海水环境中金属材料腐蚀磨损及耐磨防腐一体化技术的研究进展

刘二勇[1,2]，曾志翔[2]，赵文杰[2]

（1.西安科技大学 材料科学与工程学院，西安 710054；2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室，浙江 宁波 315201）

摘 要：随着“建设海洋强国”战略的实施，发展海洋装备、建设海洋工程成为推进和实施国家海洋战略的重要内容。鉴于海洋装备长期服役于海洋环境，因此海洋工程材料的腐蚀损伤是不可回避的关键问题，尤其是海洋装备中的运转部件，如海水泵、阀、海水液压传动系统、水下作业机器手、深海勘探和开采装备等面临腐蚀与磨损的耦合损伤。基于此，针对典型金属材料在海水环境中的腐蚀磨损失效行为及机理，综述了服役工况、腐蚀介质、电化学及材料因素对典型金属材料（如不锈钢、钛合金、铝合金、镍合金）在海水环境中腐蚀磨损性能的影响，综合分析了服役工况、腐蚀介质浓度、pH 值、外加电位与材料性能之间的关系，阐明了金属材料腐蚀磨损过程中腐蚀、磨损及其交互作用。在此基础上，对比了一系列耐磨与防腐一体化涂层技术，如 PVD 涂层、热喷涂涂层、电镀涂层及聚合物粘结涂层的腐蚀磨损性能及典型应用，分析了耐磨与防腐一体化防护材料对腐蚀磨损性能的优化机理，以期为解决金属材料的腐蚀磨损问题提供有益借鉴。

关键词：海水环境；金属材料；腐蚀磨损；耦合损伤；耐磨防腐一体化技术

中图分类号：TG172.5；TH117 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)11-0149-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.021

Corrosive Wear and Integrated Anti-wear & Anti-corrosion Technology Metallic Materials in Seawater

LIU Er-yong[1,2], *ZENG Zhi-xiang*[2], *ZHAO Wen-jie*[2]

(1.School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: With the implementation of the strategy “establishing a maritime power”, developing marine equipment and building marine engineering have become vital part of promoting and implementing national maritime strategy. In view of the

收稿日期：2017-07-03；修订日期：2017-10-08

Received：2017-07-03；**Revised**：2017-10-08

基金项目：国家重点基础研究发展计划（2014CB643302）；国家自然科学基金（51705415）；宁波市自然科学基金（2017A610007）；国家重点研发计划（2016YFB0300604）

Fund：Supported by the National Basic Research Program of China (2014CB643302), National Natural Science Foundation of China (51705415), Ningbo Municipal Nature Science Foundation (2017A610007) and National Key R&D Program (2016YFB0300604)

作者简介：刘二勇（1982—），男，博士，高级工程师，主要研究方向为金属表面工程、腐蚀与摩擦学。

Biography：LIU Er-yong (1982—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: surface engineering, corrosion and tribology.

fact that marine equipment continually serves in ocean environment, corrosion damage of marine engineering materials has become a key problem. In particular, moving parts in marine equipment, such as seawater pumps, valves, seawater hydraulic transmission systems, underwater operation robot arm, deep sea exploration and exploitation equipment, are subject to coupled damage of corrosive wear. Hence, allowing for corrosive wear failure behavior and mechanism of typical metallic materials, the effects of service conditions, corrosive medium, electrochemical and material factors on corrosive wear properties of typical metallic materials (stainless steel, titanium alloy, aluminum alloy, nickel alloy, etc.) in seawater were reviewed. The relationship between service conditions, corrosive medium concentration, pH value, applied potential and material factors was analyzed comprehensively. The corrosion, wear and their interaction during corrosive wear process of metallic materials were expounded. A series of integrated anti-wear & anti-corrosion coating technologies, such as corrosive wear properties and typical application of PVD coating, thermal spraying coating, electroplating coating and polymer bonding coating were compared on this basis. Mechanism of optimizing corrosive wear properties with the integrative protective material was analyzed, so as to provide helpful enlightenment for resolving corrosive wear problems of metallic materials.

KEY WORDS: seawater environment; metallic material; corrosive wear; coupled damage; integrated anti-wear & anti-corrosion technology

发展海洋装备、建设海洋工程是我国海洋强国战略的重要内容，舰艇、海洋平台、潜水器、养殖平台等海工装备与设施，在海洋经济建设和海洋国防中发挥着重要作用[1]。鉴于海洋装备长期处于海洋环境下工作，相关运动系统如深潜器的浮力调节系统、海水液压传动系统、潜艇艉轴及其滑动支撑轴承、水下作业机器手、深海勘探和开采装备等的腐蚀与磨损耦合损伤是不可避免的[2-4]。其中，摩擦运动对材料的腐蚀具有不可忽视的加速作用，而腐蚀的增大则反过来又导致材料磨损的加剧，从而形成了腐蚀介质特有的磨损与腐蚀交互作用，这成为海洋装备运动部件所面临的一个重大的科学和技术难题[5-9]。统计数据显示，全世界每年因腐蚀磨损造成的钢铁材料损失高达 45 万吨，其中腐蚀磨损所造成的经济损失为能源、交通、建材、电力、化工、冶金等领域相关设备腐蚀损失的 9%，磨损损失的 5%。随着海洋强国战略的实施、海洋资源开发和海洋经济的发展，在海洋这一特殊腐蚀环境中服役的海洋装备及关键摩擦副，不可避免地存在海水导致的腐蚀磨损损伤。因此，探索材料在海洋极端环境下的腐蚀磨损行为、摩擦机理及失效机制，开发耐磨与防护一体化的防护材料，是保障海洋装备安全、可靠运行的关键。基于此，本文针对国家重点基础研究发展计划（Grant No. 2014CB643302）和国家重点研发计划（Grant No. 2016YFB0300604）资助的“材料海洋环境下磨蚀过程的力学-电化学机理研究”的相关研究进展进行了综述，主要包括典型金属材料及表界面抗磨减摩材料体系在海水中的腐蚀磨损耦合损伤行为及机理。上述研究对于拓展海洋环境下的腐蚀理论和摩擦学理论，充分认识腐蚀、磨损及其交互作用问题，发展有效的耐磨抗蚀材料及防护技术极为重要。

