

# 金属材料空蚀过程中的腐蚀作用

张秀丽 孙冬柏 俞宏英 黄锦滨 杨德钧

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系 北京 100083)

**摘要** 综述并深入讨论了空蚀过程中的腐蚀作用,提出了金属材料在空蚀过程中,在机械或力学作用下形成的材料表面电化学不均匀性和电偶电池的设想.

**关键词** 空蚀机理 腐蚀因素 力学因素 电化学

**中图分类号** TG171 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)03-0162-03

## EFFECT OF CORROSION ON CAVITATION DAMAGE PROCESS

ZHANG Xiuli, SUN Dongbai, YU Hongying, HUANG Jinbin, YANG Dejun

(Dept. of Surface Science and Corrosion Engineering,

University of Science and Technology, Beijing 100083)

**ABSTRACT** This paper discusses the research achievements of cavitation damage mechanisms. Although there is enormous literatures concerned with the mechanical effects causing cavitation damage. However, corrosive effects, which plays an important role in the process of the cavitation damage, are seldom studied. The cavitation damage is actually caused by the combination of mechanical and corrosive effects. In order to obtain a complete understanding of the mechanisms, additional research about interactive mechanism of corrosive and mechanical effects and the quantitative relationships between the two effects are required. This paper has proposed a new assumption by which the interplay of corrosion and mechanical effects can be understood.

**KEY WORDS** cavitation, mechanisms, corrosion, electrochemistry

关于空蚀引起材料损耗的机理,各国研究者做了大量的研究工作,已获得了很多的研究成果.目前的研究偏重于纯力学作用因素<sup>[1]</sup>.但在实际工业应用中,各种机械几乎都在各种腐蚀介质中运转,航行于海洋中的舰船和各类化工机械,更成为一个突出的问题.在这些场合下,腐蚀在空蚀过程中起着重要的作用.空蚀与腐蚀相互作用、相互影响,因此二者共同作用造成的破坏常常是比它们单独产生的破坏总和要大得多.目前关于空蚀过程中的腐蚀作用及它与力学作用之间的关系问题的研究还较少,本文综述并深入讨论了这些问题,同时提出了新的设想.

## 1 空蚀过程中的腐蚀作用

关于空蚀过程中腐蚀作用机理的研究,远没有力学作用机理研究的深入.有的研究者<sup>[2]</sup>提出空蚀

过程中,材料的腐蚀是电流在受蚀材料中通过而发生电化学腐蚀造成的.并提出在高腐蚀性介质中的空蚀可以用阴极保护来充分抑制.但是 Plesset<sup>[3]</sup>在新近的研究中指出,这种机理即使存在,可能也无关紧要.空蚀的抑制主要是由阴极保护过程中析出的氢气形成了气垫作用从而减轻了空泡溃灭的猛烈程度而引起的,并不是由于阴极保护作用抑制了腐蚀本身而引起的.为了证明阴极保护作用对电化学腐蚀过程的抑制作用, Nemecek 和 Steller<sup>[4~6]</sup>等人对遭受空蚀的试样分别外加阳极极化和阴极极化,结果发现阳极极化过程中虽然金属表面上也有气体析出,但空蚀率明显提高了,这是由于阳极过程促进了空蚀过程中的电化学腐蚀作用,因此引起了空蚀率的增加,这说明阴极保护确实抑制了金属的电化学腐蚀过程的进行.

## 2 空蚀过程中力学作用与电化学作用

空蚀过程中,力学因素与腐蚀因素联合作用过

程为<sup>[7]</sup>: 1. 在金属表面膜上形成气泡; 2. 气泡破灭使膜破坏; 3. 暴露出的金属基体腐蚀并重新成膜; 4. 在该处容易形成新的气泡; 5. 气泡破灭, 膜再次破坏; 6. 裸区金属发生腐蚀并重新成膜. 该过程反复进行, 造成特定区域发生严重的空蚀.

空蚀过程中力学作用与腐蚀作用共同造成的破坏常常比这两种作用单独产生的破坏总和大得多, 因此, 空蚀过程中的力学与腐蚀作用是相互促进的.

### 2.1 腐蚀作用对力学作用的影响

腐蚀对空蚀过程的促进作用可由惠勒的磁激试验, 以及普列赛特使用振动装置进行脉动的振动空蚀试验来说明. 惠勒<sup>[8-10]</sup>的试验确切地表明, 在许多情况下, 腐蚀作用包括在空蚀中. 当有腐蚀作用时, 空蚀率就增加了, 他的试验是用磁激型设备进行的. 其中水动力学的冲击强度很大, 他同时试验了两个试件, 一个在蒸馏水中进行, 用来作为比较标准, 另一个在惰性甲苯或其它已知成分浓度的化学溶液中进行. 另外在每次试验终了时, 他做了包括流体在内的重量平衡, 用来计算所有从试件上被剥蚀的材料. 用该方法, 他不仅能求出剥蚀材料中仍属于金属状态的部分, 而且还能求出化合物的数量及成分. 一般地说, 浓度很淡的盐分, 足以使空蚀率显著增加.

