

304 不锈钢在人工海水环境中的腐蚀磨损行为研究

曾群锋¹, 许雅婷¹, 林乃明²

(1.西安交通大学 现代设计及转子轴承系统教育部重点实验室, 西安 710049;
2.太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

摘要: 目的 阐述 304 不锈钢在人工海水环境中的腐蚀磨损行为及其力-电化耦合作用下的损伤机理, 为海水服役环境中海洋装备的开发和利用提供理论支持。方法 利用腐蚀磨损试验机研究了 304 不锈钢在人工海水环境中的摩擦学性能和电化学性能及其交互作用下的腐蚀磨损行为, 并利用扫描电镜、X 射线衍射仪、激光共聚焦显微镜等仪器对磨痕表面进行表征与分析。结果 在载荷作用下, 304 不锈钢的腐蚀电位从静态腐蚀的 -0.310 V 变为 -0.368 V , 腐蚀电流密度也增加了约 1 个数量级。阳极恒电位下, 304 不锈钢和 Al_2O_3 陶瓷球摩擦副的摩擦系数比阴极保护下的小。载荷为 5 N 时, 304 不锈钢的腐蚀磨损率为 $0.195\text{ mm}^3/\text{d}$, 其中, 腐蚀加速磨损速率占 68.7%; 载荷为 15 N 时, 总磨损速率明显增加, 其中, 纯磨损率所占比例最大, 为 60.1%, 此时腐蚀加速磨损速率占比为 39.1%。结论 304 不锈钢的腐蚀磨损行为是“机械去钝化-化学再钝化”的动态过程。腐蚀和磨损过程存在明显的交互作用。在磨损过程中, 304 不锈钢表面发生马氏体相变, 通过电偶腐蚀进一步加强腐蚀作用; 同时, 腐蚀过程的反应产物使 304 不锈钢的耐磨性能下降。随着载荷的增加, 对总腐蚀磨损速率贡献最大的由腐蚀加速磨损速率逐渐变为纯磨损率, 载荷对 304 不锈钢的机械磨损影响更大。

关键词: 304 不锈钢; 腐蚀磨损; 力-电化耦合作用; 损伤机理; 人工海水环境

中图分类号: TG172; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0194-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.023

Tribocorrosion Behaviors of 304 Stainless Steel in Artificial Seawater

ZENG Qun-feng¹, XU Ya-ting¹, LIN Nai-ming²

(1.Key Laboratory of Modern Design & Rotor-Bearing System under the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2.Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT: The work aims to illustrate the tribocorrosion behavior of 304 stainless steel in artificial seawater and the damage mechanism under mechano-electrochemical coupling, so as to provide theoretical support for development and utilization of marine equipment in the marine service environment. The tribological properties and electrochemical properties as well as the tribocorrosion behaviors of 304 stainless steel in artificial seawater were studied by tribocorrosion tester. The worn surface was

收稿日期: 2019-05-27; 修订日期: 2019-07-28

Received: 2019-05-27; Revised: 2019-07-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51675409); 2018 年度材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金科研项目 (2018CL12); 2018 年度深水油气管线关键技术与装备北京市重点实验室开放基金 (BIPT2018001)

Fund: Supported by General Program of National Natural Science Foundation of China (51675409); the Opening Project of Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province (2018CL12); the Open Project Program of Beijing Key Laboratory of Pipeline Critical Technology and Equipment for Deepwater Oil & Gas Development (BIPT2018001)

作者简介: 曾群锋 (1978—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为腐蚀磨损与高温摩擦。邮箱: qzeng@xjtu.edu.cn

Biography: ZENG Qun-feng (1978—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: tribocorrosion and tribology under high temperature. E-mail: qzeng@xjtu.edu.cn

characterized and analyzed by scanning electron microscopy, X-Ray diffraction and laser scanning confocal microscopy. Under load, the corrosion potential of 304 stainless steel changed from -0.310 V to -0.368 V at static corrosion; and the corrosion current density also increased by almost an order of magnitude. The friction coefficient of the 304 stainless steel and Al_2O_3 ceramic ball friction pair at the anode constant potential was smaller than that at the cathodic protection. When the load was 5 N , the corrosion wear rate of 304 stainless steel was $0.195\text{ mm}^3/\text{d}$, among which, the accelerated wear rate of corrosion accounted for 68.7% . When the load was 15 N , the total wear rate increased obviously, and the pure wear rate accounted for the largest proportion, namely 60.1% and the corrosion accelerated wear rate accounted for 39.1% . The corrosion wear behavior of 304 stainless steel is a dynamic process of "mechanical depassivation - chemical repassivation". There is a clear interaction between the corrosion and wear processes. During the wear process, martensite transformation occurs on the surface of 304 stainless steel, and the corrosion is further strengthened by galvanic corrosion. At the same time, the reaction product of the corrosion process reduces the wear resistance of 304 stainless steel. As the load increases, the corrosion accelerated wear rate that contributes the most to the total corrosion wear rate gradually changes to the pure wear rate, and the load has a greater influence on the mechanical wear of 304 stainless steel.

KEY WORDS: 304 stainless steel; tribocorrosion; mechano-electrochemical coupling; damage mechanism; artificial seawater

随着社会经济的快速发展,陆地资源和空间已经难以满足社会发展的需要,广阔的海洋空间和丰富的海洋资源已步入人们的视野^[1]。海洋经济发展和海洋资源开发的各项活动,都离不开先进的海洋装备。304 不锈钢因其优异的耐腐蚀性和良好的机械性能而广泛应用于海洋的各个领域,如海水淡化装置、海上油气田设备、远洋巨轮船、潜水艇等,但是在石油和天然气钻井作业工具、潮汐能和风能发电装置、船舶动力系统和其他海洋装备的液压传动设备中,304 不锈钢摩擦磨损十分严重,使用寿命很短^[2-4]。

304 不锈钢在海水服役环境中在其表面形成一层厚度小于 10 nm 的钝化膜,在一些运动部件中,由于摩擦副的相对运动,钝化膜容易被破坏,导致金属溶解加速,而海水的腐蚀作用同时影响了 304 不锈钢的磨损,这就是 304 不锈钢在海水环境中的腐蚀磨损行为^[5]。腐蚀磨损(tribocorrosion)是指摩擦副对偶表面在相对滑动过程中,表面材料与周围介质发生化学或电化学反应,并伴随机械作用而引起的材料损失现象^[6]。在材料的腐蚀磨损过程中,材料同时受到力学作用和电化学作用,两者之间存在耦合作用。因此,腐蚀磨损条件下材料的损失不仅仅是材料腐蚀量和磨损量的简单叠加,而是因腐蚀、磨损及其交互作用造成材料的损失显著增加。在过去 30 年中,越来越多的学者致力于材料的腐蚀磨损行为及其机理的研究,探索材料在腐蚀环境中力学与电化学之间的耦合效应^[7-9]。不过,对于 304 不锈钢的腐蚀磨损行为研究多数基于 NaCl 、 H_2SO_4 的服役环境。Liu M^[10]通过比较 304 不锈钢在 H_2SO_4 与蒸馏水中的材料损失及性能变化,研究了 304 不锈钢的摩擦腐蚀行为。Sun Y 等人^[11]研究了 304 不锈钢在 NaCl 溶液中的单向滑动,指出载荷和滑动速度对 304 不锈钢的开路电位有很大影响,腐蚀磨损交互作用在不同条件下的作用也略有不同。Huttunen S E^[12]通过对比在不同恒电位下