1 腐蚀磨损耦合损伤

腐蚀磨损通常指在摩擦运动和腐蚀介质作用下发生的损伤现象。相对于腐蚀和磨损损伤，腐蚀磨损过程中相互接触面的运动不仅直接磨耗材料，而且破坏材料表面的保护膜，使新鲜的材料表面不断与腐蚀性流体接触而加速腐蚀作用，形成腐蚀与磨损的交互作用。因此，腐蚀磨损耦合损伤不仅仅是材料腐蚀和磨损损伤的简单叠加，而是因腐蚀、磨损及其交互作用造成材料的损失显著增加，见图 1。

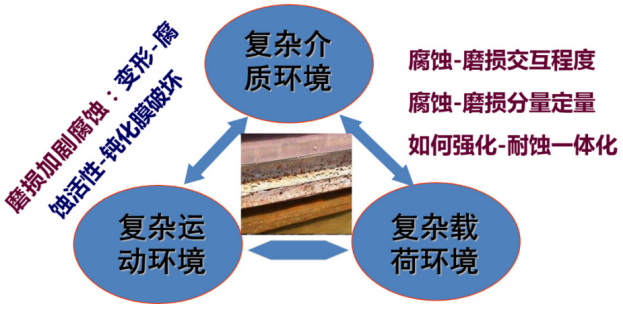


图 1 腐蚀磨损耦合损伤

Fig.1 Coupled damage of corrosive wear

腐蚀磨损是在腐蚀与磨损的综合作用下产生的，因此影响因素多且严酷，其主要因素为介质、材料、工况和电化学特性（见图 2），典型因素为[10-15]：

1) 腐蚀介质。pH 值、介质浓度、温度等影响材料腐蚀性能的因素同样成为材料腐蚀磨损性能的影响因素。腐蚀介质一方面直接产生腐蚀作用，另一方面介质可发生反应形成新的腐蚀物质而增加材料的腐蚀磨损。

2) 磨损工况。与传统摩擦学类似，材料的腐蚀磨损性能与摩擦副之间的接触方式（如点、线或面接

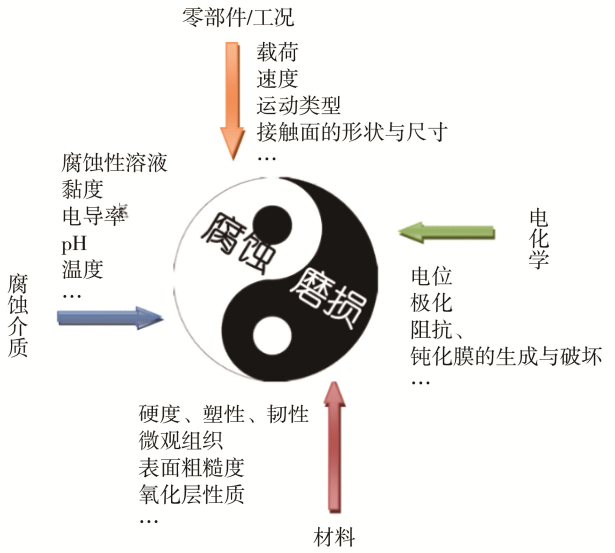


图 2　腐蚀磨损的主要影响因素

Fig.2 Major factors affecting corrosive wear

触）、运动方式（如滚动、滑动或振动）、载荷、速度（频率）等因素密切相关。研究表明，速度和载荷对钝化金属腐蚀磨损性能的影响最大，不仅影响钝化金属的摩擦接触面结构及性能，而且影响钝化膜的形成与破坏。

3) 材料化学成分和组织性能。影响材料磨蚀性能的主要因素是材料的化学成分、微观组织、硬度、塑性、表面粗糙度等。因此，耐磨抗蚀一体化材料需兼具优异的耐磨性及腐蚀抗力，这需要从化学成分及微观结构等多方面综合优化。材料自身的结构组织、力学性能是决定其腐蚀磨损性能的决定性因素。只有材料自身具有良好的耐腐蚀性能以及耐磨损性能，才可能应用于腐蚀磨损环境中。

4) 电化学。电化学因素包括外加电位、钝化膜的生成与破坏等，同样是影响材料腐蚀磨损的外界因素。

综上，影响材料腐蚀磨损的因素大体可分外界环境因素和材料自身因素两大类，本文将综述外界因素（如腐蚀介质浓度、pH 值、电位、载荷等）与自身因素（如奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢、钛合金、耐磨防腐一体化涂层等）对材料腐蚀磨损耦合损伤行为与机理的影响，考察材料的腐蚀、磨损及其交互作用，阐明材料的腐蚀磨损耦合损伤机理，并基于此综述了不同的耐磨抗蚀技术，以期推动腐蚀磨损相关研究工作的进展。

2　典型金属材料的腐蚀磨损

不锈钢，如 304、316L、2205 双相不锈钢等金属材料，因具有优异的耐腐蚀性能和机械性能而成为海洋装备不可或缺的结构材料，如设计使用寿命达 120 年的港珠澳大桥即采用 2205 双相不锈钢作为主体钢结构[16−17]。在腐蚀性环境中，该类材料表面易于形成致密的钝化膜而具有优异的腐蚀抗力。但是，在力学−电化学耦合作用下，材料表面的钝化膜容易因擦伤而破坏，加剧材料的损伤。因此，研究不同腐蚀磨损影响因素对海水环境中金属材料腐蚀磨损行为的影响，阐明材料的耦合损伤机理，对于海洋的开发和利用具有重要意义。

2.1　服役工况

奥氏体不锈钢（如 304、316L 不锈钢）因具有优异的耐氯离子腐蚀能力，而在海洋环境中获得了广泛应用。因此，考察不锈钢的腐蚀磨损行为及失效机理，可为不锈钢在腐蚀性介质中的服役安全提供依据[18−22]。Yue Zhang 的研究表明，海水环境摩擦中，具有低层错能的奥氏体 304 不锈钢易于在摩擦应力作用下发生马氏体相变，高硬度的马氏体相改善了不锈钢的耐磨性，但相变反过来加剧了摩擦接触面的电偶腐蚀等，从而形成了腐蚀与磨损的协同作用（见图 3）。因此，摩擦与磨损过程促进了不锈钢材料的宏观电偶

