

## 基于Fe-H<sub>2</sub>O、Cr-H<sub>2</sub>O、Zr-H<sub>2</sub>O体系的高温电位-pH理论计算

杨 , 杨 雨, 陈云明, 曹 骐, 熊 伟, 鲁芸芸, 伍晓勇

### Theoretical Calculation of High Temperature Potential-pH Based on Fe-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O and Zr-H<sub>2</sub>O Systems

Yang Yang, Yang Yu, Chen Yunmin, Cao Qi, Xiong Wei, Lu Yunyun, and Wu Xiaoyong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13832/j.jnpe.2022.01.0110>

#### 您可能感兴趣的其他文章

##### Articles you may be interested in

#### 添加纳米Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的ODS-HT9钢的显微结构和性能

Effect of Nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Microstructure and Properties of ODS-HT9 Steel

核动力工程. 2020, 41(2): 27-31

#### 超临界CO<sub>2</sub>环境下Fe-22Cr-25Ni奥氏体耐热钢的腐蚀行为研究

Corrosion Behavior Study of Fe-22Cr-25Ni Austenitic Heat-Resistant Steel under Supercritical CO<sub>2</sub> Condition

核动力工程. 2021, 42(6): 93-99

#### UO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>燃料芯块制备技术初步研究

Research on Preparation Technology of UO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fuel Pellets

核动力工程. 2018, 39(5): 47-50

#### 超高温下核级316H不锈钢材料基础特性研究

Research on Fundamental Characteristics of Nuclear Grade 316H Stainless Steel at Ultra High Temperature

核动力工程. 2021, 42(4): 270-276

#### 高温气冷堆非纯氦气环境下高温合金碳迁移的化学动力学研究

Study on Chemical Kinetics of Carbon Migration in Superalloys in the Non-Pure Helium Environment in High Temperature Gas Cooled Reactors

核动力工程. 2021, 42(5): 226-231

#### 饱和氧浓度铅铋共晶合金中Cu/Cu<sub>2</sub>O型氧传感器性能研究

Accuracy and Responsiveness Test Study of Cu/Cu<sub>2</sub>O Oxygen Sensor in Oxygen Saturated Lead-Bismuth Eutectic

核动力工程. 2020, 41(4): 181-184



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

文章编号: 0258-0926(2022)01-0110-06; doi:10.13832/j.jnpe.2022.01.0110

# 基于 Fe-H<sub>2</sub>O、Cr-H<sub>2</sub>O、Zr-H<sub>2</sub>O 体系 的高温电位-pH 理论计算

杨 旸, 杨 雨, 陈云明\*, 曹 骐, 熊 伟, 鲁芸芸, 伍晓勇

中国核动力研究设计院, 成都, 610213

**摘要:** 本文从热力学角度出发, 利用能斯特方程进行计算, 研究了 423、573 K 温度条件下 Fe-H<sub>2</sub>O 体系、Cr-H<sub>2</sub>O 体系及 Zr-H<sub>2</sub>O 体系的电位-pH 图 (*E*-pH 图), 从理论上说明了铁、铬、锆 3 种反应堆结构材料的主要组成元素在高温高压水中, 受电位、pH 影响的腐蚀行为倾向, 为后续在堆内水化学环境中进行材料电化学腐蚀试验研究以预防材料的腐蚀、延长材料的使用寿命提供了数据参考。

**关键词:** 热力学计算; 铁-水体系; 铬-水体系; 锆-水体系; 高温; 电位-pH 图

**中图分类号:** TL34 **文献标志码:** A

## Theoretical Calculation of High Temperature Potential-pH Based on Fe-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O and Zr-H<sub>2</sub>O Systems

Yang Yang, Yang Yu, Chen Yunmin\*, Cao Qi, Xiong Wei, Lu Yunyun, Wu Xiaoyong

Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610213, China

**Abstract:** From the perspective of thermodynamics, this paper uses the Nernst equation to calculate the potential-pH diagrams (*E*-pH diagrams) of the Fe-H<sub>2</sub>O system, Cr-H<sub>2</sub>O system and Zr-H<sub>2</sub>O system at temperatures of 423 K and 573 K. This paper theoretically explain the corrosion behavior tendency of the main constituent elements of reactor structural materials of iron, chromium and zirconium in high temperature and high pressure water, which are affected by potential and pH. This provides data reference for the materials electrochemical corrosion tests in the water chemical environment in reactor, preventing the corrosion of the material, and extending the service life of the material.