304 不锈钢的力学性能及电化学性能,研究材料的腐蚀磨损行为。也有学者致力于 316L 不锈钢的腐蚀磨损行为研究。陈君等人^[13]研究了 316 不锈钢在人工海水中的腐蚀磨损行为,探讨了摩擦对不锈钢腐蚀行为的影响以及腐蚀与磨损之间的协同作用。Chen J 等人^[14]研究了 316 不锈钢在海水环境中的腐蚀磨损性能,表明 316 不锈钢和 Inconel 625 摩擦副在海水中的摩擦系数要低于蒸馏水中的摩擦系数,但是磨损率更大。针对海水的服役环境,大多数研究只通过实验对比分析了 304 不锈钢和另外一种材料的腐蚀磨损行为的不同,指出两种材料性能上的差异,并没有深入探究 304 不锈钢在海水环境摩擦过程中微观组织的变化及腐蚀磨损耦合作用的实质原因。

本文系统地研究了 304 不锈钢在海水环境腐蚀磨损过程中电化学性能及表面特征的变化,通过 304 不锈钢表面微观组织的变化进一步解释腐蚀磨损耦合作用,建立海洋环境中材料的力学-电化学交互作用理论,为水下机器人、深海设备、海上采油平台等海洋设备的开发和利用提供理论支持。

1 试验

1.1 试验材料

本文主要研究 304 不锈钢材料,其化学成分如表 1。人工海水按照标准 ASTM D1141—98 配制,其成分如表 2。

表 1 304 不锈钢的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 304 stainless steel

wt. %

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Fe |
|------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| 4.06 | 1.22 | 4.56 | 0.28 | 0.48 | 33.02 | 6.15 | 50.23 |

表 2 人工海水的化学成分
Tab.2 Chemical composition of artificial seawater

| g/L | | | | | | | | | |
|-------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------|-------|--------------------------------------|--------------------------------|------|--------------------|------|
| NaCl | MgCl ₂ ·6H ₂ O | Na ₂ SO ₄ | CaCl ₂ | NaF | SrCl ₂ ·6H ₂ O | H ₃ BO ₃ | KBr | NaHCO ₃ | KCl |
| 24.54 | 11.10 | 4.09 | 1.16 | 0.003 | 0.04 | 0.03 | 0.10 | 0.20 | 0.69 |

1.2 腐蚀磨损试验

304 不锈钢在人工海水环境中的腐蚀磨损试验主要在兰州华汇仪器 MS-ECT3000 旋转电化学腐蚀摩擦磨损试验机上进行,仪器示意图如图 1 所示。本仪器配置电化学模块和力学模块。电化学模块采用三电极体系,实验样品作为工作电极(WE),铂片作为对

电极(CE),Ag/AgCl 作为参比电极(RE)。腐蚀磨损试验机通过力学模块对摩擦副加载荷及控制转速和时间。工作试样为 $\phi 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的 304 不锈钢圆盘,用 SiC 砂纸打磨至 1200#并抛光,摩擦配副采用 $\phi 4\text{ mm}$ 的 Al_2O_3 陶瓷球,实验前对摩擦配副试样进行超声清洗。试验载荷为 5、10、15 N,转速为 20 r/min,试验时间为 50 min。

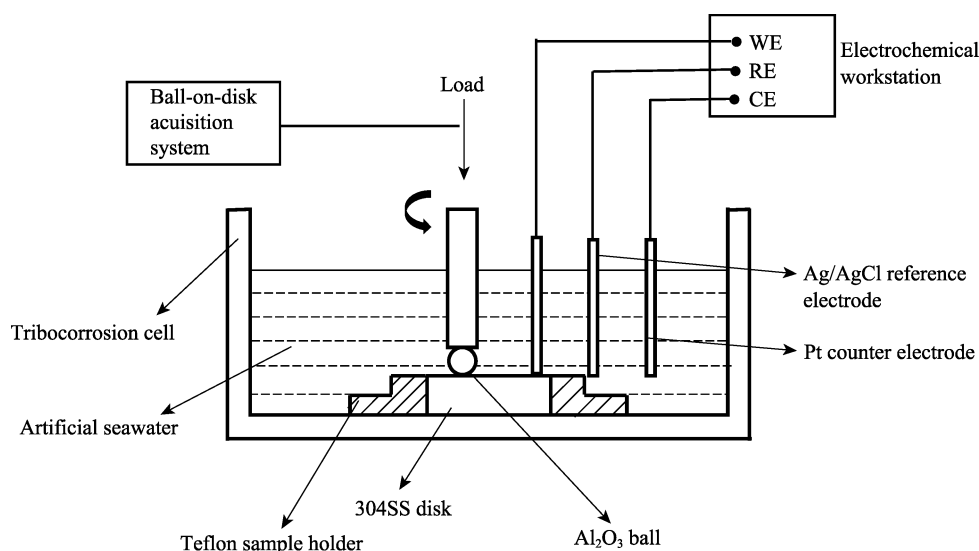


图 1 腐蚀磨损试验机示意图
Fig.1 Schematic diagram of the tribocorrosion apparatus

304 不锈钢的腐蚀磨损试验有 3 组:(1) 304 不锈钢在腐蚀磨损过程中的开路电位测试。利用三电极体系对 304 不锈钢在静态及动态条件下的开路电位进行测试。首先进行 5 min 的静态开路电位测试,然后分别施加 5、10、15 N 的载荷,测试滑动过程中的开路电位,测试时间为 40 min,最后测试卸载后的开路电位。(2) 304 不锈钢的动态极化曲线测试。采用动态极化曲线测量方法,以 2 mV/s 的速率测试 304 不锈钢在 $-1 \sim 0.7\text{ V}$ 电压范围内的电流密度变化。(3) 测试不同恒电位下 304 不锈钢的电流密度变化。分别在 -0.7 V 和 $+0.3\text{ V}$ 恒电位下,施加 10 N 载荷,测试电流密度随时间的变化。上述实验都需要待 304 不锈钢的开路电位稳定后才开始进行。

本文所有的电位值都是相对 Ag/AgCl 参比电极的电位值。

1.3 表征

利用场发射扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MAIA3LMH)观察 304 不锈钢磨损表面形态,并通

过其配置的能谱分析仪(EDS)进行表面元素分析。利用光学显微镜(舜宇光学 CX40M)观察试样的磨损表面和 304 不锈钢的金相表面,侵蚀液由 3 mL HCl+12 mL H_2O +1 g FeCl_3 组成。利用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8-Advance)对 304 不锈钢基体及磨痕区域进行物相分析,使用 $\text{CuK}\alpha$ 为 X 射线源($\lambda = 0.154\text{ 06 nm}$),采用 $0.5^\circ/\text{s}$ 的扫描速率在 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 范围内扫描。利用激光共聚焦显微镜(LSCM, Carl Zeiss LSM 700)观察 304 不锈钢的磨痕截面形状,观察不同条件下其磨损量的变化。

