

人工海水溶液中系泊链钢的腐蚀磨损行为

董彬杰^{1,2}, 董从林¹, 白秀琴¹, 袁成清¹

(1. 国家水运安全工程技术研究中心可靠性工程研究所, 武汉 430063;

2. 武汉理工大学 船海与能源动力工程学院, 武汉 430063)

摘要: **目的** 以 CM490 钢为研究对象, 定量探究海洋环境下系泊链钢摩擦磨损和电化学腐蚀之间的耦合作用。**方法** 利用科斯特 CS2350 电化学工作站和 Rtec 摩擦磨损试验机开展 CM490 系泊链钢在人工海水环境下的腐蚀摩擦磨损实验。通过分析极化曲线、开路电位、摩擦因数、表面形貌及元素分布, 定量分析电化学腐蚀体积损失量和摩擦磨损体积损失量, 揭示腐蚀、摩擦磨损之间的交互作用机理。**结果** CM490 钢材料总体积损失速率随载荷增加而提高, 在 20、50、80 N 下分别为 4.2×10^{-2} 、 6.5×10^{-2} 、 7.9×10^{-2} mm³/h; 开路电位峰值随着载荷增加而增高, 80 N 下峰值最大, 增幅约为 0.095 V, 表明腐蚀磨损产物与基体间存在电位差, 形成电偶腐蚀以致加深材料的腐蚀程度; 磨痕区域腐蚀磨损损失为材料失重主体, 其损失量约占总损失量的 95.80%~96.82%; 腐蚀和磨损的交互作用显著促进材料损失, 占磨痕区总失重量的 47.14%~49.37%; 腐蚀对摩擦磨损损失的促进量占腐蚀磨损交互作用量的 98.32%~98.65%, 表明交互作用损失主要表现为腐蚀对摩擦磨损损失的促进; 由于磨损过程中的位错等缺陷和电偶腐蚀, 摩擦产生的影响加深了未磨损区域腐蚀程度。**结论** CM490 钢表面腐蚀和摩擦磨损产生的交互作用增大了磨损接触区域的材料损失速率, 其中载荷对 CM490 钢表面产生的形变、腐蚀磨损所生成产物引起的电偶腐蚀, 都对未磨损区域产生明显的腐蚀促进。为保障系泊链在海洋工程设备中的可靠性和长时间服役提供理论支撑。

关键词: CM490 钢; 腐蚀磨损; 交互作用; 人工海水; 电偶腐蚀; 损伤机理

中图分类号: TG172.5; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)05-0040-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.05.005

Corrosion and Wear Behavior of Mooring Chain Steel in Artificial Seawater Solution

DONG Bin-jie^{1,2}, DONG Cong-lin¹, BAI Xiu-qin¹, YUAN Cheng-qing¹

(1. Reliability Engineering Institute, National Engineering Research Center for Water Transportation Safety, Wuhan, 430063, China; 2. School of Marine and Energy Power Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430063, China)

ABSTRACT: During the service processes of anchor chain steel, the friction between the chain links easily causes volume loss

收稿日期: 2021-10-14; 修订日期: 2021-11-30

Received: 2021-10-14; Revised: 2021-11-30

基金项目: 工信部高技术船舶科研项目(工信部装函[2019]358号)

Fund: The High-tech Ship Scientific Research Project of the Ministry of Industry and Information Technology (Ministry of Industry and Information Technology[2019] No.358).

作者简介: 董彬杰(1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属的磨损与腐蚀。

Biography: DONG Bin-jie (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: wear and corrosion of metals.

通讯作者: 白秀琴(1971—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面摩擦、磨损与腐蚀。

Corresponding author: BAI Xiu-qin (1971-), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface friction, wear and corrosion of materials.

引文格式: 董彬杰, 董从林, 白秀琴, 等. 人工海水溶液中系泊链钢的腐蚀磨损行为[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 40-48.

DONG Bin-jie, DONG Cong-lin, BAI Xiu-qin, et al. Corrosion and Wear Behavior of Mooring Chain Steel in Artificial Seawater Solution[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 40-48.