**Key words:** Thermodynamic calculation, Iron-water system, Chromium-water system, Zirconium-water system, High temperature, Potential-pH diagram

### 0 引言

铁、铬、锆是应用于反应堆燃料包壳和压力管等关键设备合金材料的主要组成元素, 研究这些金属在水化学环境中的腐蚀情况, 确保堆运行的安全与稳定, 是核领域重要的研究方向之一。

在水化学环境下, 铁、铬、锆金属表面会自发的形成一层由金属氧化物组成的氧化膜, 这层氧化膜可以避免基质金属与溶液进一步接触, 从而保护基质金属不被持续腐蚀<sup>[1-3]</sup>。材料表面适当

厚度的氧化膜能阻止材料被进一步腐蚀, 但过厚或过薄的氧化膜则会更易破裂, 从而加速腐蚀<sup>[4]</sup>。从热力学的角度来说, 减缓腐蚀过程即表示金属的氧化物相较纯金属元素更稳定<sup>[5]</sup>, 例如金属元素具有更活泼的价态, 从而使得金属元素不断形成氧化物, 氧化物破损脱落后, 基质金属表面继续被氧化, 不断循环。研究表明, 氧化膜的脱落、溶解与析出, 除其本身的化学稳定性外, 还受到温度、电位、pH 等因素的影响<sup>[6]</sup>, 这些情况可以

收稿日期: 2021-03-02; 修回日期: 2021-12-22

作者简介: 杨 旸 (1991—), 女, 实习研究员, 现从事回路水化学腐蚀与防护工作, E-mail: m13984407381@163.com

被反映在电位-pH 图 (*E*-pH 图) 中<sup>[7-8]</sup>。*E*-pH 图作为研究电化学腐蚀的有利工具, 可以快速清晰地确定金属在给定介质及条件下是处于稳定状态、钝化状态还是腐蚀状态, 而为抑制或减缓金属的电化学腐蚀, 可以采用调整电位或 pH 的方法, 使金属处于 *E*-pH 图中的稳定区域范围内。

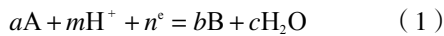
由于 *E*-pH 图可以直观地描述体系的电化平衡状态, 故 *E*-pH 图常用于说明及预测金属-水体系的腐蚀情况, 进一步用于抗腐蚀合金, 如不锈钢的腐蚀行为研究。现有的金属-水体系 *E*-pH 图主要集中在单一温度下 (室温), 而高温下的研究由于缺少统一的热力学实验数据及参考数据, 故少有文章发表。

本文基于室温下热力学数据以及能斯特 (Nernst) 方程, 利用经验公式进行计算, 获得 Fe-H<sub>2</sub>O 体系、Cr-H<sub>2</sub>O 体系及 Zr-H<sub>2</sub>O 体系高温下 (432、573 K) 必要的全部热力学数据, 目的在于研究 432、573 K 下, 可溶物活度=1 的 Fe-H<sub>2</sub>O 体系、Cr-H<sub>2</sub>O 体系及 Zr-H<sub>2</sub>O 体系的 *E*-pH 图, 为今后的堆内水化学条件对结构材料的电化学腐蚀影响研究提供数据参考。

## 1 热力学计算

### 1.1 计算原理

对于一般反应式:



式中, *a*、*m*、*b*、*c* 分别为物质 A、H<sup>+</sup>、物质 B 和 H<sub>2</sub>O 的化学计量系数; *n* 为电化学反应的电子转移数。在稀溶液中, 温度 *T* 下反应式的电化学电位 *E<sub>T</sub>* 与 pH 值的关系可以根据 Nernst 方程简化为如下平衡式:

$$E_T = E_T^0 - 2.303 (RTm/nF)pH - 2.303(RT/nF)lg(a_B/a_A) \quad (2)$$

式中, *F* 为 Faraday 常数, 数值为 96500; *R* 表示标准气体常数, *R* = 8.314 J/(K · mol); *a<sub>A</sub>* 和 *a<sub>B</sub>* 为物质 A 和 B 的活度, 在稀溶液中, 物质的活度约等于浓度 (mol/L), 固体的活度为 1; *E<sub>T</sub><sup>0</sup>* 为在温度 *T* 下反应式的标准电化学电位, 其与反应式的标准吉布斯自由能 ( $\Delta G_T^0$ ) 或反应平衡常数 (*K*) 关系如下:

$$\Delta G_T^0 = -nFE_T^0 = -RT \ln K \quad (3)$$

因此, 若计算得到反应式 (3) 的  $\Delta G_T^0$  或 *K*, 即可得到反应式标准电化学电位 *E<sub>T</sub><sup>0</sup>*, 即可得对应