2 结果及分析

2.1 304 不锈钢的微观组织

304 不锈钢的金相组织和相应的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2a 中可以看出,304 不锈钢的金相组织由多边形等轴晶粒构成,晶粒尺寸为 $10 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$,这是典型的奥氏体晶粒特征。从图 2b 中可以看出,304 不锈钢出现三个明显的衍射峰,其晶面分别为(111)、

(200) 和 (220), 经过标准图谱对比可知, 其为面心立方奥氏体相 (PDF 33-0397)。

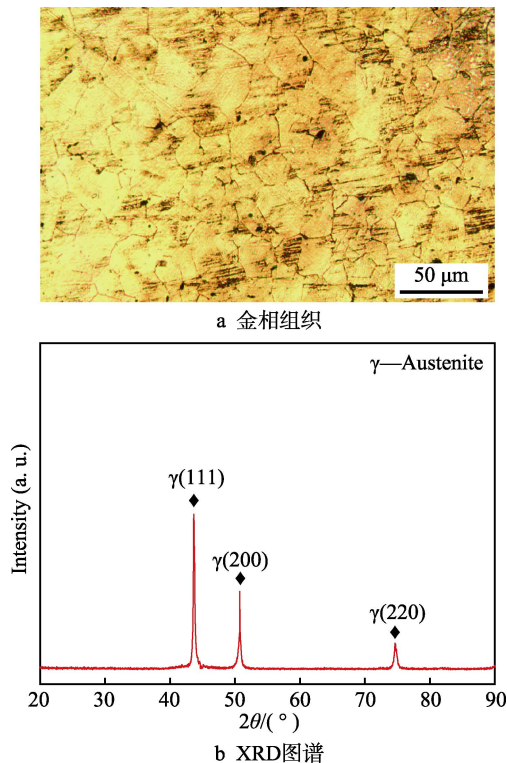


图 2 304 不锈钢金相组织和 XRD 图谱
Fig.2 Optical microstructure (a) and XRD patterns (b) of 304SS

2.2 304 不锈钢在人工海水环境中的腐蚀磨损行为

2.2.1 304 不锈钢在人工海水环境中的动电位极化曲线

图 3 是 304 不锈钢在人工海水环境腐蚀磨损过程中的动电位极化曲线, 通过 Tafel 外推方法得到的重要电化学参数 (腐蚀电流密度 J_{corr} 、腐蚀电位 E_{corr}) 如表 3 所示。304 不锈钢在人工海水中的极化曲线形

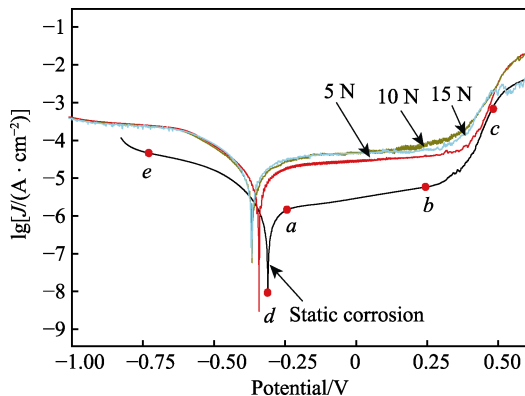


图 3 304 不锈钢在人工海水环境腐蚀磨损过程中的动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of tribocorrosion of 304SS in artificial seawater

表 3 304 不锈钢在人工海水环境腐蚀磨损过程中的电化学参数

Tab.3 Kinetic parameters of 304SS under tribocorrosion process in artificial seawater

| Load/N | 0 | 5 | 10 | 15 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| E_{corr}/V | -0.310 | -0.342 | -0.366 | -0.368 |
| $J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ | 0.760 | 2.054 | 3.266 | 3.847 |

状具有典型的区域划分特征, 以黑色曲线为例, 304 不锈钢在人工海水环境静态腐蚀下的极化曲线分为阴极极化曲线 ed 和阳极极化曲线 dc 。当电位从 d 点增加至 a 点时, 电流急剧增加, 这是阳极溶解区; 当电位超过 a 点后, 电流几乎恒定, 这是因为 304 不锈钢表面生成了一层高电阻耐腐蚀的钝化膜, 钝化开始发生, 曲线 ab 段也被称为钝化区, 此时的电流称为维钝电流; 当电位继续增加至 b 点时, 304 不锈钢进入过钝化状态, 电流又重新开始增加^[15-17]。

从图表中可以看出, 静态腐蚀下 304 不锈钢的腐蚀电位为 -0.310 V , 腐蚀电流密度为 $0.760\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 而 15 N 载荷下的 304 不锈钢腐蚀电位为 -0.368 V , 腐蚀电流密度为 $3.847\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 由此可以得出, 相比静态腐蚀, 动态腐蚀状态下的 304 不锈钢的腐蚀电位发生负向移动, 腐蚀电流密度增加了近 1 个数量级, 这说明机械磨损会显著加速 304 不锈钢的腐蚀速率。同时, 随着载荷的增加, 304 不锈钢的腐蚀电位变小, 腐蚀电流变大, 表明 304 不锈钢的耐腐蚀性能下降, 其主要原因是随着载荷的增加, 304 不锈钢表面钝化膜的破坏程度增加, 直接暴露在海水中新鲜金属增加, 导致 304 不锈钢表面的腐蚀程度加重。另外, 在加载情况下 304 不锈钢的动电位极化曲线有波动, 这是由于在腐蚀磨损过程中, 304 不锈钢表面机械去钝化和电化学再钝化过程不断建立新平衡。

2.2.2 载荷对 304 不锈钢在人工海水环境中开路电位的影响

图 4 是 304 不锈钢在人工海水环境腐蚀磨损过程中开路电位 (OCP) 随时间的变化曲线。从图 4 中可知, 304 不锈钢在人工海水环境中未加载的条件下, OCP 为 -0.15 V 左右, 5 min 左右时, 施加某一特定的载荷, 304 不锈钢的 OCP 急剧下降, 大约减小 200 mV , 随着滑动磨损持续进行, OCP 逐渐平稳同时缓慢下降。OCP 的负向移动是由于 304 不锈钢表面钝化膜被破坏, 活化态的新鲜金属暴露在海水中, 腐蚀倾向增大, 并且钝化膜的破坏程度随着载荷的增加而增加, 所以施加的载荷越大, 304 不锈钢滑动磨损期间达到的 OCP 越小。滑动磨损期间, 由于机械去钝化过程和电化学再钝化过程之间建立了新的平衡, 即钝化膜的破坏和形成过程达到了新的平衡状态, 故 OCP 处于稳定状态; 另外, OCP 的持续缓慢下降可能是由于在滑动过程中, 304 不锈钢表面生成了新的物质, 其开路电位比奥氏体低。当滑动磨损停止后,

304 不锈钢表面钝化膜发生再钝化, OCP 急剧上升, 但最终未恢复至磨损前的 OCP 值, 这进一步表明在滑动磨损过程中, 304 不锈钢表面生成了新物质, 改变了其表面电化学特性。

