulation results were in good agreement with the experimental data. The role of liquid dispersion in atmospheric and sandy soil corrosion systems was also simulated.

**Key words:** liquid dispersion; gas/liquid/solid multiphase corrosion systems; three-phase boundary; cathodic process; modeling