*E*-pH 反应关系式 (2), 从而绘制出横坐标为 pH、纵坐标为 *E<sub>T</sub>* 的 *E*-pH 图。

### 1.2 热力学计算过程

根据 1.1 节中的计算原理, 温度 *T* 下的  $\Delta G_T^0$  为:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 - (T - 298)S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT - \int_{298}^T C_p/T dT \quad (4)$$

式中,  $\Delta G_{298}^0$  为物质在 298 K 下的标准吉布斯自由能; *S<sub>298</sub><sup>0</sup>* 为物质在 298 K 下的标准熵; *C<sub>p</sub>* 为物质在 298 K~*T* 之间的恒压摩尔热容, 其表达式为:

$$C_p = x_0 + x_1T + x_2T^{-2} + x_3T^2 \quad (5)$$

式中, *x<sub>i</sub>* (*i* 取 0, 1, 2, 3) 是常数; 通过热力学手册查询可得获得  $\Delta G_T^0$ 、*S<sub>298</sub><sup>0</sup>*、 $\Delta G_{298}^0$  以及 *C<sub>p</sub>*。常见物质的热力学数据, 如表 1 所示。

## 2 Fe-H<sub>2</sub>O 体系的 *E*-pH 图

由于 Fe-H<sub>2</sub>O 体系反应式<sup>[10]</sup> 中 FeOOH、FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>、FeO 等不稳定存在, Fe(OH)<sub>2</sub> 和 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀物等不计入, 故 Fe-H<sub>2</sub>O 体系在 423、573 K 下的主要反应式见表 2。根据热力学数据<sup>[11]</sup> 计算可得 Fe-H<sub>2</sub>O 体系的主要反应方程式如表 3。根据表 3 绘制出 Fe-H<sub>2</sub>O 体系 *E*-pH 图 (图 1)。

表 1 298 K 常见物质的热力学数据<sup>[9]</sup>

Tab. 1 Thermodynamic Data of Common Substances at 298 K

物质	$\Delta G_{298}^0/(KJ \cdot mol^{-1})$	$S_{298}^0/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	$C_p/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
H <sub>2</sub>	0	130.68	28.836
O <sub>2</sub>	0	205.152	29.378
H <sub>2</sub> O	-237.14	69.95	75.351
H <sup>+</sup>	0	0	0
e <sup>-</sup>	0	65.285	0

表 2 Fe-H<sub>2</sub>O 体系的主要 *E*-pH 反应式

Tab. 2 Main *E*-pH Equations of Fe-H<sub>2</sub>O System

序号	反应式
(a)	O <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +4e <sup>-</sup> =2H <sub>2</sub> O
(b)	2H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup> =H <sub>2</sub>
1	Fe <sup>2+</sup> +H <sub>2</sub> O=FeOH <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>
2	Fe <sup>2+</sup> +2H <sub>2</sub> O=Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> +2H <sup>+</sup> +e <sup>-</sup>
3	3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup> =2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O
4	2Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> =Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+2H <sup>+</sup>
5	Fe <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> =Fe
6	HFeO <sub>2</sub> <sup>-</sup> +3H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup> =Fe+2H <sub>2</sub> O

表3 不同温度下 Fe-H<sub>2</sub>O 体系主要反应式的 E-pH 计算式

Tab. 3 E-pH Calculation Formula of Main Equations of Fe-H<sub>2</sub>O System at Different Temperatures