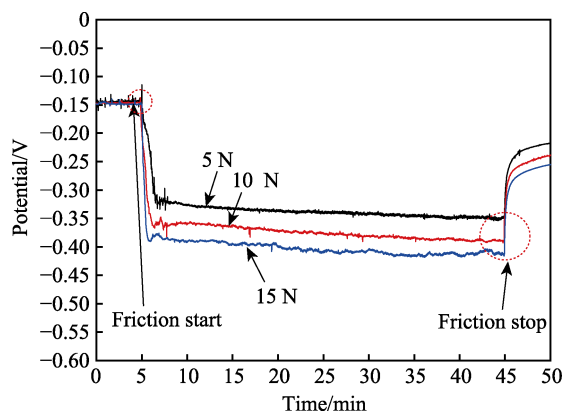


图4 304 不锈钢在人工海水环境腐蚀磨损过程中开路电位随时间的变化曲线

Fig.4 Evolution of open circuit potential of 304SS as a function of time under tribocorrosion process in artificial seawater

2.2.3 恒电位对 304 不锈钢摩擦磨损的影响

为了进一步了解腐蚀和磨损之间的相互关系, 研究 304 不锈钢在人工海水环境中不同恒电位 (-0.7 V 和 $+0.3\text{ V}$) 下电流密度及摩擦系数 (COF) 随时间的变化关系, 如图 5 所示, 实验载荷均为 10 N 。从图 5 中可以看出, 在 -0.7 V 阴极恒电位下, 304 不锈钢的电流密度在人工海水环境中滑动期间始终为负值, 说明此时 304 不锈钢处于阴极保护中, 在该条件下, 由于腐蚀导致材料损失可以忽略不计, 304 不锈钢在 -0.7 V 阴极恒电位下的材料损失可以看作是由机械磨损引起的。滑动停止后, 电流密度值未能恢复至滑动前的值, 这可能是由于在滑动过程中 304 不锈钢表面产生了新的物质, 改变了其表面电化学特性。在 $+0.3\text{ V}$ 阳极恒电位下, 304 不锈钢在滑动期间的电流

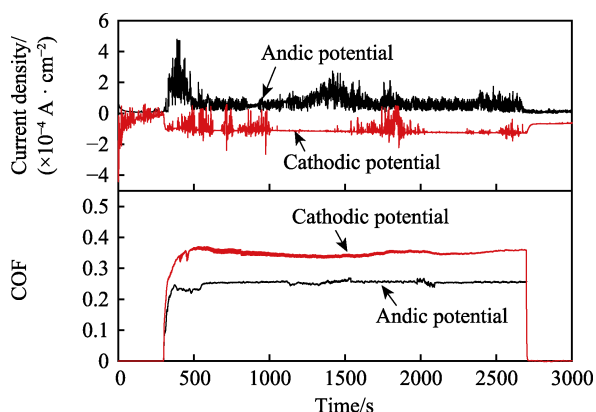


图5 不同恒电位下 304 不锈钢电流密度及摩擦系数随时间的变化曲线

Fig.5 Change of current density and friction coefficient of 304SS along with time at different potential

密度大大增加, 说明此时 304 不锈钢在海水中的耐腐蚀性明显减弱, 这是由于加载条件下, 304 不锈钢表面的钝化膜受到破坏, 此时处于磨痕内的材料发生阳极溶解, 这也证实了“磨损加速腐蚀”效应。滑动一旦停止, 电流密度立即恢复至滑动开始前的值, 说明在 $+0.3\text{ V}$ 阳极恒电位下, 304 不锈钢表面未发生点蚀, 因为从图 3 可以得到, 304 不锈钢在 10 N 载荷下的点蚀电位大约为 $+0.35\text{ V}$, $+0.3\text{ V}$ 恒电位小于此点蚀电位, 故 304 不锈钢表面未发生点蚀, 在卸去载荷后可以恢复原来的状态。

从图 5 中也可以获得 304 不锈钢和 Al_2O_3 陶瓷球在不同恒电位下摩擦系数的信息, -0.7 V 恒电位下 304 不锈钢和 Al_2O_3 配副的摩擦系数约为 0.35, 远远大于 $+0.3\text{ V}$ 恒电位下的 0.25, 这可能是因为 $+0.3\text{ V}$ 恒电位下, 304 不锈钢表面磨痕内的材料发生阳极溶解, 溶解的材料可以有效隔离摩擦副, 具有一定的润滑作用。

2.3 表面分析

2.3.1 形貌及成分

由 2.2.3 节可知, 在 -0.7 V 恒电位下的 304 不锈钢的材料损失可以看作是由机械磨损引起的, 而在未施加恒电位 (OCP) 的条件下, 其材料损失是由腐蚀磨损引起的。为了深入研究 304 不锈钢的腐蚀磨损机理, 本实验对比了 304 不锈钢在机械磨损 (-0.7 V 恒电位) 和腐蚀磨损 (OCP) 条件下磨损 40 min 后的表面形貌, 并对其成分、物相和硬度进行了分析。图 6 是海水环境中不同条件下 304 不锈钢磨损表面的形貌, 图 7 是其磨痕深度。从图 6 中可以看出, 在 -0.7 V 恒电位和 OCP 条件下, 304 不锈钢的磨痕内都出现了不同大小的犁沟, 表明 304 不锈钢的磨损机理主要为磨粒磨损; 同时, 磨痕宽度也随着载荷的增加而增加。另外, OCP 条件下, 304 不锈钢磨痕区域也存在擦伤, 表明在 OCP 条件下, 304 不锈钢表面也发生粘着磨损 (Adhesive wear)。从图 7 中可以得到, 在相同工况下, 相比 -0.7 V 恒电位下, OCP 条件下的 304 不锈钢磨痕更宽、更深, 说明其磨损更严重, 这也证实了“腐蚀加速磨损”效应。

为进一步对比 -0.7 V 和 OCP 条件下 304 不锈钢的磨损情况, 采用场发射扫描电镜对 304 不锈钢磨痕区域进行了表征, 其显微形貌及成分分布见图 8、表 4。从图 8 可以看出, 在 -0.7 V 恒电位下, 304 不锈钢磨痕表面犁沟清晰, 犁沟内部表面较为平整; 而在 OCP 条件下, 304 不锈钢表面粗糙, 犁沟内部具有许多明显的纳米尺寸颗粒状物质。

从表 4 可以看出, 相比未磨损的 304 不锈钢表面, 在 -0.7 V 恒电位下的 304 不锈钢磨痕区域出现了新的元素 O, 这是由于在应力作用下, 304 不锈钢基体表面温度升高, 与海水中的溶解氧发生氧化反应, 形成