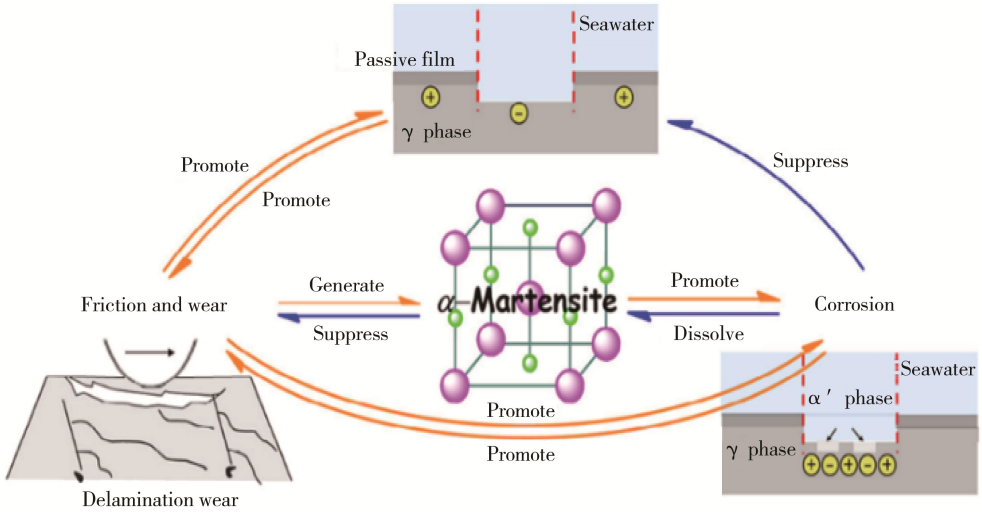


图 3　304 不锈钢腐蚀磨损过程中马氏体相变机理[18]

Fig.3 Mechanism of martensitic transformation during corrosive wear of of 304 stainless steel[18]

腐蚀的发生，加剧了材料的腐蚀倾向，宏观电偶腐蚀所形成的疏松产物反向加剧了材料的磨损。摩擦与磨损的应力过程诱导磨损表面生成了马氏体相，所生成的马氏体相具有高硬度、高耐磨性，抑制了磨损的加重。但是，磨损表面生成的马氏体相与奥氏体基体相所组成的微观电偶腐蚀加剧材料的腐蚀，微观电偶腐蚀造成马氏体溶解，导致磨损表面的马氏体反复处于生成/溶解过程。磨损与腐蚀过程促进了微观电偶腐蚀的发生，微观电偶腐蚀导致马氏体相溶解，加剧了材料的磨损。

朱禄发[23]进一步考察了载荷对 316L 不锈钢、2205 双相钢海水腐蚀磨损和阴极保护条件两种常用的海水工况下的腐蚀磨损行为，结果表明：海水腐蚀加速了不锈钢的材料损失，而合适的阴极保护则改善了材料的抗磨蚀性能。腐蚀磨损过程中，海水腐蚀磨损导致不锈钢发生马氏体转变，而产生的马氏体和未转变的奥氏体组成了微观电耦合，从而改变了表面钝化膜的特性和稳定性，降低了不锈钢的耐腐蚀性能。与 316L 相比，2205 双相钢具有更低的磨损率和优异的耐腐蚀性，更适合应用于海水腐蚀磨损环境。同样在腐蚀磨损过程中，2205 钢发生了 σ 相变、位错及晶格偏移等微观结构变化，其中金属间化合物 σ 相的形成导致贫 Cr(Ni)区的出现，引发微观电偶腐蚀，加剧了材料的腐蚀损伤和腐蚀对磨损的促进。

因此，以奥氏体不锈钢为例，摩擦诱导作用下，材料的微观结构及相组分的改变起到了应变强化的作用，从而提高了材料的抗磨损能力。但是，磨损区域与未磨损区域、相变区域与稳定区域的微观电偶腐蚀，加剧了材料的腐蚀损伤及腐蚀对磨损的促进作用。基于此，根据服役工况设计运动部件的接触面、调控服役工况、选择适宜的材料是提高海工装备关键运动部件服役安全的重要途径。

2.2 腐蚀介质

Yue Zhang 进一步研究腐蚀介质浓度、pH 值对 304 不锈钢腐蚀磨损耦合损伤行为及机理的影响[24-25]，结果表明：高浓度的氯离子导致 304 不锈钢的局部腐蚀敏感性显著增大，尤其是点蚀敏感性，从而增大了 304 不锈钢静态和磨蚀过程中的腐蚀损伤。然而，随着氯离子浓度的升高，304/Al_2O_3 摩擦体系的摩擦系数和磨损率均出现了明显降低，且磨损表面趋于光滑，表明氯化物溶液的良好润滑性减弱了腐蚀对磨损的影响。因此，提高腐蚀性溶液的浓度，如增加海水中的氯离子，可大幅降低腐蚀磨损过程中的纯机械磨损和腐蚀对磨损的促进作用，该研究可为金属材料的耐磨抗蚀提供新思路。

其次，随着 pH 值（7.2~9.2）的升高，304/Al_2O_3 摩擦体系的摩擦系数和磨损率均出现了明显降低，表明高 pH 值溶液提供了良好的润滑性。此外，OH^-比 Cl^-具有更好的亲和力，因此高 pH 值有助于改善材料的局部腐蚀。腐蚀磨损过程中，机械磨损面与钝化区形成了电偶腐蚀，而 pH 值的升高则减轻了材料的腐蚀损伤，导致机械磨损和腐蚀对磨损的促进成为材料的主要损伤原因。因此，提高腐蚀性溶液的浓度和 pH 值，如增加海水中氯离子浓度和 pH 值，均可大幅度降低腐蚀磨损过程中的纯机械磨损和腐蚀对磨损的促进作用，该研究可为金属材料的耐磨抗蚀提供新思路。