序号	计算式	
	423 K	573 K
(a)	$E=1.209-0.084\text{pH}+0.0211\lg a_{\text{O}_2}$	$E=1.116-0.114\text{pH}+0.0281\lg a_{\text{O}_2}$
(b)	$E=0.082-0.084\text{pH}-0.042\lg a_{\text{H}_2}$	$E=0.103-0.114\text{pH}-0.057\lg a_{\text{H}_2}$
1	$\text{pH}=4.11+\lg(\text{FeOH}^+/\text{Fe}^{2+})$	$\text{pH}=2.55+\lg(\text{FeOH}^+/\text{Fe}^{2+})$
2	$E=1.274-0.1679\text{pH}+0.839\lg[\text{Fe}(\text{OH})_2^+/\text{Fe}^{2+}]$	$E=1.32-0.2274\text{pH}+0.1137\lg[\text{Fe}(\text{OH})_2^+/\text{Fe}^{2+}]$
3	$E=0.28-0.084\text{pH}$	$E=0.29-0.114\text{pH}$
4	$2\text{pH}=-16.74-\lg\{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]^2\}$	$2\text{pH}=-15.67-\lg\{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]^2\}$
5	$E=-0.307+\lg(\text{Fe}^{2+})$	$E=-0.272+\lg(\text{Fe}^{2+})$
6	$E=0.497-0.13\text{pH}+0.042\lg(\text{HFeO}_2^-)$	$E=0.398-0.17\text{pH}+0.057\lg(\text{HFeO}_2^-)$

表中离子符号表示该离子的浓度

图 1 中平行倾斜虚线表示氧跟氢的平衡电位线，下方的线代表氢线 [H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>(g)]，低于该线电位将导致氢的释放。从图 1 可得出，温度的升高，Fe-H<sub>2</sub>O 体系的免蚀区（金属本身的稳定性）范围减小，且在酸性区域内（pH<7）免蚀区受温度的

影响小于碱性区域内（pH>7），这说明温度升高对酸性环境下 Fe-H<sub>2</sub>O 体系的影响小于碱性环境。温度升高时，体系钝化区域减小，钝化氧化物为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在 pH 为 6 左右时，增大电位 Fe 氧化为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，继续升高电位会将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 氧化成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 是 Fe 的稳定氧化体，通常希望调节体系 pH 及电位以使体系处在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 稳定存在的钝区域范围。

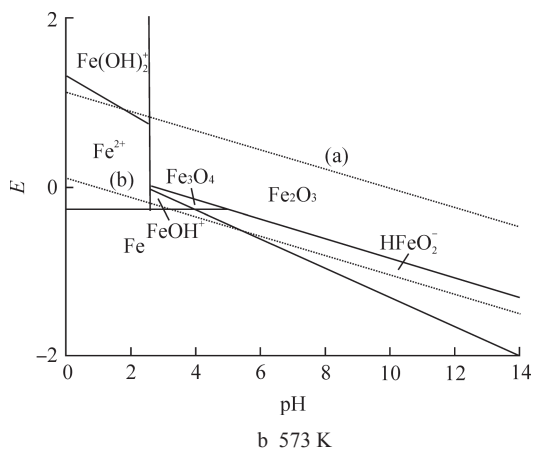
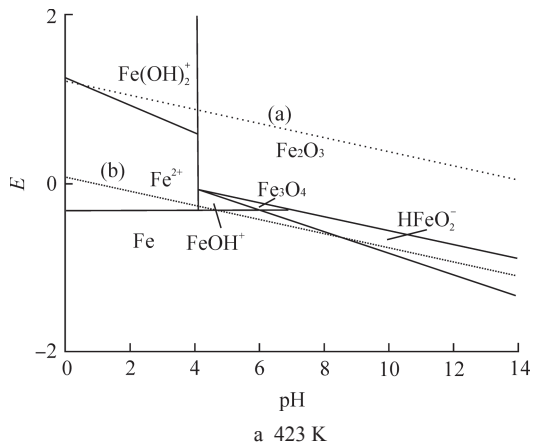


图 1 Fe-H<sub>2</sub>O 体系的 E-pH 图

Fig. 1 E-pH Diagrams of Fe-H<sub>2</sub>O System

### 3 Zr-H<sub>2</sub>O 体系的 E-pH 图

根据文献 [8]，Zr-H<sub>2</sub>O 体系中的主要反应如表 4 所示。体系中主要成分的热力学数据<sup>[12]</sup>可通过查表计算获得。在 Zr-H<sub>2</sub>O 体系中，假设溶液物质浓度均为 1 mol/L，则通过计算可得 Zr-H<sub>2</sub>O 体系在 423、573 K 下的主要反应方程式，如表 5 所示。根据表 5 计算式绘制出的 E-pH 图（图 2）。

