

文章编号:1671-6833(2002)02-0063-04

液固流动引起的腐蚀和磨损的数学描述

丁一刚¹, 韩秀丽², 郑家荣³

(1. 武汉化工学院化工系, 湖北 武汉 430073; 2. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002; 3. 华中科技大学应用化学系, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 针对液固两相流动体系的液固运动和腐蚀过程的特点, 指出冲刷和腐蚀的交互作用是材料发生冲刷腐蚀破坏的主要因素. 在交互作用影响机制的基础上, 对目前液固两相流中流动引起冲刷和腐蚀两个方面的有关机理和模型进行了论述, 讨论了流体力学的作用在冲刷腐蚀过程中的重要性, 分析了流动和腐蚀过程的相互促进作用. 由于不同的环境介质和材料具有不同的腐蚀机理, 冲刷和腐蚀所起作用的范围可由冲刷腐蚀中腐蚀失重和冲刷失重两个分量的比值来作为判断准则, 从而为材料的选择和防腐蚀设计提供一定的指导依据.

关键词: 液固两相流; 冲刷腐蚀; 数学模型

中图分类号: TG 172.5 **文献标识码:** A

单相体系冲刷腐蚀行为的研究已引起了众多学者的关注, 但液固两相流和气液固三相的研究则相对较少. 多相流体系中流体力学、传递过程理论、电化学理论研究的深入和相关测试技术的应用, 为多相流体系中冲刷腐蚀的机理研究打下了良好的基础. 本文就目前国内外对液固体系中冲刷腐蚀过程的数学模型进行综合评述.

1 冲刷腐蚀的概念和特点

冲刷腐蚀是金属表面与腐蚀流体之间由于高速相对运动而引起的金属破坏现象^[1]. 它包括腐蚀和冲刷两个方面, 腐蚀是指产物以离子形式脱离金属表面, 冲刷是指产物以固体颗粒(分子)形式脱离金属表面.

在液固体系下, 冲刷腐蚀的过程一般认为是如下的机制: 冲刷颗粒的能量(如动能)或碰撞固体壁面的频率确定了冲刷过程. 当流速或颗粒的碰撞速度较低时, 则流体力学因素不足以引起钝化层破损; 随着流速的增加, 冲刷面的不断破损和恢复过程交替进行. 在这种情况下, 冲刷腐蚀过程便会产生; 进一步地, 当冲刷流速较高时, 除了冲刷腐蚀过程外, 具有高动能的颗粒不仅破坏了钝化层, 而且也会导致破坏基体金属, 冲刷磨损过程也会产生. 许多学者对冲刷腐蚀过程的机制进行了研究, 如采用静态极化曲线、极化阻力和金属失

重等的测量, 较详细地描述了冲刷腐蚀行为, 认为连续颗粒碰撞存在一定的间隔时间, 腐蚀体系的再钝化动力学决定了腐蚀速率^[2~4].

2 冲刷腐蚀机理的数学描述

2.1 流体力学模型

为揭示流体力学参数对冲刷腐蚀过程的影响, 研究流体湍流流动是一项关键的步骤. Laund 等提出了用 $K-\epsilon$ 模型来描述流体湍流流动^[3], 其基本方程包括连续性方程、轴向和径向动量方程、湍流动能方程、湍流能量耗散方程等守恒方程. 所有的守恒方程总的形式为

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho U_j \Phi) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right) + S_\Phi. \quad (1)$$

式中: Φ 为轴向流速 U_f 、径向流速 V_f 、切向流速 W_f 、湍流动能 K 和湍流能量耗散 ϵ 等变量; ρ 为流体密度; Γ 为与 Φ 有关的广义扩散系数; S 为与 Φ 有关的源项.

式(1)描述了单相流中液相的流动行为, 但在固体颗粒存在下, 冲刷腐蚀的行为还会受到固体颗粒的影响, 为描述液体和固体颗粒的流动状态, 可将颗粒处理为“第二流体相”. Mlojevic 提出颗粒在湍流中的运动方程可由 LSD (Lagrangian stochastic-deterministic) 模型来描述^[4], 颗粒在流动体系中从输入到输出的运动过程由瞬时颗粒动

收稿日期: 2002-01-20; 修订日期: 2002-03-21

作者简介: 丁一刚 (1963-), 男, 湖北省黄冈市人, 武汉化工学院副教授, 硕士, 主要从事化学工程及多相流技术方面
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

量方程来表征:

$$m_p \frac{d\vec{V}_p}{dt} = \frac{1}{2} C_{Dp} (\vec{V}_f - \vec{V}_p) \left| \vec{V}_f - \vec{V}_p \right| + \vec{F} \quad (2)$$

式中: m_p 为颗粒质量; \vec{V}_f, \vec{V}_p 分别为流体和颗粒瞬时速度矢量; ρ 为流体密度; C_D 为瞬时阻力系数; A_p 为颗粒撞击面积; \vec{F} 为重力.