2.3 电化学

牺牲阳极法阴极保护是一种获得广泛应用的腐蚀防护技术，通过给被保护金属材料施加一个阴极电流，而给辅助阳极施加阳极电流，构成一个腐蚀电流的方法为强制电流法。因此，外加电位同样可以用于材料的腐蚀磨损防护，而适宜的外加电位则是该方法的关键因素[26-28]。研究表明：当外加电位低于钝化膜的点蚀电位时，因腐蚀磨损的交互作用，使材料的总损失显著增加；当外加电位高于点蚀电位时，材料的腐蚀被抑制，因此材料损伤为纯机械磨损。最终，材料的耦合损伤结果表明，机械磨损和腐蚀对磨损的促进同样在材料损伤中占主导地位。因此，材料的腐蚀磨损耦合损伤与其磨损抗力密切相关，提高材料的硬度、韧性等力学性能，如选择高耐磨材料、表面改性等，均有望显著提高材料的耐磨抗蚀能力。

2.4 材料

材料的本征物性，如硬度、耐蚀性、耐磨性等是影响材料腐蚀磨损性能的关键因素[29]。因此，对比不同金属材料（如不锈钢、钛合金、镍合金、铝合金等）的腐蚀磨损性能，可为涉海环境服役装备的选材提供技术支撑。

表 1 为不同金属材料的腐蚀磨损测试结果。通过表 1 可知，奥氏体不锈钢比马氏体不锈钢更适合用于腐蚀性海水环境的运动部件，可提高不锈钢的耐氯离子腐蚀抗力，如 316L 不锈钢与 304 不锈钢相比，能显著降低腐蚀损伤，腐蚀加速磨损损伤明显下降。此外，铁素体和奥氏体的 2205 双相钢相比单一奥氏体不锈钢，可进一步提高零部件的腐蚀抗力，进而延长零部件在腐蚀性介质中的服役寿命。例如，304 不锈钢的腐蚀加速磨损损伤约为材料总损伤的 20%，而 2205 双相钢为 11.6%，因此，提高耐腐蚀性可显著降低不锈钢材料因腐蚀、腐蚀加速磨损的损伤。对于不锈钢和钛合金而言，钛合金具有更优异的耐磨抗蚀性能。但是，钛合金的腐蚀加速磨损损伤约为材料总损伤的 37%，表明腐蚀是导致钛合金磨蚀总损伤的关键因素。对于铝合金，机械磨损损伤占材料总损伤比约

表 1　不同金属材料的腐蚀、磨损及其交互作用对比关系[23,27,30-33]

Tab.1 Comparison and contrast of corrosion, wear and interaction of different metallic materials

Materials	Conditions	Friction coefficient	Total material loss rate/($mm^3 \cdot mm^{-2} \cdot a^{-1}$)	Pure mechanical wear	Wear accelerated corrosion	Corrosion accelerated wear
304	Applied cathodic	0.375	360	360	—	—
	OCP	0.405	520	360	10	145
	Anodic potentials	0.427	650	360	15	270
410	Applied cathodic	0.397	520	520	—	—
	OCP	0.435	730	520	30	180
	Anodic potentials	0.380	610	520	65	25
2205	Applied cathodic	0.420	127.80	127.80	—	—
	Seawater	0.425	146.73	129.76	0.90	16.97
316L	Pure water	0.55	145.0	—	—	—
	Seawater	0.43	185.4	134.8	1.7	48.2
Ti6Al4V	Pure water	0.29	42.0	—	—	—
	Seawater	0.24	68.7	43.8	0.27	25.5
Monel K500	–0.6 V	0.22	1.56	1.56	—	—
	OCP	0.17	2.18	1.56	0.37	0.25
	+0.1 V	0.12	3.42	1.56	1.2	0.63
	+0.5 V	0.09	5.93	1.56	2.3	2.05
	+0.9 V	0.08	9.31	1.56	2.63	5.08
2024 aluminum alloy	5 N	0.490	1012.0	993.9	0.2	17.9
	25 N	0.465	4111.2	3682.0	1.7	427.5
	50 N	0.455	7472.4	5995.1	1.9	1475.4

为 98.1%~80.2%，显著高于不锈钢及钛合金等材料，成为导致铝合金磨蚀失效的关键因素，因此提高耐磨性是铝合金应用于腐蚀介质运动部件的首选处理方法。相比钛合金和不锈钢，镍合金从力学性能和耐腐蚀性两方面提高了材料的耐磨抗蚀性能，更加适用于严酷腐蚀环境下的运动部件。

综上，对于以不锈钢为主的金属材料，传统结构材料的低硬度制约其抗磨能力，导致机械磨损在腐蚀磨损中占显著地位，如 316L 不锈钢和 2205 双相钢的机械磨损约占总损失量的 70%，钛合金、镍合金、铝合金的机械磨损分别约占总损失量的 63.7%、71.5%、80.2%。因此，在不降低材料耐腐蚀性的前提下，提高金属材料的硬度是改善其耐磨蚀性能的有效手段。

3　耐磨与防腐一体化技术

表面工程通过表面涂覆、表面改性或多种表面技术复合处理，改变固体金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状况，以获得表面所需性能，如耐磨、耐蚀性能。因此，表面工程技术成为改善金属材料动态耐磨防腐的首选技术途径，合理的表面技术可极大地提高传统材料的服役期限，拓宽传统材料的应用范围[34-37]。基于此，针对金属材料的腐蚀磨损耦合损伤问题，通过在材料表面进行涂覆及改性处理，可将金属和涂层的优点相结合，使金属材料具有优良的综合机械性能，延长使用寿命。针对不同的表面工程技术，本文综述了 PVD 硬质涂层技术、热喷涂涂层技术及聚合物粘结涂层技术与电镀涂层技术改善金属材料的动态耐腐防腐行为。

3.1　PVD 耐磨与防腐一体化技术

深海或远海机械系统维护补给困难，因此相关部件的可靠性与稳定性要求高，须通过耐磨与防腐一体化防护技术进行强化处理。研究者们针对 PVD 涂层，如 CrN、TiN、GLC 等，通过研究磨损-腐蚀交互作用机制，构建具有致密结构、多层界面的高承载及腐蚀通道阻隔作用的涂层材料，研制了一系列集低摩擦、耐磨损与防腐蚀特性于一体的抗磨耐蚀材料，有效改善了金属材料的抗磨蚀性能，如表 2 所示。