表 4 Zr-H<sub>2</sub>O 体系的 E-pH 反应式

Tab. 4 E-pH Equations of Zr-H<sub>2</sub>O System

序号	反应式
(a)	$2\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_2$
(b)	$2\text{H}_2\text{O}=\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^-$
1	$\text{Zr}^{4+}+\text{H}_2\text{O}=\text{ZrO}^{2+}+2\text{H}^+$
2	$\text{ZrO}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}=\text{HZrO}_3^-+3\text{H}^+$
3	$\text{Zr}+2\text{H}_2\text{O}=\text{ZrO}_2+4\text{H}^++4\text{e}^-$
4	$\text{Zr}^{4+}+2\text{H}_2\text{O}=\text{ZrO}_2+4\text{H}^+$
5	$\text{ZrO}^{2+}+\text{H}_2\text{O}=\text{ZrO}_2+2\text{H}^+$
6	$\text{ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{HZrO}_3^-+\text{H}^+$
7	$\text{Zr}=\text{Zr}^{4+}+4\text{e}^-$
8	$\text{Zr}+\text{H}_2\text{O}=\text{ZrO}^{2+}+2\text{H}^++4\text{e}^-$
9	$\text{Zr}+3\text{H}_2\text{O}=\text{HZrO}_3^-+5\text{H}^++4\text{e}^-$

表 5 Zr-H<sub>2</sub>O 体系的 E-pH 计算式  
Tab. 5 E-pH Calculation Formula of Zr-H<sub>2</sub>O System

序号	反应式	
	423 K	573 K
1	2pH=3.955+lg(Zr <sup>4+</sup> /ZrO <sup>2+</sup> )	2pH=1.027+lg(Zr <sup>4+</sup> /ZrO <sup>2+</sup> )
2	3pH=-19.857+lg(ZrO <sup>2+</sup> /HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	3pH=-5.659+lg(ZrO <sup>2+</sup> /HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
3	E=1.336-0.084pH-0.021lg(Zr/ZrO <sub>2</sub> )	E=1.445-0.114pH-0.028lg(Zr/ZrO <sub>2</sub> )
4	4pH=-3.361+lg(Zr <sup>4+</sup> /ZrO <sub>2</sub> )	4pH=8.08+lg(Zr <sup>4+</sup> /ZrO <sub>2</sub> )
5	2pH=-7.316+lg(ZrO <sup>2+</sup> /ZrO <sub>2</sub> )	2pH=6.96+lg(ZrO <sup>2+</sup> /ZrO <sub>2</sub> )
6	pH=-12.542+lg(ZrO <sub>2</sub> /HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	pH=-12.62+lg(ZrO <sub>2</sub> /HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
7	E=1.41-0.021lg(Zr/Zr <sup>4+</sup> )	E=1.22-0.028lg(Zr/Zr <sup>4+</sup> )
8	E=1.489-0.042pH-0.021lg(Zr/ZrO <sup>2+</sup> )	E=1.25-0.057pH-0.028lg(Zr/ZrO <sup>2+</sup> )
9	E=1.073-0.105pH-0.021lg(Zr/HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	E=1.086-0.142pH-0.028lg(Zr/HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
(a)	E=-0.084pH	E=0.114pH
(b)	E=-1.282-0.084pH	E=-1.367-0.1144pH

表中离子符号表示该离子的浓度

图 2 表明，在电位较低的区域锆金属位于免腐蚀区，随着电位升高逐渐进入腐蚀区或钝化区，这表明在电位较低或温度较低的情况下，纯锆是一种抗腐蚀性能较好的金属，随电位升高，锆金属发生腐蚀的可能性增大。常温下，当 pH 为 7 左右时，区域主要为钝化区，以 ZrO<sub>2</sub> 形式存在，温度升高至 573 K 时，钝化区域消失，直接进入腐蚀区域。锆金属在酸性腐蚀区，主要以 Zr<sup>4+</sup>、ZrO<sup>2+</sup> 形式存在，在弱酸腐蚀区，主要以 ZrO<sup>2+</sup> 形式存在；在碱性腐蚀区主要以 HZrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 形式存在。在强酸强碱体系中锆合金表面会发生腐蚀反应，在中性环境中则会由于钝化现象，使得锆保持良好的耐腐蚀性。随着温度的升高，免腐蚀区域面积变化不大，但钝化区明显缩小，腐蚀区增大，这说明锆的抗腐蚀性降低。这从热力学上证明了锆在高温条件下使用具有一定局限性，这一情况可以通过阴极保护方法降低电极电位，使其进入免腐蚀范围之内。