Nesic 和 Postlethwaite 针对突然扩大的管流流动体系, 分别用式(1)和式(2)并结合湍流边界层的边界条件, 对固液流动体系中的液体和固体颗粒的轴向和径向速度分布进行了模拟, 并采用激光多普勒测速仪对模拟数据进行了验证, 实验数据与模拟数据吻合良好^[9]. 在流体力学计算的基础上, Nesic 和 Postlethwaite 进而分析了变径管中不同轴向距离的金属失重分布情况, 认为流体在湍流发展过程中, 沿轴向距离金属壁存在不同程度的腐蚀, 在研究的体系中, 腐蚀失重占主导地位.

流体力学模型的计算和分析, 一方面能提供有关的流体力学参数, 如固液体系中金属壁附近的固体颗粒撞击速度的三维分量; 另一方面将有助于描述冲刷腐蚀过程中的局部腐蚀现象. 因此, 流体力学模型与腐蚀、冲刷失重模型相结合, 将提高冲刷腐蚀失重模型的应用性.

2.2 腐蚀失重模型

假定腐蚀反应是受氧扩散控制, 则纯腐蚀失重可以写为^[7]

$$W_{Co} = f_d k C_{b, O_2} \frac{Z_{O_2}}{Z_m} \cdot \frac{M_m}{M_{O_2}} \quad (3)$$

式中: Z, M 分别为转移的电子数和物质的摩尔质量; m 为溶解物质的种类, 如 Fe; C_{b, O_2} 为溶液主体中的氧浓度; f_d 为引起腐蚀电流密度的分率, 视溶解的物质在主体溶液或在质量传递边界层中氧化而定, 即溶解氧贡献的大小, f_d 取 1 (氧化在溶液主体) 或 2/3 (氧化在质量传递边界层); k 为溶解氧的质量传递系数.

对于稳态条件下, 氧的质量传递阻力可由下式表示^[9]

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \quad (4)$$

式中: 溶解氧到达金属表面总的传递阻力为 $1/k$; 由氧从主体通过流动边界层到达腐蚀产物的表面的阻力为 $1/k_1$; 氧从腐蚀产物的表面扩散到腐蚀产物与金属基体的界面的阻力为 $1/k_2$. k, k_1, k_2 分别为氧的总质量传递系数、边界层中的质量传递系数、腐蚀产物层中的质量传递系数.

Nesic 等认为传质的总阻力中, 氧化膜引起的阻力项要大于边界层引起的阻力项, k_1 主要由流动速度引起.

由式(3)可知, 腐蚀速度正比于质量传递系数. 考虑连续性方程和动量传递方程, 湍流流动下的流体对固体壁的质量传递通常可用下面的准数方程来关联^[9]

$$Sh = a_0 \cdot Sc^{a_1} Re^{a_2} \quad (5)$$

式中: Sh, Sc, Re 为 3 个描述流体力学参数的准数, Sh 为舍伍德准数 ($Sh = kL/D_{O_2}$), Sc 为施密特准数 ($Sc = \mu/D_{O_2} = \gamma_{D_2}$), Re 为雷诺准数 ($Re = U_f L \rho / \mu = U_f L / \gamma$), a_0, a_1, a_2 为常数. Sh 代表质量传递与分子扩散引起的质量传递的比值, Re 代表惯性力与粘性力的比值, Sc 代表动量传递与分子扩散引起的质量传递的比值. L 为设备的特征尺寸, γ 为运动粘度, D_{O_2} 为分子扩散系数, U_f 为流体的平均流速.

由于 Sh 准数是含有传质系数 k 的关系式, 可以转化为腐蚀速度, 因此将式(5)代入式(3), 可得纯腐蚀失重的表达式. 同时, 在冲刷条件下, 质量传递系数随下列因素的变化而增加: ①腐蚀沉积物易在表面上去除; ②当颗粒通过流动边界层时局部湍动的增加; ③冲刷导致表面粗糙程度增加^[9]. 因此, 腐蚀速度可引进冲刷对腐蚀过程的增强因子 f_e , 冲刷情况下的腐蚀失重为^[7]

$$W_C = c(f_d f_e) \left(\frac{Z_{O_2}}{Z_m} \right) \left(\frac{M_m}{M_{O_2}} \right) \frac{D_{O_2}^{n_1} C_{b, O_2} U_f^{n_2}}{L^{n_3} \gamma^{n_4}} \quad (6)$$

式中: c, n_1, n_2, n_3, n_4 为常数. 该式适用于在氧质量传递控制下的冲刷腐蚀体系, 较好地关联了流速对腐蚀过程的影响. Heitz 根据上述关联式, 将式(6)简化为与流速有关的通用关系式^[3]

$$W_C = \text{const} \cdot U^a \quad (7)$$

式中: a 为常数. Nesic 等将其应用于各种流动范围, 并根据流体引起腐蚀机制的不同, 总结出随机机械因素的提高 a 值的变化情况, 如表 1 所示.