of the contact surface. At the same time, metal materials are often affected by corrosion and electrochemistry of ocean. There is a serious coupling effect between corrosion and wear on the anchor chain steel at the ocean environment. CM490 steel was chosen to quantitatively explore the coupling effect between friction and electrochemical corrosion of mooring chain steel in the marine environment in this paper. The CM490 anchor chain steel was made into a cylindrical specimen with a height of 4 mm and a radius of 6 mm. One side of cylindrical specimen was naked, and other side was connected to a copper wire and was encapsulated with epoxy resin. Koster CS2350 electrochemical workstation and Rtec friction tester were used to carry out the corrosive wear behaviors of CM490 mooring chain steel. The dynamic corrosion wear tests were carried out using a pin-disk reciprocating motion module, with a reciprocating frequency of 0.5 Hz, a reciprocating distance of 6 mm, and a linear velocity of 6 mm/s. The normal applied loads of were set to 20 N, 50 N, and 80 N, respectively. The polarization curve, open circuit potential, coefficient of friction, surface morphology and element distribution were examined to analyze to the electrochemical corrosion volume loss and friction volume loss quantitatively, and eventually to reveal the interaction mechanism between corrosion and friction. The resulted showed that the overall volume loss rate of the CM490 material increased with the increase of the load, and were 4.2×10^{-2} , 6.5×10^{-2} , 7.9×10^{-2} mm³/h under 20, 50 and 80 N, respectively. The peak value of the open circuit potential increased with the increase of the load, and the peak value of 0.095 V was the biggest at 80 N, which indicated that there were obvious differences between the corrosion wear products and the substrate, and resulted in deepening the corrosion of the CM490 material due to the galvanic corrosion. The corrosion and wear volume loss at the wear scratch was the main volume loss, and was about 95.80%~96.82% of the total volume loss of CM490 steel. The coupling effect between the corrosion and wear significantly increased volume loss rate of materials at the friction area, and was about 47.14% to 49.37%. The promotion volume loss rate of corrosion on wear was about 98.32% to 98.65% volume loss rate to the interaction of corrosion and wear, which indicated that the interaction volume loss was mainly manifested in the promotion effect of corrosion on wear. Due to defects such as dislocations in the wear process and galvanic corrosion, the friction process deepened the corrosion of the unworn area. As a summary, the interaction effects between corrosion and friction on the surface of CM490 steel increased the volume loss rate of material at the contact wear area. Both the deformation of the CM490 steel surface caused by the high load-friction and the galvanic corrosion caused by the generated products had a significant promotion effect on the corrosion at the unworn area. This paper provides the theoretical to ensure the reliability and long-term service of the platinum chain in offshore engineering equipment.

KEY WORDS: CM490 steel; corrosive wear; interaction; artificial seawater; galvanic corrosion; damage mechanism

随着陆地资源日益短缺, 海洋已成为人类资源获取的另一片拓垦场。为实现海上稳定作业, 给海洋装备提供定泊能力的系泊系统至关重要。系泊系统种类不一, 但大多仍采用链段完成浮体与海面下触底处之间的系泊力传递。由于海洋环境复杂, 系泊系统链段处最容易出现故障, 据统计, FPSO 的系泊系统故障约 50% 由锚链故障引起^[1]。锚链在海洋环境中易因腐蚀磨损侵蚀而降低自身强度, 在恶劣天气易断链引起系泊系统崩溃而导致海洋装备自由漂浮, 造成严重的财产损失, 甚至危害环境和人身安全。为保证系泊系统的可靠性, 系泊链段所用材料不断改进, 目前国内以二、三级锚链钢使用最为广泛, 其中以 Mn2 钢为原料的 CM490 钢因其优异的力学性能成为国内船舶常用锚链用材, 属于二级锚链钢^[2]。

CM490 锚链钢在服役过程中, 以链环首尾相连传递系泊力, 浮体将海浪拍击、涌动等影响传递给锚链。链环与链环之间易产生位移, 在自重、系泊力、海浪作用力等应力作用下, 环链之间的摩擦易使接触表面的材料发生物理损耗, 同时在海洋这一巨大的电

解池中, 金属材料往往受到腐蚀的影响发生电化学损耗。二者耦合作用常使金属溶解加速, 导致复杂的腐蚀磨损行为, 即材料表面在相互接触过程中受到摩擦和电化学腐蚀的耦合作用引起材料损失。然而, 这种耦合作用不仅仅是 2 种破坏形式的简单叠加, 而是一系列相互促进的复杂过程, 有研究表明, 在低合金钢的腐蚀磨损过程中^[3], 腐蚀与磨损产生的耦合作用不仅在表面磨损区域产生破坏, 对周遭未磨损区域仍会产生一定影响。目前这种耦合作用以及磨损区对未磨损区的影响缺乏定量研究。鉴于腐蚀磨损是一种关于材料表面的破坏, 目前研究多集中于金属表面钝化或涂层覆盖, 不锈钢^[4-6]、钛合金^[7-9]、铝合金^[10-12]、表面涂层强化^[13-15]等多为腐蚀磨损研究重点, 这类金属腐蚀磨损机理主要为表面涂层、动态钝化层的形成与去除。大多数低合金钢表面未能生成稳定的钝化膜, 使其腐蚀磨损机理以及彼此相互影响程度区别于易钝化金属。文中系统研究 CM490 锚链钢在人工海水环境下腐蚀磨损过程中的电化学性能以及表面微观变化, 定量研究摩擦磨损和电化学腐蚀之间的相互促