PVD 涂层的硬度较金属材料有显著提高，如 CrN 涂层的维氏硬度约为 2000HV，TiN 涂层的约为 2800HV，类金刚石的约为 2500HV，均较 316L、2205 双相钢的硬度（不超过 300HV）有明显提高。因此，根据材料硬度与耐磨性的正比关系，可推测具有高硬度特性的 PVD 耐磨与防腐一体化涂层可显著提高金属材料的机械磨损抗力。研究结果表明：对于 CrN 涂层，机械磨损占总腐蚀磨损损失的 41.2%，较金属材料有显著提升[38]。基于此，提高材料硬度是改善金属材料机械磨损的有效途径。

进一步对不同体系 PVD 耐磨与防腐一体化涂层进行对比分析。Lei Shan 等发现 CrN、TiN 及 GLC 涂层均有效改善了金属材料的相关性能，如 316L 不锈钢的腐蚀磨损性能。对于 CrN 体系的涂层，其中 Cr_2N/CrN 结构的涂层在海水中具有更加优异的润滑

表 2 PVD 耐磨与防腐一体化功能涂层的腐蚀磨损耦合损伤[38−48]

Tab.2 Coupled damage of corrosive wear of integrated PVD anti-wear and anti-corrosion functional coating

Materials	Conditions	Friction coefficient	Wear rate in seawater/ ($\times10^{-6}$ mm^3·Nm^{-1})
316L	Seawater	0.43	36.5
CrN	Cr_2N	0.19	3.1
	Cr_2N+CrN	0.18	1.4
	CrN	0.20	1.8
	CrSiN (Si 1.44 wt.%)	0.17	0.34
	CrCN (C 5.72at.%)	0.21	0.78
TiN	TiN	0.09	5.5
	TiCN (Ar:N_2:C_2H_2=25:250:80)	0.10	1.2
	TiSiN (Si 6.99at%)	0.22	4.2
	TiSiCN (Si 6.9at%, C 11.9at%)	0.15	3.6
GLC-Cr	Si_3N_4	0.059	0.24
	SiC	0.061	0.28
	WC	0.072	0.65
	Al_2O_3	0.074	1.86
	ZrO_2	0.105	0.35

减磨作用[38-42]。此外， C、Si 元素的加入均降低了 CrN 涂层的摩擦系数及磨损率，尤其当 Si 元素质量分数为 1.44%、C 元素原子数分数为 5.72%时，CrN 体系涂层的摩擦磨损性能得到了显著改善。因此，三元及四元体系 CrN 涂层可为改善金属材料的腐蚀磨损性能发挥重要作用。

TiN 涂层是一种在刀具、模具等行业获得广泛应用的通用型 PVD 涂层，可以提高材料的硬度并具有优异的耐腐蚀性。Lei Shan 等考察了一系列 TiN 涂层在海水环境中的腐蚀磨损性能，结果表明 TiN 体系涂层同样可用于改善海水环境中金属材料的腐蚀磨损性能，如表 2 所示[44-46]。TiCN 和 TiSiN 相比于二元 TiN 具有更加优异的抗磨蚀能力，尤其是 C 元素的加入显著提高了 TiN 涂层的磨损抗力。其次，四元 TiSiCN 涂层的腐蚀磨损性能，随着 C 元素的加入，较 TiSiN 涂层有一定改善。因此，三元或四元 TiN 涂层较二元 TiN 涂层更适宜于海水环境运转部件的应用。

GLC 薄膜指一种以 sp^2 杂化结构为主的高度无序态非晶镶嵌细小石墨团簇结构的碳基薄膜，在水环境中，该体系薄膜比 DLC 具有明显的优势。基于 GLC 在水环境中具有优异的摩擦学性能和良好的自润滑性能，Chunting Wang 等研究了 GLC 薄膜与不同配副在海水环境中的摩擦学行为，如表 2 所示[47-48]，结果表明 GLC 薄膜与陶瓷球的摩擦系数为 0.06~0.11，其中 Si_3N_4/GLC 的摩擦配副磨蚀性能表现出明显优势，且磨损表面较光滑、平整，未出现金属配副的粘着和局部撕裂磨损。因此，GLC 薄膜有望为以海水为工作介质的海工装备表面防护提供一条新途径，以推进海洋强国战略的顺利实施。

3.2 热喷涂耐磨与防腐一体化技术

镍基涂层因以金属镍为主而具有优异的耐腐蚀性能，但存在硬度低、耐磨性差等问题。因此，人们利用等离子喷涂设备制备 WC 陶瓷增强镍基复合涂层，并研究了涂层在海水工况下的磨蚀性能[49-50]。其中，WC 增强镍基复合涂层主要由灰色的连续相和白色的带状相组成，分别为 γ-Ni 固溶体和碳化钨。海水工况磨蚀测试表明，WC 增强镍基复合涂层的摩擦系数和磨损率均优于 316L 不锈钢，尤其在干摩擦条件下，其磨损率甚至比 316L 不锈钢低两个数量级左右。这表明 WC 陶瓷增强镍基复合涂层具有良好的耐磨蚀性能，可以作为 316L 不锈钢的表面防护的一种重要手段。

3.3 电镀技术

作为典型的电镀涂层，镍镀层在现代工业获得了广泛应用，同样有望解决金属材料的耐磨蚀问题[51-52]。研究表明：随着晶粒尺寸从 50 nm 减少至 5 nm，镀层的耐腐蚀性能增强，非晶镍镀层的耐腐蚀性能达到最好；非晶纳米晶涂层的耐腐蚀性能介于 20 nm 镀层与 5 nm 镀层，显示了比大尺寸纳米晶优越的耐腐蚀性能。此外，不同晶粒尺寸镍镀层的硬度为：5 nm>非晶/纳米晶>非晶>20 nm >50 nm。因此，晶粒细化和非晶化可提高镀层的硬度及耐腐蚀性。

3.4 聚合物粘结涂层技术

通过设计力学性能优异且耐高温、耐化学腐蚀的改性高分子树脂，经高硬度、耐磨陶瓷颗粒筛选和级配，结合碳纤维、聚醚醚酮纤维、石墨烯、碳化硅、氮化硼等功能填料的优异力学和防腐性能，可实现协同耐冲蚀防腐功能。