表 1 流动引起腐蚀过程的判断准则

Tab. 1 How dependency of mass loss rate as a diagnostic criterion for mechanisms	
腐蚀过程及类型	a
质量传递	0.33~1
混合控制	0~1
冲刷腐蚀	0.5~3
液滴撞击冲刷	5~6
空泡冲刷	2~12

α 值的大小受不同流型中流体力学损伤和电化学或化学损伤程度的影响,随流体引起的机械强度的增加 α 值有较大的变化.对于在管内壁由层流到湍流流动,单一的质量传递过程 α 值由 0.33 到接近 1.对于化学步骤与质量传递混合控制的过程, α 值在 0 到 1 之间,且质量传递比例越大, α 值越大.冲刷腐蚀过程表明,在单相流中 α 值为 0.5,如果含有颗粒, α 值会增加并上升到 3.液滴撞击冲刷 α 值在 5 到 6 之间,如果空泡冲刷在金属表面上处于最大负荷, α 值可上升到 12. α 值越大,流速的影响越敏感,流速对腐蚀过程的影响也越重要.

2.3 冲刷失重模型

冲刷失重模型通常用来评价腐蚀体系中冲刷作用引起的失重量,进而用来讨论冲刷腐蚀过程的机理.冲刷失重模型主要有: *Finnie*, *Bitter*, *Hitchings* 和 *Sundararajan* 等模型及其一些修改模型^[10], *Bergevin* 对 *Finnie* 的模型作了进一步的修改.

对于 $\alpha \leq 18.5^\circ$, 有

$$W_E \approx \frac{c_m \rho_m U_p (U_p \sin \alpha - U_{cr})}{2 H_s} \cdot \left[U_p \cos \alpha - \frac{3}{2} (U_p \sin \alpha - U_{cr}) \right]; \quad (8)$$

对于 $\alpha \geq 18.5^\circ$, 有

$$W_E \approx \frac{C_m \rho_m U_p (U_p \sin \alpha - U_{cr})^2 \cos^2 \alpha}{12 H_s \sin^2 \alpha}. \quad (9)$$

式中: α 为撞击角度; H_s 为材料压力强度指标; U_{cr} 为流体的临界速度; ρ_m 为失重金属的密度; m_p 为颗粒的质量; c_m 为颗粒质量浓度; U_p 为颗粒的撞击速度.

流体力学的作用加速了腐蚀氧化层从金属表面的剥离,其剥离程度取决于材料的性质、流体的冲刷速度和颗粒的撞击角度等.正如 2.1 所述, *Nesic* 和 *Postlethwaite* 将液固流动模型,如湍流动能一端流能量耗散速率 ($K - \epsilon$) 模型,用于描述液体和固体颗粒的局部流速,进而求得冲刷失重分量,获得了较满意的结果.

2.4 总的冲刷腐蚀模型

总的冲刷腐蚀失重速率和冲刷腐蚀过程的分析大多数建立在冲刷腐蚀的交互作用的研究基础上,总的冲刷腐蚀失重速率可以写为^[11~13]

$$W_{EC} = W_{CO} + \Delta W_C + W_{EO} + \Delta W_E. \quad (10)$$

式中: W_{CO} 为纯腐蚀失重量,即无冲刷时的腐蚀失重量; W_{EO} 为纯冲刷失重量;即无腐蚀时的冲刷失

重量; ΔW_C 为因冲刷而引起的腐蚀增量; ΔW_E 为因腐蚀而引起的冲刷增量.式 (10) 也可以简化为 $W_{EC} = W_C + W_E$, W_C 和 W_E 分别为冲刷腐蚀中腐蚀失重量和冲刷失重量,其中 $W_C = W_{CO} + \Delta W_C$, $W_E = W_{EO} + \Delta W_E$.

Stack 等认为根据冲刷腐蚀中腐蚀和冲刷分量比例的不同,可以对冲刷腐蚀过程进行分析,即作出冲刷腐蚀的作用区域图,腐蚀和冲刷所起作用的范围由下面的四个关系式来作为判断准则,如表 2 所示^[7].