进作用,揭示对未磨损区域的影响,确定其耦合作用机理,为海上锚链安全作业提供理论支撑。

1 试验

1.1 材料

所选用 CM490 锚链钢的化学成分如表 1 所示。试验前将材料加工成直径为 12 mm、高为 4 mm 的圆柱形试样,分别用 240、400、800、1200、2000 目的砂纸打磨材料试验面,并进行抛光处理,保证其表面粗糙度 Ra 不高于 $3.20\ \mu\text{m}$,通过导电胶将材料非试验面与铜导线粘连,确保材料与铜导线的通电性,使用环氧树脂将试样的非工作表面进行固化封装,如图 1a 所示。

表 1 CM490 钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of CM490 steel

wt. %								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
0.220	0.540	1.100	0.012	0.003	0.080	0.060	0.050	余量

1.2 装置

腐蚀磨损试验在 Rtec MFT-5000 型摩擦磨损试验机上进行,利用科斯特 CS2350 电化学工作站实时完成电位电流测试。试验装置示意图如图 1b 所示,人工海水根据 ASTM D1141-98 来配置,取直径为 10 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球作为上摩擦副,将制好的 CM490 试样通过卡块固定在试验机上的方形液槽内,确保只有试验面暴露于液槽内的人工海水中,引出电化学工作站的工作电极端与试样导线端相连,同时在液槽内分别安装饱和甘汞电极 (SCE) 与铂丝电极,各自接入电化学工作站形成三电极系统 (见图 1c),组成腐蚀磨损测试系统。

1.3 方法

动态腐蚀磨损试验。根据系泊链环链之间的运动状态,试验材料的运动方式选用销-盘往复运动模块,往

复频率为 0.5 Hz,往复距离为 6 mm,线速度为 6 mm/s,施加载荷分别为 20、50、80 N。加入人工海水溶液后待开路电位稳定,进行 30 min 的腐蚀磨损试验,试验期间实时记录开路电位、摩擦因数等参数,摩擦试验结束后静置 20 min 观察开路电位变化。另以 1 mV/s 的速率测试 CM490 锚链钢在以上载荷条件下于 $-0.6\sim+1\text{ V}$ 电位区间中的动态 Tafel 极化曲线。

静态纯腐蚀试验。在开路电位 (OCP) 稳定后,以 1 mV/s 的速率扫描测试 CM490 锚链钢在 $-0.6\sim+1\text{ V}$ 电位区间中静态极化曲线,测试时间为 1 600 s。

动态纯磨损试验。通过施加 -1 V 的阴极保护电流进行 CM490 锚链钢阴极保护,使其不被腐蚀,并分别在 20、50、80 N 下进行纯磨损试验,往复频率为 0.5 Hz,往复距离为 6 mm,线速度为 6 mm/s,试验时间为 30 min。

1.4 腐蚀磨损定量测试

腐蚀与磨损有着复杂的交互作用,这种作用不仅对相互接触的磨损区域产生影响,还会促进磨痕周围未接触区域的腐蚀程度,因此,整个材料的损失主要分为接触部分的腐蚀磨损损失和未接触部分的腐蚀损失。文中采用单位时间内的材料损失量来表述腐蚀磨损对材料的影响,其中腐蚀磨损过程中材料的总损失量 T 为磨损区域的总损失量 T_1 和未磨损区域的总损失量 T_2 之和。磨损区域的损失量由磨损量 W_c 和腐蚀量 C_w 共同组成。为进一步量化其中的交互作用,磨损量 W_c 可分为纯磨损量 W_0 和腐蚀对磨损的促进量 ΔW_c ,腐蚀量 C_w 可分为纯腐蚀量 C_{01} 和磨损对腐蚀的促进量 ΔC_{w1} ,磨损对腐蚀的促进量 ΔC_{w1} 和腐蚀对磨损的促进量 ΔW_c 共同构成腐蚀磨损交互作用量 $S^{[16]}$,未磨损区域的总损失量 T_2 可分为纯腐蚀量 C_{02} 与磨损区域对腐蚀促进量 $\Delta C_{w2}^{[3]}$,分量关系可用式 (1) 进行表示。

$$T = T_1 + T_2 = (W_c + C_w) + T_2 = (W_0 + C_{01} + S) + T_2 = [(W_0 + \Delta W_c) + (C_{01} + \Delta C_{w1})] + (C_{02} + \Delta C_{w2})$$