#### 4 Cr-H<sub>2</sub>O 体系的 E-pH 图

根据文献 [13]，Cr-H<sub>2</sub>O 体系中的反应如表 6 所示。在 Cr-H<sub>2</sub>O 体系中，CrOH<sup>2+</sup>、CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>(aq)、Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> 不稳定存在，Cr(OH)<sub>2</sub> 及 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀不计入，根据热力学数据 [14] 计算出 Cr-H<sub>2</sub>O 体系在 423、573 K 下的主要反应式如表 7 所示。按表 7 绘制 Cr-H<sub>2</sub>O 体系 E-pH 图 (图 3)。从图 3 中可以看出温度升高，免蚀区减小，且随着温度的升

高，Cr<sup>2+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 的存在区域下降，CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的存在区域增大。从 E-pH 图中可用看出，Cr-H<sub>2</sub>O 体系在

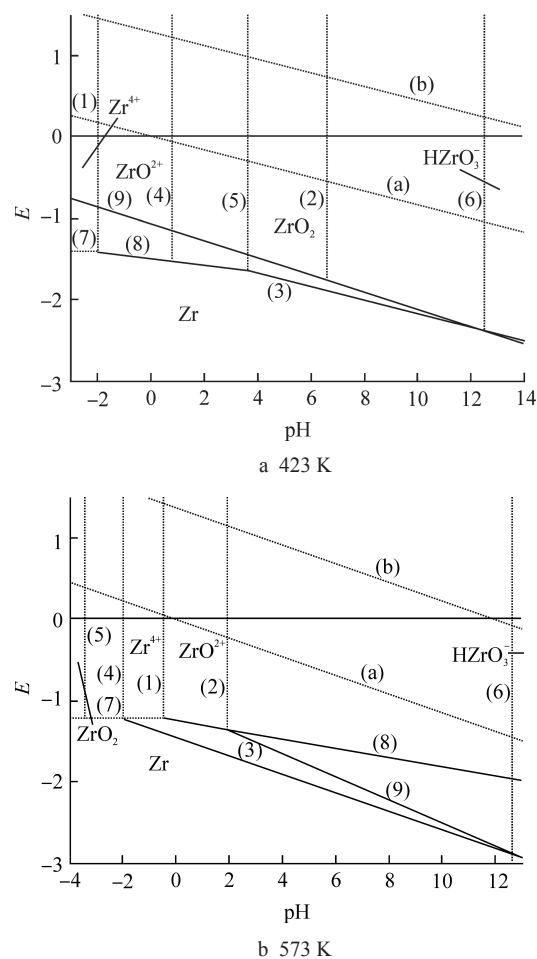


图 2 Zr-H<sub>2</sub>O 体系的 E-pH 图  
Fig. 2 E-pH Diagrams of Zr-H<sub>2</sub>O System

表 6 Cr-H<sub>2</sub>O 体系的 E-pH 反应式  
Tab. 6 E-pH Equations of Cr-H<sub>2</sub>O System

序号	反应式
(a)	$O_2+4H^++4e^- \rightarrow 2H_2O$
(b)	$2H^++2e^- \rightarrow H_2$
1	$Cr^{2+}+2e^- \rightarrow Cr(s)$
2	$Cr^{3+}+e^- \rightarrow Cr^{2+}$
3	$H_2CrO_4+6H^++3e^- \rightarrow Cr^{3+}+4H_2O$
4	$HCrO_4^-+7H^++3e^- \rightarrow Cr^{3+}+4H_2O$
5	$CrO_4^{2-}+4H^++3e^- \rightarrow Cr(OH)_4^-$
6	$H_2CrO_4 \rightarrow HCrO_4^-+H^+$
7	$HCrO_4^- \rightarrow CrO_4^{2-}+H^+$
8	$CrO_4^{2-}+8H^++3e^- \rightarrow Cr^{3+}+4H_2O$