为了证明上述空蚀率的增加是由于腐蚀作用引起, 而不是由于机械破坏作用的加强引起, Plesset<sup>[11,12]</sup>设计了下述试验, 使用一个脉冲磁致振荡设备, 该设备在每两个较长的空载时间之间发出一个短时间磁激振荡产生空化. 结果发现空化的时间与空载的时间比值严重影响碳钢、不锈钢等金属材料在海水中的耐空蚀性, 但对在蒸馏水或惰性液体中金属材料的耐蚀性却无影响.

冈田<sup>[13]</sup>的试验进一步研究了空蚀过程中腐蚀作用对力学作用的影响. 他在盐度为 0~10% 的人造海水中用振动空蚀试验装置研究了金属材料的空蚀率, 发现随着盐度的上升, 空蚀率是单调上升的, 然后他把腐蚀介质中的空蚀率看作非腐蚀介质中的空蚀率, 即纯剥蚀率与腐蚀介质中电化学腐蚀率之和再加上因机械作用在腐蚀环境中加剧而引起的附加空蚀率. 附加空蚀率取决于材料特性和腐蚀液体特性. 应用振荡空蚀装置研究腐蚀介质对空蚀的影响是方便可靠的, 但振荡空化与流动系统空化有较大差别. Wood 和 Fry<sup>[14]</sup>的工作弥补了上述不足之处, 他们是在水洞中完成这项研究的, 水洞用塑料加工, 试验介质是天然海水, 纯剥蚀试验用阴极保护消除腐蚀影响. 认为腐蚀介质中的空蚀率由 4 部分组成, 在冈田的结果中应再加上一项由于空蚀存在使

腐蚀介质中腐蚀率增加的附加项, 这显然更完善合理.

总之, 空蚀过程中的腐蚀作用包括:

(1) 使表面形成一系列蚀点后, 可以起倒波作用使空化空泡的力学性冲击集中, 加速了破坏, 或以其它方式改变局部液流结构使其更具有破坏性.

(2) 许多金属在腐蚀的情况下, 受到的疲劳破坏要比不存在腐蚀作用时快得多, 因此当力学性冲击太轻, 每次冲击不足以造成物理性破坏, 并且不够频繁不足以造成疲劳破坏时, 腐蚀作用可以加速破坏.

### 2.2 力学作用对电化学作用的影响

古特曼<sup>[15]</sup>的力学化学作用理论认为, 金属电极在机械力的作用下, 电极表面可能发生弹性变形或塑性变形, 无论是那种变形, 都将改变电极的热力学性质(电极电位)和动力学过程. Nikolai<sup>[16]</sup>关于空化作用对电化学反应影响的研究为进一步研究空蚀机理奠定了良好的基础. 他认为, 空化作用可以通过以下几个方面影响电极过程:

(1) 除去电极表面的气泡

(2) 防止氧化膜的形成

(3) 促进电极-介质界面附近区域离子和分子的传输

(4) 促进了离子(氧化还原物质)与金属表面的电子交换过程

同时考虑上述各因素对电极过程的影响是非常困难的, 然而对于在  $0.2\text{MK}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0.2\text{MK}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 1\text{MKCl}$  溶液中的 Pt 电极, 在所研究的电流密度范围内, 只存在后两项作用因素. 在上述条件下, Nikolai 研究了空化对电极电流的影响. 结果表明, 空化作用即能增加液相传质过程的速度, 又能增加电荷传递过程的速度, 在极限扩散电流密度区, 电极反应速度增加的最快.

Nikolai 解释了空化促进电极过程进行的原因. 他认为, 当电极过程由液相传质过程控制时, 空泡溃灭导致的微射流作用加速了液相传质过程的进行. 电极-介质界面的传质系数  $K_m$  与  $J^{1/2}$  成正比<sup>[17]</sup>, ( $J$  表示超声波的强度), 而电流密度由公式  $i = nFK_m(C^s - C^v)$  决定 ( $C^s$ 、 $C^v$  分别为氧化还原物质在电极表面和溶液本体内的浓度), 因此电流的大小与空化强度有关. 当电流大小由界面动力学过程决定时, 电流的增加不能由传质过程速度的增加来解释, 这可能是由于空泡溃灭而形成的微射流作用改变了金属表面紧密双电层结构(去除了电极表面的吸附离子), 使金属-溶液界面的能量下降, 促进了电子交换过程的进行. 现已证实, 介电常数随压力的

变化而变化<sup>[18,19]</sup>,在空化状态下,空泡溃灭在电极表面产生非常大的压力,因此空化作用可改变介质的介电常数.而电流的增加也可能是由于空化改变了液体的介电常数而引起的.

由上述讨论可以得出下述结论:

(1)引起空蚀破坏的主要因素是经常存在的纯力学性的因素,力学因素引起材料的破坏是由于液体中空泡溃灭时形成的冲击波和微射流的综合作用所产生的巨大的反复冲击压强对材料造成强度破坏而形成的.