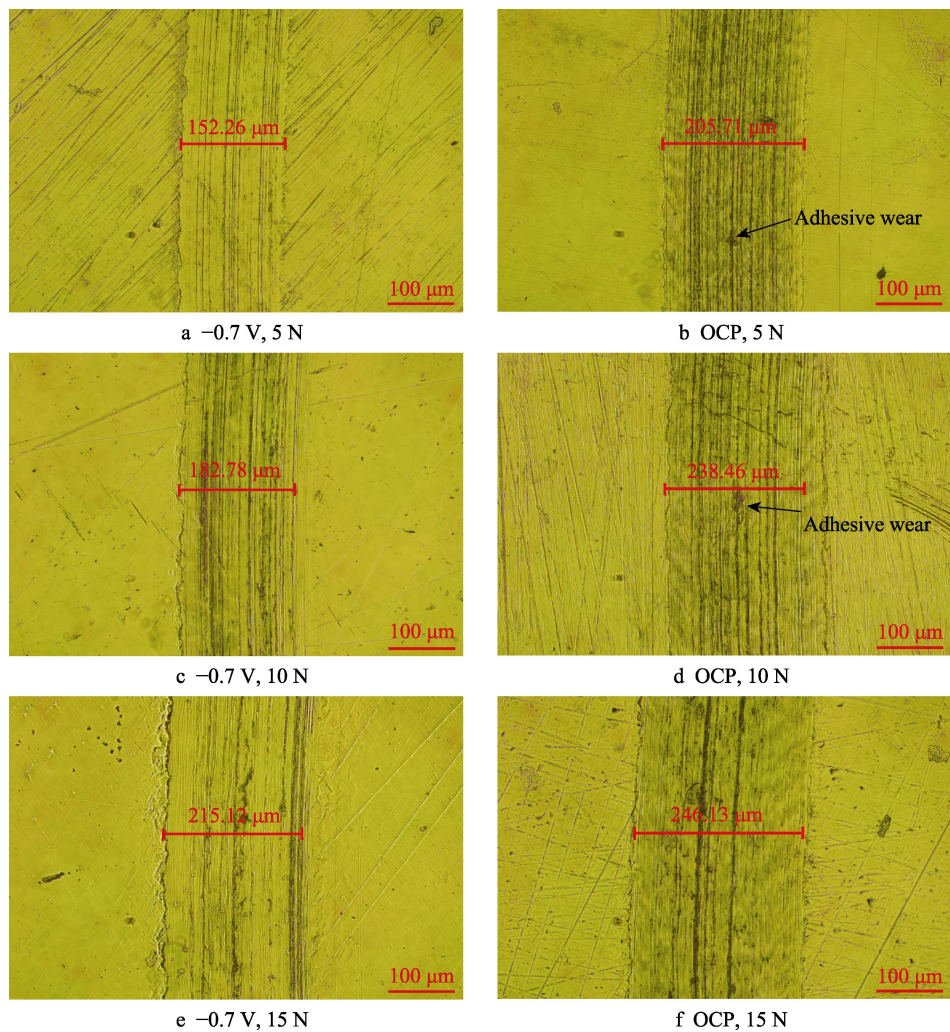


图 6 人工海水环境中不同条件下 304 不锈钢磨损表面的形貌
Fig.6 Surface topography of the worn surface on 304SS under different operating conditions in artificial seawater

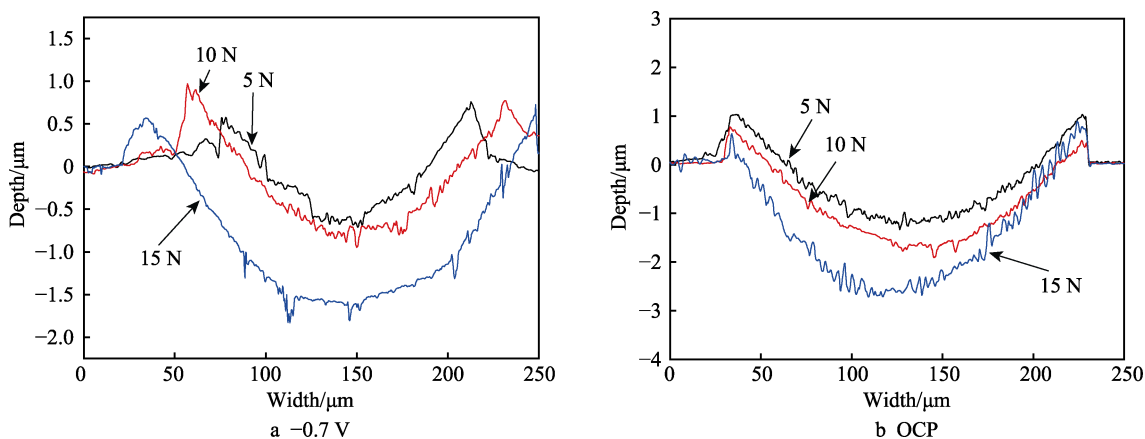


图 7 人工海水环境中不同条件下 304 不锈钢磨损后的磨痕深度
Fig.7 Profiles of wear tracks on 304SS under different conditions in artificial seawater

了氧化物；另外，其他元素（如 Fe、Ni、Cr 等）的含量变化不大。在 OCP 条件下，304 不锈钢磨痕区域的 O 元素含量大幅增加，这是由于在腐蚀条件下，304 不锈钢不仅发生了氧化反应，在犁沟内部还生成了含 O 元素的腐蚀产物。这些纳米尺寸的腐蚀产物的剪切

强度低，在 Al₂O₃ 划过时容易被剪断，形成粘着磨损，导致磨损加剧；同时，腐蚀产物也有效隔离了摩擦副，阻止摩擦副直接接触，降低了摩擦副的摩擦系数，这与图 5 的实验结果一致。这也可以证实腐蚀通过影响 304 不锈钢的表面特性来显著加大磨损速率。