3.5 展望

综上所述，建设海洋强国，离不开强大的海洋国防及全方面海洋资源的开发利用。鉴于海洋装备长期处于海洋腐蚀性环境中，关键摩擦副将难以回避海洋环境下的腐蚀与磨损耦合损伤失效问题。而海洋等腐蚀性环境服役的工程装备的长寿命安全运行，离不开传输、传动、连接、密封机构的长寿命稳定运行，此类机械的工作面除受到海水的腐蚀作用外，相对运动也必然会引起摩擦磨损现象的发生。因此，研究腐蚀与摩擦的交互作用机理、海洋环境动态变化下的长效可靠性及耐磨防腐一体化技术极其重要。通过加强涉海装备关键性的典型机械零部件的磨蚀研究，积累现场数据，并结合实验室模拟及仿真技术，加强磨蚀机理研究，阐明腐蚀性介质的 pH 值、温度、速度等因

素在磨蚀中的作用规律都是重要的研究方向。此外，金属材料如 316L 不锈钢、2205 双相不锈钢的机械磨损分量约占总损失量的 70%，钛合金、镍合金、铝合金的机械磨损分别约占总损失量的 63.7%、71.5%、80.2%。因此，针对金属材料的腐蚀磨损失效中机械磨损为主要损伤因素的前提提出针对性的防护技术，研究耐磨与防护一体化材料及材料磨蚀的控制机理，是提高在腐蚀介质中服役的装备运行可靠性、稳定性的基础性工作。

上述研究表明，耐磨与防腐一体化涂层的选择应参考如下准则：①材料体系耐氯离子腐蚀；②钝化层形成速度快；③避免疲劳磨损；④具有较好的耐磨性。其中，耐氯离子腐蚀包括陶瓷相、镍、铜、钛等，同时钝化层在破损后易于修复。此外，非晶/纳米晶化是实现强耐磨抗蚀一体化功能的主要途径，如纳米化电镀镍基涂层、非晶/纳米晶复合 CrN 基涂层材料、铁基非晶涂层等，均在海水环境中有优异的表现，成为抗磨蚀的重要材料之一。

4　典型应用

4.1　抗磨耐蚀一体化涂层（海水液压马达）

海水传动技术是以海水为工作介质来实现能量传递的液压技术。该系列液压马达以海水为工作介质，整个吸水、排水这一液压循环均在海水中实现，从而减少了水箱和回水管等循环设备，在简化系统结构、减轻结构质量方面具有显著优势，尤其在潜水器、海军舰艇等领域发挥关键作用。但是，海水的黏度只有油介质的 1/40 左右，因此用海水润滑的柱塞/缸孔、缸体/配流盘、滑靴/斜盘及轴承等摩擦副的配合间隙内的润滑液膜厚度将大大减小，这将导致摩擦副处于边界摩擦或干摩擦状态，从而产生严重的粘着磨损及腐蚀磨损。因此，腐蚀摩擦学问题是海水马达研发过程中最关键的问题，必须给予足够的重视。

中科院海洋新材料与应用技术重点实验室海洋功能材料团队通过多年的技术攻关，成功实现了 PVD 耐磨与抗蚀一体化涂层在海水液压马达领域的应用（见图 4），合作企业产品已进入国外高端市场，实现了“技术服务实体经济，把科技转化为生产力”这一目标。

4.2　抗冲蚀气蚀防腐涂层（腐蚀性流体装备）

冲蚀、气蚀磨损广泛存在于电力、钢铁、化工、矿山以及船舶等行业，冲蚀气蚀磨损加速设备失效，导致维修、更换频繁，造成巨大的经济损失。因此，发展耐冲蚀气蚀防腐特种涂层，可延长设备的使用寿命，降低生产成本。

依托于中国科学院宁波材料技术与工程研究所、迈格钠磁动力股份有限公司永磁传动关键部件防腐与防护新材料联合实验室，海洋功能材料团队针对企业生产过程中的化工泵阀、叶轮叶片、水冷设备壳体所面临的腐蚀性冲蚀、气蚀问题，通过设计力学性能优异及耐高温、耐化学腐蚀改性的高分子树脂，经高硬度、耐磨陶瓷颗粒筛选和级配，结合碳纤维、聚醚醚酮纤维、石墨烯等功能填料优异的力学和防腐性能，实现协同耐冲蚀防腐功能。所研制的耐蚀防腐涂层（见图 4）目前已在企业完成了示范应用，获得了良好的经济和社会效益。

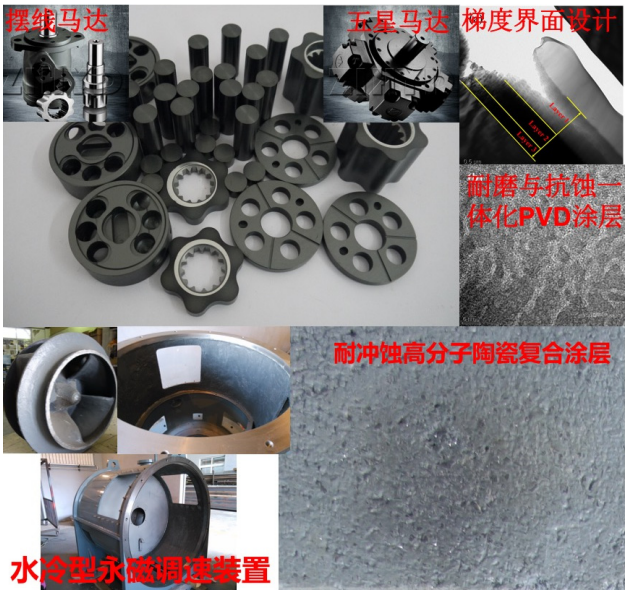


图 4　耐磨抗蚀一体化涂层的应用

Fig.4 Application of functional coating integrated with anti-wear and anticorrosion

参考文献：

[1] 杨金森. 中国海洋战略研究文集[M]. 北京: 海洋出版社, 2006.
YANG Jin-sen. The Research of China Marine Strategy [M]. Beijing: China Ocean Press, 2006.