表 2 腐蚀和冲刷所起作用的范围的判断依据
Tab. 2 The erosion — corrosion define four regions for each corrosion process

失重比值	腐蚀和冲刷所起作用
$W_C / W_E < 0.1$	冲刷占主导
$0.1 \leq W_C / W_E < 1$	冲刷和腐蚀占主导
$1 \leq W_C / W_E < 10$	腐蚀和冲刷占主导
$W_C / W_E \geq 10$	腐蚀占主导

对于研究的液固体系,应用上述模型的计算结果清楚地反映了冲刷腐蚀中腐蚀和冲刷所起的作用,以及冲刷—腐蚀相互转变的条件,转变的条件与颗粒的撞击速度、应用的电位和冲刷的角度密切相关.对于低碳钢而言,除冲刷速度和施加的电位外,冲刷的角度明显影响冲刷—腐蚀转变的边界条件,冲刷占主导地位的范围通常是斜角度的冲刷和高的冲刷速度.

3 结束语

金属在液固两相流中冲刷腐蚀的数学模型的研究有利于分析金属材质在所处的环境工况中的腐蚀程度,初步断定腐蚀过程的类型,从而为操作的优化和材质的选用提供依据.如辨别腐蚀原因是电化学或化学为主,还是冲刷为主,或两者同时在起作用,因而在金属材质的选用或开发等方面具有一定的针对性.

参考文献:

[1] FONTANA M G, GREENE N D. Corrosion Engineering [M]. New York : Mc Graw-Hill Book Company , 1978.

[2] HEITZ E. Mechanistically based prevention strategies of flow-induced corrosion [J]. Electrochimica Acta , 1996, 41(4) : 503—509.

[3] ZHANG Tian-cheng , LI D Y. An experimental study on the erosion behavior of pseudoeelastic TiN alloy in dry sand and in aggressive media [J]. Material Science and Engineering , 2000, (293) : 208—214.

- [4] ZHOU S, STACK M M, NEWMAN R C. Characterization of synergistic effects between erosion and corrosion in an aqueous environment using electrochemical techniques[J]. Corrosion, 1996, 52(12): 934—946.
- [5] LAUNDER B E, SPALDING D B. The numerical computation of turbulent flows[J]. Computer Methods in Applied Mechanics Engineering, 1974, (3): 269—289.
- [6] NESIC S, POSTLETHWAITE J. Hydrodynamics of disturbed flow and erosion—corrosion, part II: two phase flow study[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1991, 69: 704—710.
- [7] STACK M M, CORLETT N, TURGOOSE S. Some recent advances in the development of theoretical approaches for the construction of erosion—corrosion maps in aqueous conditions[J]. Wear, 1999, (233): 535—541.
- [8] LOTZ U, POSTLETHWAITE J. Erosion—corrosion in disturbed two phase liquid/particle flow[J]. Corrosion Science, 1990, 30(1): 95—106.
- [9] SYDBERGER T, LOTZ U. Relation between mass transfer and corrosion in a turbulent pipe flow[J]. J Electrochem Soc, 1982, 129(2): 276—283.
- [10] STACK M M, CORLETT N, ZHOU S. Impact angle effects on the transition boundaries of the aqueous erosion—corrosion map[J]. Wear, 1999, (225): 190—198.
- [11] STACK M M, WANG H W. Simplifying the erosion—corrosion mechanism map for erosion of thin coatings in aqueous slurries[J]. Wear, 1999, (233): 542—551.
- [12] ZHAO H X, MASUDA C L, Takahashi T, et al. Corrosion and erosion—corrosion of ceramics and functionally gradient material—coated steels in erosion environments[J]. Corrosion, 2000, 56(6): 654—665.
- [13] TU J P. The effect of TiN coating on erosion—corrosion resistance of α -Ti alloy in saline slurry[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 147—163.

Model Analysis of Erosion—corrosion Process in Liquid—solid Phase

DING Yi—gang¹, HAN Xu—li², ZHENG Jia—shen³

(1. Department of Chemical Engineering, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 3. Department of Applied Chemistry, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Behavior of erosion—corrosion in liquid—solid flow system is mainly caused by synergistic effects of erosion and corrosion process. The authors review the mathematical model of both corrosion and erosion, and think that the effect of hydrodynamics is of great importance to corrosion. Simultaneously, the effect of synergism on total erosion—corrosion is also discussed. Because erosion—corrosion process possess different mechanisms in the case of different metal and medium, it is important to define the ratio between corrosion and erosion for describing erosion—corrosion process. Thus, direct material choices for corrosion resistance and design for operation can be predicted effectively.

Key words: liquid—solid flow; erosion—corrosion; mathematical model