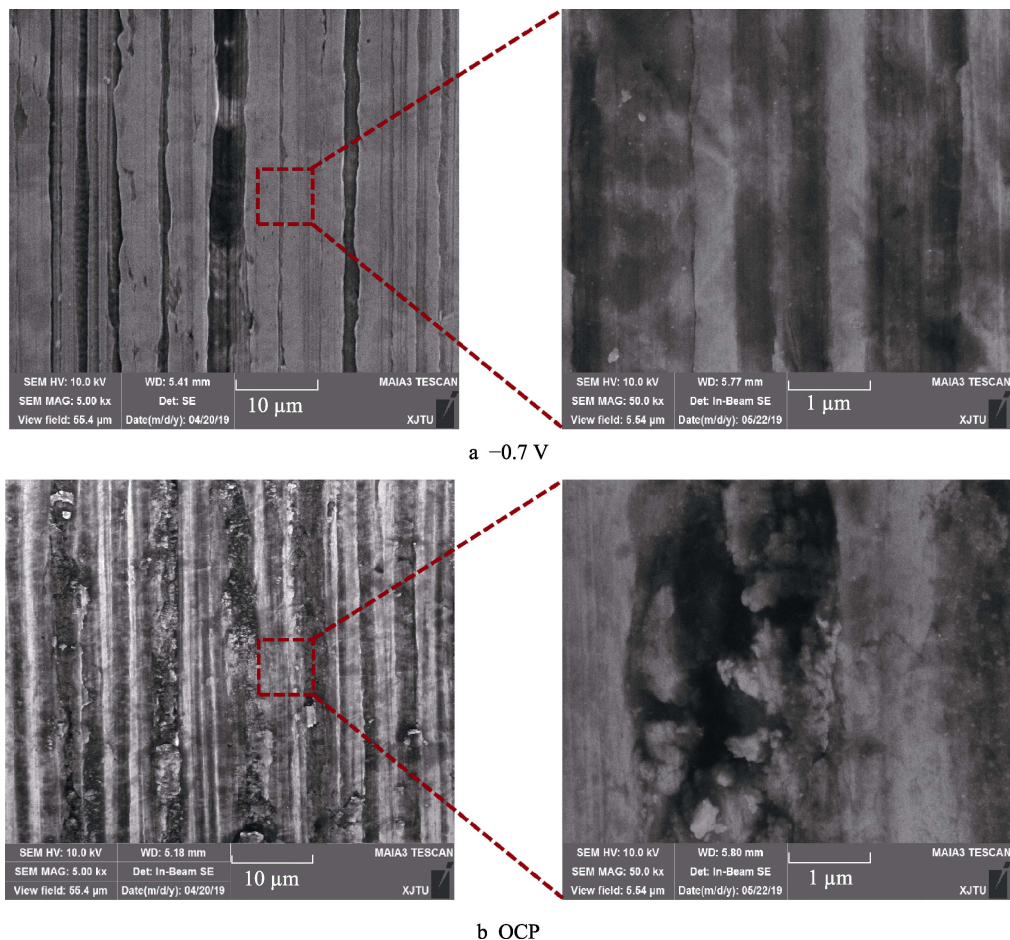


图8 -0.7 V 恒电位和 OCP 条件下 304 不锈钢磨痕区域的显微形貌
Fig.8 SEM images of wear track on 304SS at -0.7 V constant potential and OCP

表4 -0.7 V 恒电位和 OCP 条件下 304 不锈钢磨痕区域的成分
Tab.4 Composition of wear track on 304SS at -0.7 V constant potential and OCP

| Element | 304SS | -0.7 V | OCP | wt% |
|---------|-------|-----------------|-------|-----|
| O | 0 | 3.79 | 16.75 | |
| Fe | 50.23 | 47.39 | 31.41 | |
| Ni | 6.15 | 10.13 | 6.75 | |
| Cr | 33.02 | 26.01 | 26.27 | |
| C | 4.06 | 4.27 | 12.54 | |
| Si | 1.22 | 0.99 | 1.87 | |
| P | 0.28 | 0.49 | 0.66 | |
| Mn | 4.56 | 6.03 | 2.50 | |
| S | 0.48 | 0.90 | 1.25 | |

2.3.2 物相

图9是不同条件下304不锈钢表面磨痕区域的XRD图谱。相比于静态腐蚀后的304不锈钢,施加载荷后的304不锈钢的XRD图在 44.49° 、 82.01° 附近新出现了两个衍射峰,其晶面分别为(110)、(211),经标准图谱(PDF-06-0696)对比后,此为马氏体的衍射峰。可以认为,不论在 -0.7 V 恒电位下,还是在

OCP条件下,施加载荷后,304不锈钢表面都发生了马氏体相变^[18]。

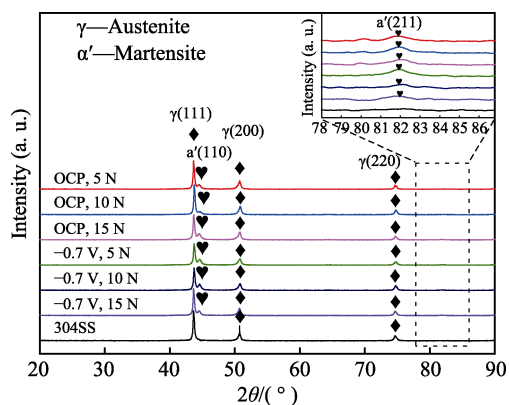


图9 不同条件下 304 不锈钢表面磨痕区域的 XRD 图谱
Fig.9 XRD patterns of wear track on 304SS under different conditions

2.4 人工海水中 304 不锈钢的腐蚀磨损交互作用

从上述研究结果可以看出,304不锈钢在机械磨损和腐蚀磨损之后的表面形貌及性能都有所差别,为

为了定量描述 304 不锈钢在海水环境中腐蚀和磨损之间的交互作用，笔者参考美国试验材料学会标准 ASTM G119—09,对 304 不锈钢在不同条件下的材料损失量进行了研究。采用单位时间内材料的体积损失量来表征磨损率(mm^3/d)。腐蚀磨损导致 304 不锈钢单位时间内的体积损失量，即总腐蚀磨损率(T)可以看成纯磨损率(W_0)、纯腐蚀率(C_0)以及腐蚀磨损交互作用速率(S)之和，可表示成：

$$T=W_0+C_0+S \tag{1}$$

其中， T 和 W_0 可以通过共聚焦显微镜测得的磨痕截面积计算得到。

另外，腐蚀磨损交互作用速率(S)又可以看成磨损加速腐蚀速率(ΔC_w)和腐蚀加速磨损速率(ΔW_c)之和，可表示成：

$$S=\Delta C_w+\Delta W_c \tag{2}$$

304 不锈钢在腐蚀磨损下的腐蚀速率(C)可利用法拉第定律计算得到：

$$C=\frac{K\cdot J_{\text{corr}}\cdot \text{EW}}{\rho} \tag{3}$$

其中， J_{corr} 表示腐蚀磨损条件下的腐蚀电流密度，单位为 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ； K 为单位转化系数， $K=8.954\times 10^{-3}(\text{g}\cdot\text{cm}^2)/(\mu\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{d})$ ；EW 为材料的当量质量，根据 G102 可得到 304SS 的 EW 为 28； ρ 为 304 不锈钢的密度， $\rho=7.93\text{ g}/\text{cm}^3$ 。根据公式(1)—(3)可计算得到 304 不锈钢在腐蚀磨损条件下的腐蚀速率和静态条件下的腐蚀速率(C_0)，两者之差即为磨损加速腐蚀速率(ΔC_w)。

根据上述公式以及极化曲线中的腐蚀电流密度，计算可得在不同载荷下 304 不锈钢的总腐蚀磨损率、纯腐蚀率、纯磨损率、磨损加速腐蚀速率和腐蚀加速磨损速率，如表 5 所示。

表 5 人工海水环境中不同载荷下 304 不锈钢
腐蚀磨损交互作用参数

| Load/N | Mass loss rate/($\text{mm}^3\cdot\text{d}^{-1}$) | | | | |
|--------|--|-------|--------------|-----------|--------------|
| | T | W_0 | ΔW_c | C_0 | ΔC_w |
| 5 | 0.195 | 0.061 | 0.134 | 0.000 120 | 0.000 205 |
| 10 | 0.294 | 0.142 | 0.151 | 0.000 120 | 0.000 396 |
| 15 | 0.417 | 0.253 | 0.163 | 0.000 120 | 0.000 488 |

图 10 是人工海水环境中 304 不锈钢腐蚀磨损条件下各材料损失分量的关系。从图 10 中可以直观地观察到，在海水环境中，304 不锈钢腐蚀磨损条件下的材料损失量主要是 W_0 和 ΔW_c 之和，这说明 304 不锈钢的材料损失主要由其抗磨损性能决定； ΔW_c 和 ΔC_w 之和占 T 约 50%，这进一步说明腐蚀和磨损之间存在严重的交互作用；载荷为 5 N 时，304 不锈钢的 T 为 $0.195\text{ mm}^3/\text{d}$ ，其中， C_0 最小($0.000\ 120\text{ mm}^3/\text{d}$)，