[2] 杨华勇, 周华, 路甬祥. 水液压技术的研究现状与发展趋势[J]. 中国机械工程, 2000(11): 1430-1433.
YANG Hua-yong, ZHOU Hua, LU Yong-xiang. Research Achievements and Developing Trends of Water [J]. China Mechanical Engineering, 2000(11): 1430-1433.

[3] WOOD R J K. Erosion-Corrosion Interactions and Their Effect on Marine and Offshore Materials[J]. Wear, 2006, 261: 1012-1023.

[4] MENG H, HU X, NEVILLE A. A Systematic Erosion-Corrosion Study of Two Stainless Steels in Marine Conditions Via Experimental Design[J]. Wear, 2007, 263: 355-362.

[5] 王建章, 阎逢元, 薛群基. 几种聚合物材料在海水中的摩擦学行为[J]. 科学通报, 2009, 54(22): 3558-

3564.
WANG Jian-zhang, YAN Feng-yuan, XUE Qun-ji. Tribological Behaviors of Some Polymeric Materials in Seawater[J]. Chinese Sci Bull, 2009, 54(22): 3558-3564.

[6] 严新平, 白秀琴, 袁成清. 试论海洋摩擦学的内涵, 研究范畴及其研究进展[J]. 机械工程学报, 2013, 49 (19): 95-103.
YAN Xin-ping, BAI Xiu-qin, YUAN Cheng-qing. Discussion on Connotation and Research Scopes of Ocean Tribology and Its Research Progress[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 49 (19): 95-103.

[7] 董从林, 白秀琴, 严新平, 等. 海洋环境下的材料摩擦学研究进展与展望[J]. 摩擦学学报, 2013, 33(3): 311-320.
DONG Cong-lin, BAI Xiu-qing, YAN Xin-ping, et al. Research Status and Advances on Tribological Study of Materials under Ocean Environment[J]. Tribology, 2013, 33(3): 311-320.

[8] WATSON S W, FRIEDERSDORF F J, MADSEN B W, et al. Methods of Measuring Wear-corrosion Synergism[J]. Wear, 1995, 181: 476-484.

[9] WOOD R J K, HUTTON S P. The Synergistic Effect of Erosion and Corrosion: Trends in Published Results[J]. Wear, 1990, 140: 387-394.

[10] SATO J, SHIMA M, TAKEUCHI M. Fretting Wear in Seawater[J]. Wear, 1986, 110: 227-238.

[11] SOARES C G, GARBATOV Y, ZAYED A, et al. Influence of Environmental Factors on Corrosion of Ship Structures in Marine Atmosphere[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 2014-2026.

[12] NOEL R E J, BALL A. On the Synergistic Effects of Abrasion and Corrosion during Wear[J]. Wear, 1983, 87: 351-361.

[13] 岳钟英, 周平安, 史晋宏. 影响材料腐蚀磨损的因素及其机理研究[J]. 固体润滑, 1987(7): 65-72.
YUE Zhong-ying, ZHOU Ping-an, SHI Jin-hong. The Performance of the Corrosion Wear of Materials and Some Influencing Factor[J]. Journal of Solid Lubrication, 1987(7): 65-72.

[14] 徐江, 董建新, 谢锡善. 腐蚀磨损的研究进展[J]. 材料导报, 2001(15): 20-22.
XU Jiang, DONG Jian-xin, XIE Xi-shan. Progress in Research on Wear-corrosion[J]. Materials Review, 2001(15): 20-22.

[15] SINNETT J P E, WHARTON J A, WOOD R J K. Micro-abrasion-corrosion of a CoCrMo Alloy in Simulated Artificial Hip Joint Environments[J]. Wear, 2005, 259: 898-909.

[16] SCHWEITZER P A. Metallic Materials: Physical, Mechanical, and Corrosion Properties[M]. Florida: CRC Press, 2003.

[17] 张心保, 连杰. 2205 双相不锈钢钢筋弧焊工艺[J]. 金属加工: 热加工, 2011(5): 43-46.
ZHANG Xin-bao, LIAN Jie. 2205 Duplex Stainless Steel Arc Welding Process[J]. MW Metal Forming, 2011(5): 43-46.

[18] ZHANG Yue, YIN Xiang-yu, WANG Jian-zhang, et al. Influence of Microstructure Evolution on Tribocorrosion of 304SS in Artificial Seawater[J]. Corrosion Science, 2014, 88: 423-433.

[19] MURR L E, STAUDHAMMER K P, HECKER S S. Effects of Strain State and Strain Rate on Deformation-induced Transformation in 304 Stainless Steel: Part II Microstructural Study[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1982, 13: 627-635.

[20] 刘圆圆, 王伟, 王燕华, 等. NaCl 液滴下 304 不锈钢表面电化学性质研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(3): 28-33.
LIU Yuan-yuan, WANG Wei, WANG Yan-hua, et al. Electroless Nickel Plating of Magnesium Alloy with Microarc Oxidation Pretreatment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(3): 28-33.

[21] XI Yun-tao, LIU Dao-xin, HAN Dong. Improvement of Corrosion and Wear Resistances of AISI 420 Martensitic Stainless Steel Using Plasma Nitriding at Low Temperature[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 2577-2583.

[22] LI CX, BELL T. Corrosion Properties of Plasma Nitrided AISI 410 Martensitic Stainless Steel in 3.5% NaCl and 1% HCl Aqueous Solutions[J]. Corrosion Science, 2006, 48: 2036-2049.

[23] 朱禄发. 316L、2205 不锈钢的海水腐蚀磨损行为研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
ZHU Lu-fa. Study on the Tribocorrosion Behavior of 316L Stainless Steel and 2205 Duplex Steel in Seawater[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016.

[24] ZHANG Yue, YIN Xiang-yu, YAN Feng-yuan. Effect of Halide Concentration on Tribocorrosion Behaviour of 304SS in Artificial Seawater[J]. Corrosion Science, 2015, 99: 272-280.

[25] ZHANG Yue, YIN Xiang-yu, YAN Yun-feng, et al. Tribocorrosion Behaviors of 304SS: Effect of Solution pH[J]. RSC Advances, 2015, 5: 17676-17682.