423、573 K 下无钝化氧化区域。

在实际应用中，E-pH 热力学计算主要结合电化学工作站对合金体系的抗腐蚀性能进行预测

与分析。文献 [14] 利用 FactSage 软件的 E-pH 模块对 Cr<sub>22</sub>Ni<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub> 不锈钢进行模拟计算，并利用电化学极化曲线及交流阻抗曲线进行验证。从其模拟的 E-pH 图可以看出，腐蚀及钝化的趋势基本与本文中的单元素 E-pH 图一致，其中的差异可能是由于合金中不同元素间的相互影响以及不同合金中元素含量的差异造成的，后续研究可以利用电化学研究方法进一步修正。

### 5 结论

利用热力学计算方式研究了 Fe-H<sub>2</sub>O 体系、Cr-H<sub>2</sub>O 体系及 Zr-H<sub>2</sub>O 体系的 E-pH 图，推断不同条件下反应的可能性及生成物的稳定性，对后期高温水化学环境下合金电化学腐蚀的研究有着

表 7 Cr-H<sub>2</sub>O 体系的 E-pH 计算式  
Tab. 7 E-pH Calculation Formula of Cr-H<sub>2</sub>O System

序号	计算式	
	423 K	573 K
(a)	$E=1.21-0.084pH+0.021lgP_{O_2}$	$E=1.37-0.11pH+0.031lgP_{O_2}$
(b)	$E=-0.084pH-0.042lgP_{H_2}$	$E=-0.11pH-0.061lgP_{H_2}$
1	$E=-0.817+0.042lgCr^{2+}$	$E=-0.71+0.061lgCr^{2+}$
2	$E=-0.17-0.084lg(Cr^{3+}/Cr^{2+})$	$E=0.14+0.11lg(Cr^{3+}/Cr^{2+})$
3	$E=1.26-0.168pH+0.028lg(H_2CrO_4/Cr^{3+})$	$E=1.14-0.22pH+0.04lg(H_2CrO_4/Cr^{3+})$
4	$E=1.31-0.196pH+0.028lg(HCrO_4^-/Cr^{3+})$	$E=1.29-0.26pH+0.33lg(HCrO_4^-/Cr^{3+})$
5	$E=0.96-0.112pH+0.028lg[CrO_4^{2-}/Cr(OH)_4^-]$	$E=1.06-0.15pH+0.04lg[CrO_4^{2-}/Cr(OH)_4^-]$
6	$pH=-2.03+lg(H_2CrO_4/HCrO_4^-)$	$pH=4.02+lg(H_2CrO_4/HCrO_4^-)$
7	$E=1.52-0.224pH+0.028lg(CrO_4^{2-}/Cr^{3+})$	$E=1.62-0.29pH+0.04lg(CrO_4^{2-}/Cr^{3+})$

表中离子符号表示该离子的浓度

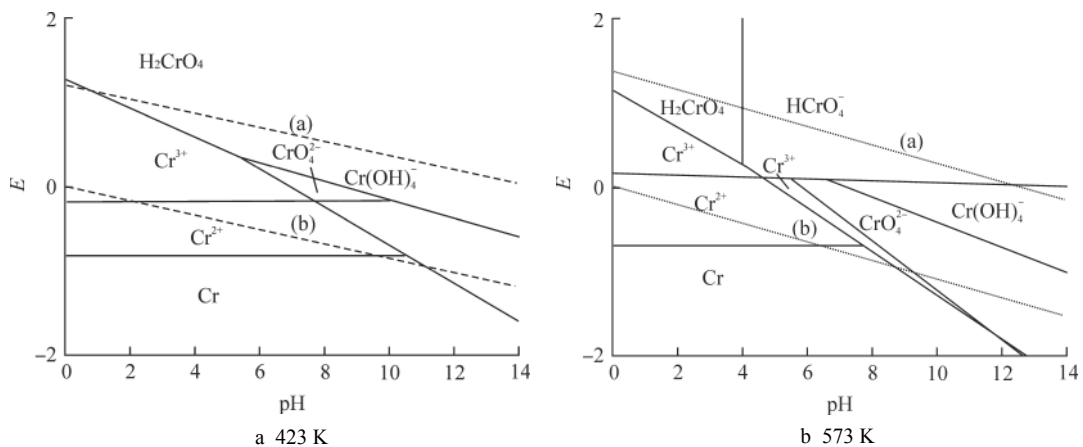


图 3 Cr-H<sub>2</sub>O 体系的 E-pH 图  
Fig. 3 E-pH Diagrams of Cr-H<sub>2</sub>O System