CM490 锚链钢分别在静态腐蚀和腐蚀磨损条件

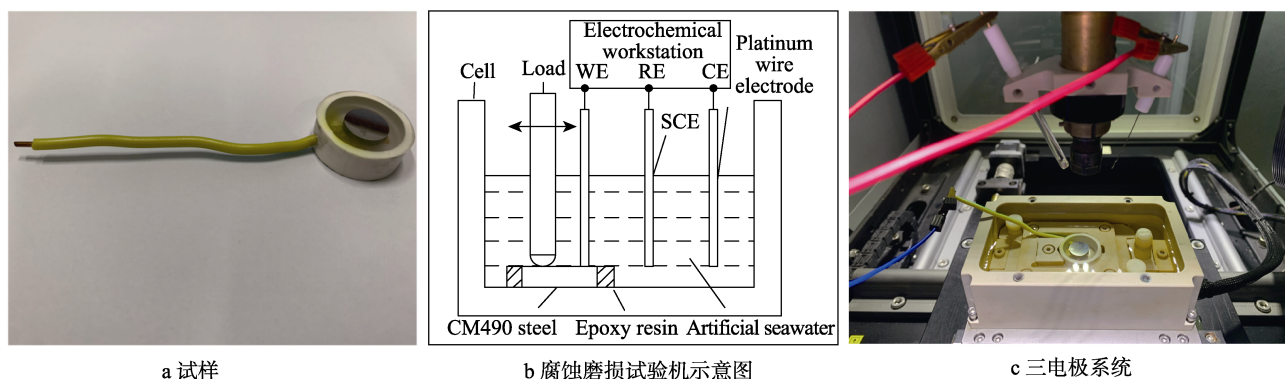


图 1 腐蚀磨损试验系统

Fig.1 Corrosive wear test system: a) sample; b) schematic diagram of corrosion and wear tester; c) three-electrode system

下测得极化曲线, 根据极化曲线得出相应的腐蚀电流密度, 将静态腐蚀电流密度与动态腐蚀电流密度分别代入 Faraday 公式^[17], 如式 (2) 所示。

$$V = \frac{J_{\text{corr}} t N}{n F \rho} \quad (2)$$

式中: V 为腐蚀体积; t 为腐蚀持续时间; N 为材料平均原子量; J_{corr} 为腐蚀电流密度; n 为电化学反应转移的电子数; F 为 Faraday 常数; ρ 为密度。可通过式 (2) 得到相应时间内的静态总腐蚀量 C_0 和动态总腐蚀量 C 。

根据磨痕区域与未磨损区域的面积比可以得到磨痕区域静态纯腐蚀量 C_{01} 和未磨损区域静态纯腐蚀量 C_{02} 。静态腐蚀损失量 C_0 为磨痕区域静态纯腐蚀量 C_{01} 和未磨损区域静态纯腐蚀量 C_{02} 之和, 如式 (3) 所示。

$$C_0 = C_{01} + C_{02} \quad (3)$$

通过在试验前后称量试样的质量差得到 T , 通过激光共聚焦显微镜得到磨损轮廓, 并通过测得轮廓计算得到 T_1 和 W_0 , 因此通过式 (1) 可以得出 T_2 ^[3], 其计算见式 (4)。

$$T_2 = T - T_1 \quad (4)$$

材料在动态腐蚀磨损的总腐蚀量 C 为磨痕区域的总腐蚀量 C_w 和未磨损区域的总腐蚀量 T_2 之和, C_w 的计算见式 (5)。

$$C_w = C - T_2 \quad (5)$$

综上, 根据式 (1) 可计算得出磨痕区域腐蚀对磨损的促进量 ΔW_c 、磨损对腐蚀的促进量 ΔC_{w1} , 未磨损区域中磨损对腐蚀促进量 ΔC_{w2} , 相关计算见式 (6) — (8)。

$$\Delta W_c = W_c - W_0 = T_1 - C_w - W_0 \quad (6)$$

$$\Delta C_{w1} = C_w - C_{01} \quad (7)$$

$$\Delta C_{w2} = T_2 - C_{02} \quad (8)$$

根据式 (1) — (8), 可以求得不同载荷下 CM490 锚链钢的材料损失率的相应分量。

1.5 表征测试

取摩擦试验刚结束和摩擦试验结束后静置 20 min 的 CM490 钢, 将其从环氧树脂中脱出做好标记, 加入蒸馏水浸泡 5 min, 用滴管将蒸馏水析出后再次加入蒸馏水, 重复 3 次, 保证表面的人工海水成分析出, 后加入无水乙醇浸泡 5 min, 取出放入烤箱烘干以备表面观察。利用基恩士 VK-X200 激光共聚焦显微镜观察摩擦结束前和结束后静置 20 min 的表面轮廓, 通过 TESCAN VEGA3 扫描电镜观察表面微观形貌, 并通过能谱仪 (EDS) 进行磨损表面元素图谱分析。