[26] 郭明. 阴极保护技术的研究与应用[D]. 大庆: 东北石油大学, 2006.
GU Ming. Research on Technique of Cathodic Protection[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2006.

[27] ZHANG Yue, YIN Xiang-yu, WANG Jian-zhang, et al. Influence of Potentials on the Tribocorrosion Behavior of 304SS in Artificial Seawater[J]. RSC Advances, 2014, 4: 55752-55759.

[28] MUNOZ A I, JULIAN L C. Influence of Electrochemical Potential on the Tribocorrosion Behaviour of High Carbon CoCrMo Biomedical Alloy in Simulated Body Fluids by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 5428-5439.

[29] 段刚, 王华明. 激光熔敷 Cr_3Si/Cr_2Ni_3Si 金属硅化物

涂层耐磨性与耐蚀性研究[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(2): 245-249.
DUAN Gang, WANG Hua-ming. Study on Wear and Corrosion Resistance of Laser Clad Cr_3Si/Cr_2Ni_3Si Composite Coatings on Austenitic Stainless Steel[J]. Tribology, 2002, 22(2): 245-249.

[30] ZHANG Bei-bei, WANG Jian-zhang, ZHANG Yue, et al. Comparison of Tribocorrosion Behavior between 304 Austenitic and 410 Martensitic Stainless Steels in Artificial Seawater[J]. RSC Advances, 2016, 6: 107933-107941.

[31] CHEN Jun, ZHANG Qing, LI Quan-an, et al. Corrosion and Tribocorrosion Behaviors of AISI 316 Stainless Steel and Ti6Al4V Alloys in Artificial Seawater[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24: 1022-1031.

[32] CHEN Jun, WANG Jian-zhang, YAN Feng-yuan, et al. Effect of Applied Potential on the Tribocorrosion Behaviors of Monel K500 Alloy in Artificial Seawater[J]. Tribology International, 2015, 81: 1-8.

[33] 陶永奇, 刘刚, 黎业生, 等. 海水环境下2024铝合金腐蚀磨损性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 36(1): 587-594.
TAO Yong-qi, LIU Gang, LI Ye-sheng, et al. Corrosion Wear Properties of 2024 Al-alloy in Artificial Seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 36(1): 587-594.

[34] DAVIS J R. Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance[M]. Almere: ASM International, 2001.

[35] BUDINSKI K G, BUDINSKI M K. Engineering Materials[J]. Nature, 2009, 25: 28.

[36] TAKADOUM J. Materials and Surface Engineering in Tribology[M]. New York: John Wiley & Sons, 2013.

[37] 赵文轸. 材料表面工程导论[M]. 西安: 西安变通大学出版社, 1998.
ZHAN Wen-zhen. Introduction of Materials Surface Engineering[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1998.

[38] SHAN Lei, WANG Yong-xin, ZHANG Yang-rong, et al. Tribocorrosion Behaviors of PVD CrN Coated Stainless Steel in Seawater[J]. Wear, 2016, 362-363: 97-104.

[39] SHAN Lei, WANG Yong-xin, LI Jin-long, et al. Effect of N_2 Flow Rate on Microstructure and Mechanical Properties of PVD CrNx Coatings for Tribological Application in Seawater[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 242: 74-82.

[40] YE Yu-wei, WANG Yong-xin, WANG Chun-ting, et al. An Analysis on Tribological Performance of CrCN Coatings with Different Carbon Contents in Seawater [J]. Tribology International, 2015, 91: 131-139.

[41] SHAN Lei, ZHANG Yang-rong, WANG Yong-xin, et al. Corrosion and Wear Behaviors of PVD CrN and CrSiN Coatings in Seawater[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26: 175-184.

[42] YE Yu-wei, WANG Yong-xin, CHEN Hao, et al. Doping Carbon to Improve the Tribological Performance of CrN Coatings in Seawater[J]. Tribology International, 2015, 90: 362-371.

[43] SHAN Lei, WANG Yong-xin, LI Jin-long, et al. Tribological Behaviours of PVD TiN and TiCN Coatings in Artificial Seawater[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 226: 40-50.

[44] YAO Yi-rong, LI Jin-long, WANG Yong-xin, et al. Influence of the Negative Bias in Ion Plating on the Microstructural and Tribological Performances of Ti-Si-N Coatings in Seawater[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 280: 154-162.

[45] WANG Yue, LI Jin-long, DANG Chao-qun, et al. Influence of Bias Voltage on Structure and Tribocorrosion Properties of TiSiCN Coating in Artificial Seawater[J]. Materials Characterization, 2017, 127: 198-208.

[46] WANG Yue, LI Jin-long, DANG Chao-qun, et al. Influence of Carbon Contents on the Structure and Tribocorrosion Properties of TiSiCN Coatings on Ti6Al4V[J]. Tribology International, 2017, 109: 285-296.

[47] WANG Chun-ting, YE Yu-wei, GUAN Xiao-yan, et al. An Analysis of Tribological Performance on Cr/GLC Film Coupling with Si_3N_4, SiC, WC, Al_2O_3 and ZrO_2 in Seawater[J]. Tribology International, 2016, 96: 77-86.

[48] YE Yu-wei, WANG Chun-ting, WANG Yong-xin, et al. A Novel Strategy to Enhance the Tribological Properties of Cr/GLC Films in Seawater by Surface Texturing [J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 280: 338-346.

[49] 王祥. 等离子喷涂镍基复合涂层的微观结构及摩擦学行为研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2015.
WANG Xiang. Research on Microstructure and Trbological Behavior of Ni-based Composite Coatings Prepared by Plasma Spraying[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2006.

[50] WANG Xiang, ZHU Lu-fa, ZHOU Zhi-ming, et al. Tribological Properties of WC-reinforced Ni-based Coatings under Different Lubricating Conditions[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2015, 24: 1323-1332.

[51] 梁瑜. 代硬铬 Ni-B 镀层耐磨损和耐腐蚀研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2015.
LIANG Yu. Study on Wear and Corrosion Resistance of Ni-B Coatings as Alternative for Cr Coatings[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2015.

[52] LIANG Yu, LI Ye-sheng, YU Quan-yao, et al. Structure and Wear Resistance of High Gardness Ni-B Coatings as Alternative for Cr Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 264: 80-86.