(2)虽然空蚀破坏过程中力学作用是必然存在的,但在腐蚀性介质中,腐蚀可以对空蚀起重要作用,力学作用与腐蚀作用互相促进,二者的联合作用引起的材料破坏常常要比这两种作用单独产生的破坏总和大得多.

(3)空蚀过程中材料的腐蚀破坏是材料在电解质中发生电化学腐蚀造成的.

### 3 空蚀过程中的电偶作用分析

目前虽然有人研究了空蚀过程中空化作用对电化学反应的影响,但只是分析了空泡溃灭的力学作用对电极附近介质性质(介质的密度和介电常数)的影响,研究了空化作用对惰性电极电化学反应动力学过程的影响,并没有涉及空蚀过程中空化作用对实际腐蚀过程的影响.

根据前人的研究,我们分析认为,在空泡溃灭的作用下,金属材料表面存在机械或力学作用诱导的电化学电偶作用.并且这种电偶作用对气蚀破坏过程起到了加速作用,由此提出有关电偶作用的基本设想:由于空泡尺寸小、溃灭压强极高、作用时间极短等特性,空泡溃灭作用发生在金属材料表面上时,将引起材料表面某一微小区域的表层、亚表层内产生了极高的应力集中,使材料表面层中发生严重的局部弹塑性变形,该区域内材料内能急剧变化,达到一个很高的值.如此,该区域材料与周围未发生变形的区域的材料形成一个很大的内能差.根据腐蚀电化学原理,该区域与周围区域就形成了强烈的电偶作用,即在同种材料表面由于材料表面电偶性能的差异,形成了电偶电偶电池.显然,由于该区域的内能明显高于周围区域,因此该区域的稳定电位大大低于周围区域,使该区域成为阳极区,而周围区域成为阴极区.并且,由于该区域尺寸小,就形成了所谓的“大阴极小阳极”,致使该区域的阳极

溶解电流密度极高,因而其腐蚀速度也极大.在这样高的腐蚀速度作用下,该区域的材料强度下降,在空泡溃灭的冲击波和微射流形成的反复作用的冲击压强作用下,这种电偶作用得到维持和持续发展,如此构成恶性循环,致使该区域材料遭受严重的破坏,材料流失严重,形成气蚀坑.可见金属材料的空蚀破坏过程中存在着在机械或力学作用下形成的材料表面电偶作用不均匀性或电偶电池,这种电偶作用不均匀性或电偶电池的作用为在机械或力学作用下材料的破坏起到了一种加速作用,力学作用不仅导致金属表面形成电偶电池,而且还能加速电偶作用的进行.空蚀过程中的力学因素与腐蚀因素就是按照这种机理交互作用而导致材料的空蚀破坏的.

### 参考文献:

- [1] 黄继汤.空化与空蚀的原理及应用.北京:清华大学出版社,1991.
- [2] Petracchi, G. Italina, 1949, 41(1):1, (in Italian), See English Summary in Engineering Digest, 1949, 10(9):314
- [3] Plesset M S. Trans. ASME, 82, Ser. D, Jr. Basic Engineering, 1960. 808
- [4] Nemecek S, Kotazee Urcovani Kavitationi Odelnosti. Konferene Vodneh Turbinach. Brno. 1958. 35
- [5] Nemecek S, Kotazee Mechaniky Kavitatione. I. Sbornik Pracivysoke Skoly Strojnicki Liberci. 1959. 128
- [6] Steller K. Personal Communications with F. G. Hamitt, Inst. Fluid Flow Mach. Polish Academy Science. Gdansk, Poland, 1976.
- [7] 朱日影, 杨德钧, 沈卓匀等, 金属腐蚀学. 北京:冶金工业出版社, 1989. 204
- [8] Wheeler W H. DSIR Mech. Eng. Res. Lab. Rep. Hyd. 58, F. N. 18, June, 1954
- [9] Wheeler W H. Trans. ASME, 82, Ser. D, Jr. Basic Engineering, 1960. 184
- [10] Wheeler W H. Proc. 1995 NPL Symp. on Cavitation in Hydrodynamics, Paper 21, HMSO, London, 1956. 23
- [11] Plesset M S. Corrosion, 1962, 18(5):181
- [12] Plesset M S. ASME Paper No. 62 - WA - 31, 1962, Trans. ASME. J. Basic Engr. 1963, 85(3):360
- [13] Okada T. JSR, Dec. 1981, 271
- [14] Wood R J K, Fry S A. J. Fluid Eng. 1989, 111:271
- [15] 古特曼. 金属力学化学腐蚀. 北京:科技出版社, 1989.
- [16] Nikolai V, Dezhkunov. The Second International Symposium on Cavitation, April, Tokyo, Japan, 1994. 57
- [17] Perusich S A, Alkire R C. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(3):700
- [18] Mulev Y V. Energetika (in Russian), 1992, 56:75
- [19] Srinivasan K R. Ph. D. Dissertation, Carnegie - Mellon University, 1973. 153.