2 结果与分析

2.1 极化曲线、开路电位与摩擦因数分析

图 2 为 CM490 锚链钢在腐蚀磨损过程中的极化

曲线, 静态腐蚀状态下, 极化曲线并没有明显钝化区间, 可以观察到当超过自腐蚀电位后, 轻微的电位变化就会引起电流的急剧攀升, 材料在这电位区间可能发生了点蚀^[18]。施加载荷后, 极化曲线所对应的自腐蚀电位变大, 但是极化曲线却向右偏移, 说明腐蚀电流密度增大, CM490 锚链钢腐蚀程度加深, 表明摩擦加速了腐蚀^[19]。

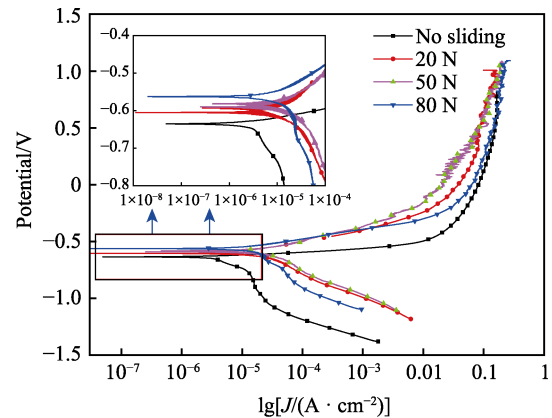


图 2 不同载荷下的极化曲线

Fig.2 The polarization curves under different loads

图 3 为 CM490 锚链钢经过 30 min 腐蚀磨损的开路电位图。滑动试验开始之前, 开路电位维持在平稳阶段; 摩擦过程中, 电位在短暂波动后大幅上升, 对比静态开路电位, 开路电位的增高峰值幅度在载荷为 80 N 时最大, 约为 0.095 V, 开路电位的增高峰值幅度在载荷为 20 N 时最小, 约为 0.039 V。与表面带有钝化层的金属不同, 材料表面的钝化保护层具有隔绝腐蚀性液体的功能, 膜层的破坏使腐蚀倾向加深, 开路电位下降^[4-12], 而由图 2 可知, CM490 钢没有明显的钝化区间, 材料表面并不能产生有效的钝化保护层, 由图 3 可知, 摩擦过程中的电位上升受表面生成具有更高电位摩擦产物的影响。开路电位表明腐蚀磨损产物的生成使材料的开路电位呈现一个快速攀升的趋势, 因此磨损区域较未磨损区域拥有更高的电位, 形成的电位差使两片区域间产生电偶腐蚀^[3]。整体上, 不同载荷下开路电位攀升幅值不同, 载荷越大, 攀升峰值越大, 表明金属腐蚀产物生成量的影响越大。值得注意的是, 摩擦过程中, 电位到达峰值后, 随着时间的推进而缓慢下降, 这归因于材料表面磨痕区域受到剪切力作用而产生了形变, 金属的错位形变和内应力会加大腐蚀倾向, 磨痕区域的耐蚀性下降, 使开路电位缓慢下降^[3,20]。下降的趋势受载荷的影响, 载荷越大, 整体开路电位的下降趋势越大, 其耐蚀性越差。摩擦过程结束且电位二次平稳后, 开路电位相对于摩擦开始之前略有下降, 下降幅度与所施加载荷正相关。因为除了金属形变导致耐蚀性下降外, 磨损过程中形成的电偶腐蚀加大了未磨损区域的腐蚀程度, 使表面的缺陷处产生了局部的点蚀现象, 降低了