ΔW_c 最大($0.134\text{ mm}^3/\text{d}$)，约占 T 的 68.7%；而载荷为 15 N 时， T 明显增加，其中， W_0 所占比例(60.1%)最大，且 W_0 为 $0.253\text{ mm}^3/\text{d}$ ，此时 ΔW_c 占 T 的比例为 39.1%。由此可以看出，随着载荷的增加， W_0 占比逐渐增大，对 T 贡献最大的由 ΔW_c 逐渐变为 W_0 ，说明载荷对 304 不锈钢的机械磨损影响更大，腐蚀的影响程度相对减小。

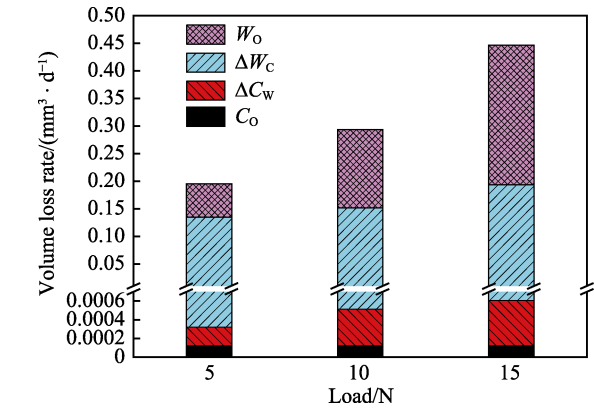


图 10 人工海水环境中 304 不锈钢腐蚀磨损
条件下各材料损失分量关系图

Fig.10 Relation diagram of loss components of 304SS under tribocorrosion conditions in artificial seawater

2.5 腐蚀磨损交互作用机理

相比单一的腐蚀过程和磨损过程，腐蚀磨损过程中摩擦副的相对运动会破坏材料表面的保护膜，使新鲜的材料表面不断暴露在腐蚀介质中而加速腐蚀；同时，腐蚀作用改变材料表面接触特性，从而导致磨损的加速作用，这就是材料腐蚀与磨损的交互作用。

在人工海水环境中，具有低层错能的 304 不锈钢容易在应力作用下发生马氏体相变，表面的钝化膜同时被除去，活化态的新鲜金属重新暴露于海水中，导致腐蚀加剧；而高硬度的马氏体相改善了不锈钢的耐磨性，但是相变导致马氏体和奥氏体之间发生电偶腐蚀，影响了其耐腐蚀性，从而形成了腐蚀与磨损的交互作用，如图 11 所示。

磨损加速腐蚀的原因主要有两个：一是机械磨损破坏了 304 不锈钢表面的钝化膜，使更多的活化态新鲜金属暴露在海水中，新鲜金属具有更低的电位，与钝化膜之间形成了电偶腐蚀，新鲜金属作为阳极，主要发生反应(4)—(6)，导致金属溶解；二是在应力作用下产生的马氏体比奥氏体的电位低，在这两者之间发生了微观电偶腐蚀，马氏体作为阳极发生溶解，进一步加速了腐蚀。另外，马氏体电位低，也可以解释磨损后 304 不锈钢未能恢复至磨损前的值，304 不锈钢摩擦接触区域产生的新物质正是马氏体。



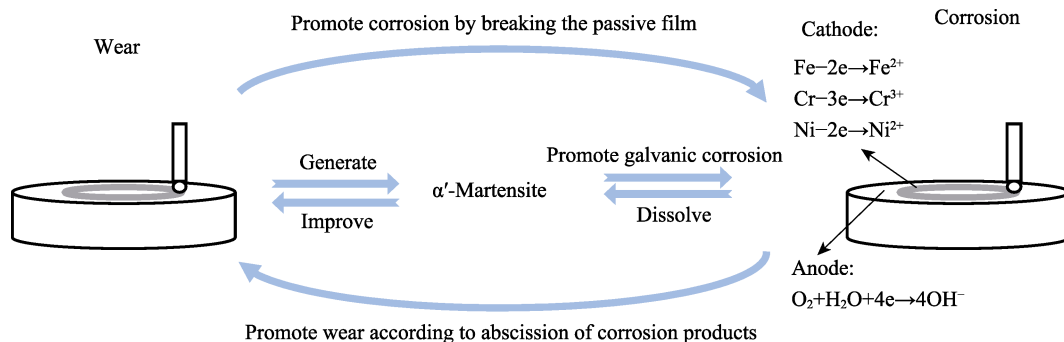


图 11 304 不锈钢腐蚀磨损交互作用机理图

Fig.11 Diagram of tribocorrosion interaction mechanism of 304SS

腐蚀加速磨损的原因是：重新暴露在海水中的新鲜金属通过腐蚀作用生成含 O 的腐蚀产物，腐蚀产物剪切强度小于 304 不锈钢基体，容易在 Al_2O_3 球作用下脱落，发生粘着磨损，导致材料损失加速。但是，这些腐蚀产物同时对 304 不锈钢和 Al_2O_3 球摩擦副产生了有效隔离，起到了一定的润滑作用，所以摩擦副的摩擦系数会稍有减小。

3 结论

1) 在载荷作用下，304 不锈钢的腐蚀电位从静态腐蚀的 -0.310 V 变为 -0.368 V ，腐蚀电流密度增加了约 1 个数量级。304 不锈钢的腐蚀磨损过程是“机械去钝化-化学再钝化”的动态过程。

2) 在力作用下，304 不锈钢的磨损机理主要为磨粒磨损；在腐蚀磨损条件下，304 不锈钢同时发生了粘着磨损。

3) 腐蚀和磨损过程存在明显的交互作用。在磨损过程中，304 不锈钢表面发生马氏体相变，通过电偶腐蚀进一步加强腐蚀作用；同时，腐蚀过程的反应产物使 304 不锈钢的耐磨性能下降。