极大的帮助。结论总结如下:

(1) 温度升高 (432 K 至 573 K), Fe-H<sub>2</sub>O 体系、Cr-H<sub>2</sub>O 体系及 Zr-H<sub>2</sub>O 体系的免蚀区或钝化区减小, 即抗腐蚀性能减弱。铁的钝化区明显小于锆、铬, 这说明铁的性质较铬、锆更活泼, 更不易形成稳定氧化保护膜。

(2) 在较低电位下, pH 的变化不会引起铁、铬、锆进入腐蚀区域, 即在热力学上, 金属处于稳定状态。因此可以通过阴极保护将元素的电位降到腐蚀电位以下, 以此进入免蚀区来避免腐蚀的发生。除铬外, 铁跟锆的免蚀区随温度的升高而减小。

(3) 铁的腐蚀区域大于铬和锆, 且受碱性环境的影响更大。

从上述结论可得, 向铁基质材料中添加一定量的铬、锆可以提高材料的抗腐蚀性, 除此之外, 调整水质的温度、电位、pH 值, 保证材料处于免蚀/钝化区域也是有效抑制或减缓腐蚀的方法。

#### 参考文献:

- [1] ALLEN T R, KONINGS R J M, MOTTA A T. Corrosion of zirconium alloys[J]. *Comprehensive Nuclear Materials*, 2012(5): 49-68.
- [2] COUET A, MOTTA A T, COMSTOCK R J. Effect of alloying elements on hydrogen pickup in zirconium alloys[C]//*Proceedings of the 17th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*. Andhra Pradesh, India: ASTM International, 2015.
- [3] MOTTA A T, COUET A, COMSTOCK R J. Corrosion of zirconium alloys used for nuclear fuel cladding[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2015, 45: 311-343.
- [4] FONTANA M G. *Corrosion engineering*[M]. New York:

McGraw-Hill, 1986: 67.

- [5] NATISHAN P. *Corrosion and corrosion control*[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002: 123-124.
- [6] ANDERKO A, SANDERS S J, YOUNG R D. Real-resolution stability diagrams: a thermodynamic tool for modeling corrosion in wide temperature and concentration ranges[J]. *Corrosion*, 1997, 53(1): 43-53.
- [7] POURBAIX M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*[M]. Houston, Texas: National Association of Corrosion Engineers, 1974: 5-6.
- [8] 陈小文, 白新德, 邓平晔, 等. 升温条件下 Zr-H<sub>2</sub>O 系电位-pH 平衡图[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(7): 710-713.
- [9] YOU H X, XU H B, ZHANG Y, et al. Potential-pH diagrams of Cr-H<sub>2</sub>O system at elevated temperatures[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(S1): s26-s31.
- [10] BIERNAT R J, ROBINS R G. High-temperature potential/pH diagrams for the iron-water and iron-water-sulphur systems[J]. *Electrochimica Acta*, 1972, 17(7): 1261-1283.
- [11] BEVERSKOG B, PUIGDOMENECH I. Revised pourbaix diagrams for iron at 25-300°C[J]. *Corrosion Science*, 1996, 38(12): 2121-2135.
- [12] KAYE M H, THOMPSON W T. *Computation of pourbaix diagrams at elevated temperature*[M]//REVIEW R W. *Uhlig's Corrosion Handbook*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2011.
- [13] BEVERSKOG B, PUIGDOMENECH I. Revised pourbaix diagrams for chromium at 25-300°C[J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(1): 43-57.
- [14] 那璇, 邹德宁, 杨欢, 等. 基于 Fe-Cr-Cl-H<sub>2</sub>O 体系 E-pH 图的时效 Cr<sub>22</sub>Ni<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub> 不锈钢的电化学性能研究[J]. *材料保护*, 2018, 51(9): 18-23, 79.

(责任编辑: 张祚豪)