材料的耐蚀性,最终表现为摩擦过程结束后,材料检测的开路电位较之摩擦前电位略微下降^[21-22]。

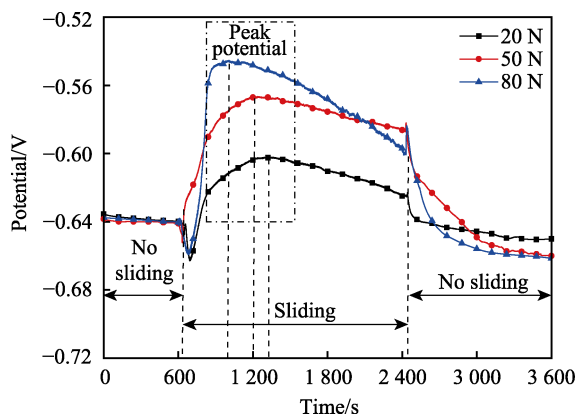


图3 滑动试验前、滑动试验中和滑动试验后的开路电位

Fig.3 The open-circuit potential before, during and after sliding test

图4为腐蚀磨损过程中摩擦因数随时间的变化规律,在摩擦初期,上下摩擦副之间的实际接触发生在表面的微凸体上,摩擦因数因此有过短暂的上升,而后慢慢下降趋于稳定。20 N时,摩擦因数最大,约为0.55;50 N的摩擦因数为0.42左右;80 N的摩擦因数最低,约为0.35。可以看出,稳定后的摩擦因数随着载荷增加而减少。图3表明载荷越大,腐蚀产物生成量越多,而摩擦过程稳定后的摩擦因数随着载荷增加而减少,可能因为摩擦过程中随着载荷增加,剥落出来的磨屑等产物可以形成三体磨损,起到“滚珠”的润滑作用而降低摩擦因数^[23-24],而且生成的铁的絮状氧化物也能起到改善润滑的作用^[25]。

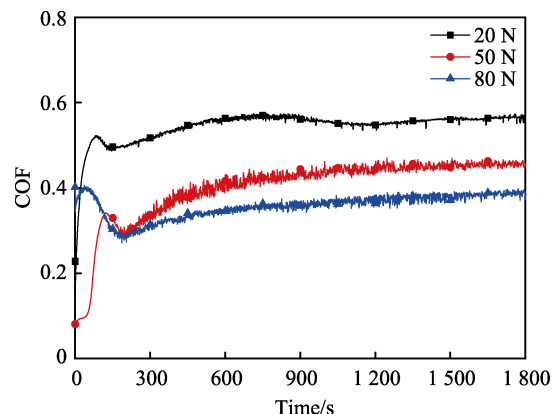


图4 摩擦因数在不同载荷下随时间变化
Fig.4 Variation of friction coefficient with time under different loads

2.2 表面形貌分析

图5为不同载荷条件下的磨痕区形貌,可以观察到磨痕区域表面不平整,沿着摩擦方向大量的附着物形成了较为均匀的腐蚀磨损产物层,这种腐蚀磨损产物层不能进一步发生电化学反应,覆盖在表面,对基体产生一定的保护作用。不同载荷下的覆层粗糙程度不一,从图5a—c可以看出,载荷越大产物层越粗糙,图5e—g分别是相应的细节放大图。产物层表面伴有堆叠、坑洞及犁沟,相比原始材料具有更高的电位值,使磨损区域和未磨损区域形成一定的腐蚀应变电池,加快了未磨损区局部腐蚀^[25]。在图5d可以看到未磨损区域形成了部分腐蚀微孔,二者共同作用导致腐蚀磨损过程中的电位波动变化。在腐蚀磨损初期,材料表面形成了疏松易剥落的腐蚀产物,在摩擦过程中与