4) 随着载荷的增加，对总腐蚀磨损速率贡献最大的由腐蚀加速磨损速率逐渐变为纯磨损率，载荷对 304 不锈钢的机械磨损影响更大。

参考文献：

- [1] CVITANOVIC C, HOBDAI A J, KERKHOFF L, et al. Improving knowledge exchange among scientists and decision-makers to facilitate the adaptive governance of marine resources: A review of knowledge and research needs[J]. Ocean & coastal management, 2015, 112: 25-35.
- [2] 韩小康, 覃明, 李佳润, 等. 不锈钢在海水中的腐蚀行为研究进展[J]. 材料保护, 2017, 50(9): 75-81.
HAN Xiao-kang, TAN Ming, LI Jia-run, et al. Research progress on corrosion behavior of stainless steel in seawater[J]. Materials protection, 2017, 50(9): 75-81.
- [3] HABIBNIA M, SHAKERI M, NOUROUZI S, et al. Microstructural and mechanical properties of friction stir welded 5050 Al alloy and 304 stainless steel plates[J]. The international journal of advanced manufacturing technology, 2015, 76(5/8): 819-829.
- [4] CHEN Y Y, DUVAL T, HUNG U D, et al. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—A comparison with type-304 stainless steel[J]. Corrosion science, 2005, 47(9): 2257-2279.
- [5] ZHANG Y, YIN X, WANG J, et al. Influence of microstructure evolution on tribocorrosion of 304SS in artificial seawater[J]. Corrosion science, 2014, 88: 423-433.
- [6] 姜晓霞, 李诗卓, 李曙. 金属的腐蚀磨损[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 196-221.
JIANG Xiao-xia, LI Shi-zhuo, LI Shu. Corrosive wear of metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 196-221.
- [7] ZENG Q, DONG G, XIE Y. Structure and tribological properties of amorphous carbon films deposited by electrochemical method on GCr15 steel substrate[J]. Applied surface science, 2008, 254(8): 2425-2430.
- [8] PRIYA R, MALLIKA C, MUDALI U K. Wear and tribocorrosion behaviour of 304L SS, Zr-702, Zircaloy-4 and Ti-grade2[J]. Wear, 2014, 310(1/2): 90-100.
- [9] 曾群峰, 刘鹏, 彭润玲, 等. 铸铁及其表面碳化钨涂层的电化学行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(6): 576-580.
ZENG Qun-feng, LIU Peng, PENG Run-ling, et al. Electrochemical corrosion behavior of cast iron and tungsten carbide coatings on surface of cast iron[J]. Corrosion science and protection technology, 2015, 27(6): 576-580.
- [10] LIU M, DUAN D, JIANG S, et al. Tribocorrosion behavior of 304 stainless steel in 0.5 mol/L sulfuric acid[J]. Acta metallurgica sinica, 2018, 31(10): 1049-1058.
- [11] SUN Y, RANA V. Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5 mol/L NaCl solution[J]. Materials chemistry and physics, 2011, 129(1/2): 138-147.

(下转第 212 页)

- [13] LIANG J J, WEI H, ZHU Y L, et al. Influence of Co addition on constituent phases and performance of a NiCrAlYRe alloy system[J]. Surface & coatings technology, 2011, 205(21): 4968-4979.
- [14] WANG H, ZUO D, YAN J, et al. Effects of nanometer Al_2O_3 particles on oxidation behaviors of laser cladding low Al NiCoCrAlY coatings[J]. Oxidation of metals, 2010, 74(1/2): 49-60.
- [15] 张艳梅, 华海, 帅歌国, 等. 激光熔覆微米 WC 颗粒增强镍基金属陶瓷涂层的裂纹研究[J]. 热加工工艺, 2014(24): 154-157.
ZHANG Yan-mei, HUA Hai, SHUAI Ge-guo, et al. Study on cracking behavior of micro-nano WC reinforced Ni-matrix composite coating by laser cladding[J]. Hot working technology, 2014(24): 154-157.
- [16] 袁涛, 蔡养川, 罗震, 等. Al_2O_3 陶瓷颗粒对镍基金属涂层耐磨性能的影响[J]. 上海交通大学学报, 2016, 50(10): 1635-1639.
YUAN Tao, CAI Yang-chuan, LUO Zhen, et al. Effect of Al_2O_3 composite ceramic reinforcement on wear behavior of laser cladding Ni-based alloys coatings[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2016, 50(10): 1635-1639.
- [17] 陈维平, 韩孟岩, 杨少锋. Al_2O_3 陶瓷复合材料的研究进展[J]. 材料工程, 2011(3): 91-96.
CHEN Wei-ping, HAN Meng-yan, YANG Shao-feng, et al. Research progress of Al_2O_3 ceramic composites[J]. Journal of materials engineering, 2011(3): 91-96.
- [18] BOLELLIA G, CANDELIA A, LUSVARGHIA L, et al. Tribology of NiCrAlY+ Al_2O_3 composite coatings by plasma spraying with hybrid feeding of dry powder+suspension[J]. Wear, 2015, 344-345: 69-85.
- [19] WU Y N, QIN M, FENG Z C, et al. Improved oxidation resistance of NiCrAlY coatings[J]. Materials letters, 2003, 57(16): 2404-2408.
- [20] ZHAO X, LIU Z, LIU Y, et al. Alumina composite coatings with enhanced high-temperature electrical insulating properties on Ni-based superalloy substrates[J]. Ceramics international, 2017(9): 148.
- [21] LIU Z, YANG H, JIA Y, et al. Heat protective properties of NiCrAlY/ Al_2O_3 gradient ceramic coating fabricated by plasma spraying and slurry spraying[J]. Surface & coatings technology, 2017, 327: 1-8.
- [22] 陈立佳. 材料科学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
CHEN Li-jia. Fundamentals of material science[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [23] 马国亮. 纳米 CeO_2 对 NiCrAlY 涂层的改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
MA Guo-liang. Research of modified NiCrAlY coating with nano CeO_2 [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [24] 贾毅朝. 摩擦与摩擦系数的分析[J]. 运城学院学报, 2006, 24(2): 60-61.
JIA Yi-chao. Analysis of friction and friction coefficient [J]. Journal of Yuncheng University, 2006, 24(2): 60-61.
- [25] 张剑锋, 周志芳. 摩擦磨损与抗磨技术[M]. 天津: 天津科技翻译出版社, 1993.
ZHANG Jian-feng, ZHOU Zhi-fang. Friction wear and anti-wear technology[M]. Tianjin: Tianjin Science & Technology Translation & Publishing Corp, 1993.
- [26] WANG L, ZHOU J, XIN B, et al. Phase transformation and tribological properties of Ag-MoO₃ contained NiCrAlY based composite coatings fabricated by laser cladding[J]. Optics & laser technology, 2017, 93: 79-86.

(上接第 202 页)

- [12] HUTTUNEN S E, KILPI L, HAKALA T J, et al. Tribocorrosion study of martensitic and austenitic stainless steels in 0.01 mol/L NaCl solution[J]. Tribology international, 2016, 95: 358-371.
- [13] 陈君, 李全安, 张清, 等. AISI316 不锈钢腐蚀磨损交互作用的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(5): 433-438.
CHEN Jun, LI Quan-an, ZHANG Qing, et al. Sliding wear-corrosion performance of AISI 316 stainless steel against alumina in artificial seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(5): 433-438.
- [14] CHEN J, YAN F. Tribocorrosion behaviors of Ti-6Al-4V and monel K500 alloys sliding against 316 stainless steel in artificial seawater[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2012, 22(6): 1356-1365.
- [15] MA F, LI J, ZENG Z, et al. Tribocorrosion behaviour of F690 and 316L steel in artificial seawater[J]. Lubrication science, 2018, 30(7): 365-375.
- [16] STEMP M, MISCHLER S, LANDOLT D. The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid[J]. Wear, 2003, 255(1/6): 466-475.
- [17] DALMAU A, RMILI W, RICHARD C, et al. Tribocorrosion behavior of new martensitic stainless steels in sodium chloride solution[J]. Wear, 2016, 368-369: 146-155.
- [18] DALBERT V, MARY N, NORMAND B, et al. The effects of microstructures and repassivation kinetics on the tribocorrosion resistance of ferrite and ferrite-martensite stainless steels[J]. Wear, 2019, 420-421: 245-256.