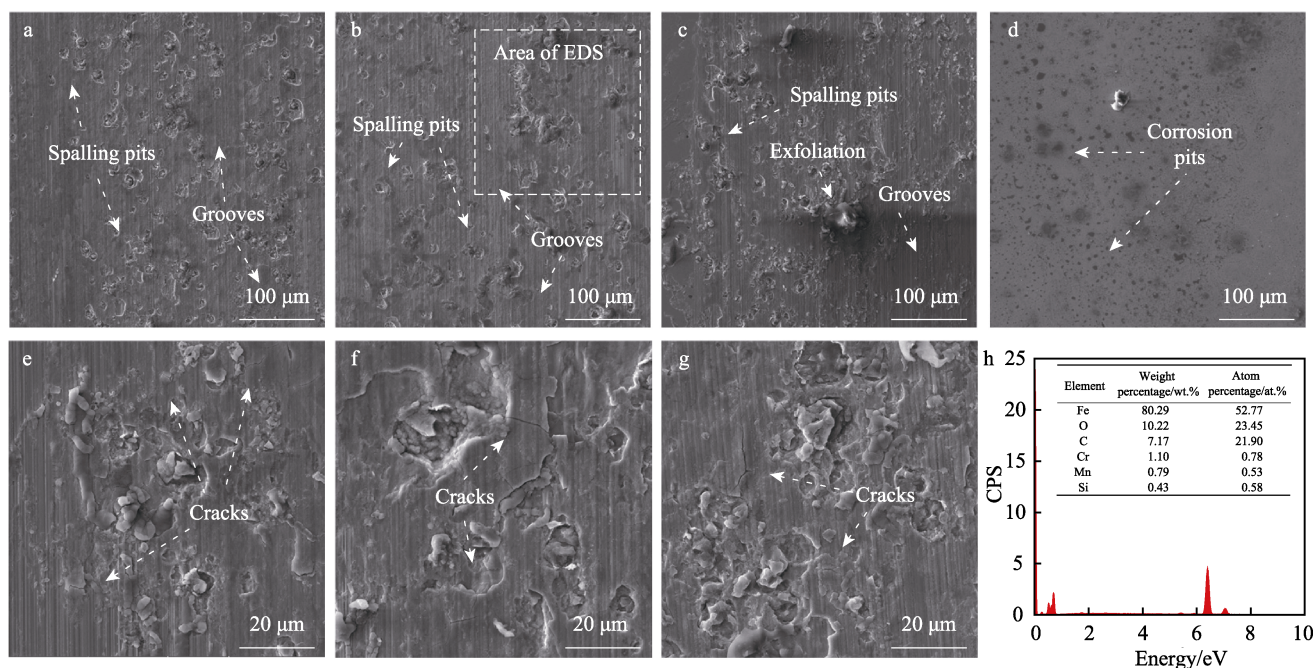


图5 SEM图:磨痕区域(a, e) 20 N、(b, f) 50 N、(c, g) 80 N; (d) 未磨损区域; (h) b中磨痕区域的元素图谱分析
Fig.5 SEM images: the wear track (a, e) 20 N, (b, f) 50 N, (c, g) 80 N, (d) the unworn area and (h) EDS analysis of the wear track in b

材料碎屑一同被陶瓷球切削,并在摩擦过程中未能及时排出,随着运动附着在陶瓷球上,产生三体磨损。

“第三体”会随着摩擦在试验材料上沿滑动方向在试样表面产生犁沟磨损,表现出磨痕区的犁沟沿着摩擦方向排列的特点。随着滑动过程的推进,附着的产物在推进过程中不断压层覆盖,最后堆叠在材料表面,最终使磨痕表面形成较为均匀的腐蚀磨损产物层。

表面腐蚀磨损产物层并不是完全密实,从图 5e—g 中观察到其表面存在一些方向不一的细小裂纹和剥落坑洞。在摩擦过程中,这些细小裂纹会随着摩擦挤压产生的剪应力在材料表面形成并逐步扩展,最终剥落形成凹坑和磨屑,部分磨屑不能及时排出,使最终形成的腐蚀磨损产物层表面存在犁削痕迹,部分区域则随摩擦碾压、多层堆叠,使表面隆起,整个过程表现出磨粒磨损和黏着磨损的特性。图 5h 表示在腐蚀磨损过程中 CM490 锚链钢与人工海水溶液中的氧生成氧化物和腐蚀产物,黏附在 Si_3N_4 球和基体材料表面。

由图 6 可知,3 种载荷下,与刚腐蚀磨损之后的表面磨损相比(见图 6a—c),磨损并静置 20 min 后的表面磨痕区更加不平整,更为粗糙(见图 6d—f),磨痕部分区域甚至高于未磨损区域的表面高度。20 N

摩擦静置过后的磨痕表面绝大部分呈现峰状隆起(见图 6d),说明在摩擦停止后,磨损区域表面所产生的腐蚀产物远多于未磨损区域的腐蚀产物,导致磨损表面腐蚀产物堆积,其中磨损较浅的部分甚至高于磨损之前的表面。原因是在磨损过程中生成的表面腐蚀磨损产物层并不完全致密,当摩擦停止后,载荷较低的产物较少,产物层较薄,金属表面新鲜机体更容易因产物层表面的裂纹和凹坑而暴露在人工海水中,使海水进一步腐蚀基体。磨损区域的表面发生了塑性变形,导致变形错位、残余应力更高,致使相较未磨损区域拥有更高的腐蚀倾向,使表面腐蚀程度更严重。

2.3 腐蚀磨损定量分析

材料总失重 T 。表 2 为腐蚀磨损过程中材料损失及其分量参数汇总表,图 7 为磨痕区域与未磨损区域的材料损失分量占比情况。在人工海水环境下,载荷对腐蚀磨损过程促进显著,由图 7 可知,各种损失分量均与载荷呈现正相关,材料的损失程度随着载荷增加而增加。其中材料总损失率以 80 N 时最高,为 $7.9\times10^{-2}\text{ mm}^3/\text{h}$; 20 N 时最低,为 $4.2\times10^{-2}\text{ mm}^3/\text{h}$,表明 CM490 在人工海水溶液中受到载荷影响较大,总失重随着载荷增加而增加。表 3 为各个含量相对比

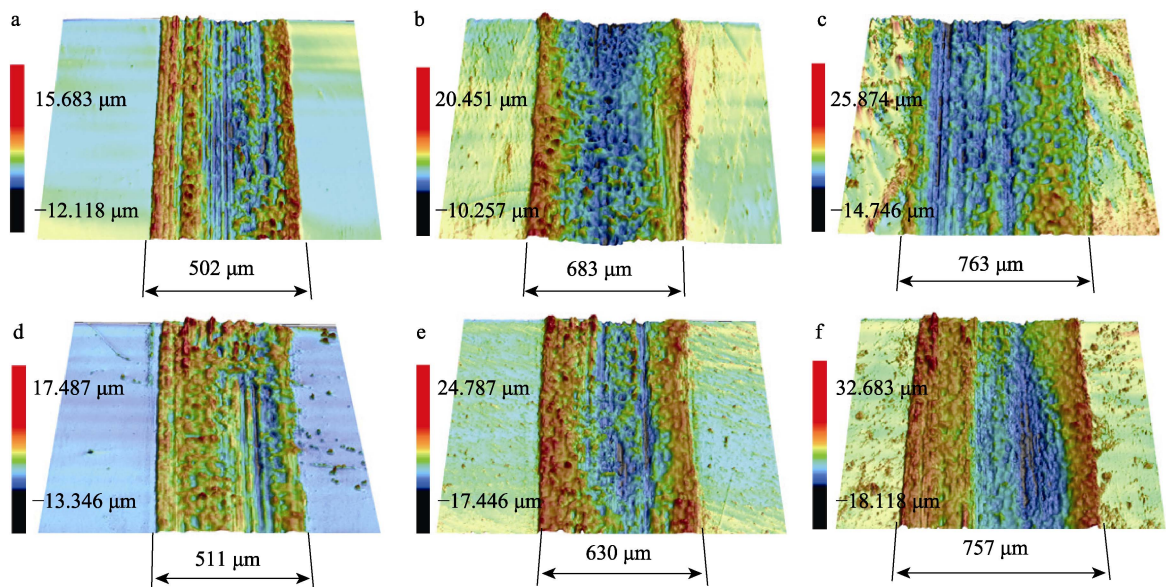


图 6 20 N(a)、50 N(b)、80 N(c)试验后表面形貌和 20 N(d)、50 N(e)、80 N(f)试验结束静置 20 min 后表面形貌

Fig.6 The surface morphology after sliding (a) 20 N, (b) 50 N, and (c) 80N; the surface morphology after standing for 20 min: (d) 80 N, (e) 50 N, and (f) 80 N

表 2 人工海水溶液中不同载荷下 CM490 钢腐蚀磨损交互作用参数

Tab.2 Corrosion and wear interaction parameters of CM490 steel under different loads in artificial sea water solution													
Load/N	Material loss rate/($\times 10^{-3}\text{ mm}^3\cdot\text{h}^{-1}$)												
	T	T_1	T_2	W_c	C_w	W_o	C_{o1}	ΔW_c	ΔC_{w1}	S	C	C_{o2}	ΔC_{w2}
20	41.789	40.036	1.754	39.686	0.350	20.252	0.018	19.434	0.332	19.766	2.103	0.667	1.087
50	64.591	62.381	2.210	61.959	0.423	32.491	0.021	29.468	0.402	29.870	2.633	0.664	1.546
80	79.036	76.525	2.511	75.995	0.530	40.425	0.026	35.570	0.504	36.074	3.041	0.659	1.852

表 3 CM490 钢腐蚀磨损交互作用参数占比关系
Tab.3 CM490 steel corrosion and wear interaction parameters proportion relation

Load/N	Proportion/%								
	T_1/T	T_2/T	S/T	W_0/T_1	C_{o1}/T_1	$\Delta W_c/S$	$\Delta C_w/C_w$	$\Delta C_{w2}/T_2$	T_2/C
20	95.80	4.20	49.37	50.58	0.04	98.32	94.99	61.97	83.38
50	96.58	3.42	47.88	52.08	0.03	98.65	95.03	69.95	83.94
80	96.82	3.18	47.14	52.82	0.03	98.60	95.05	73.76	82.58

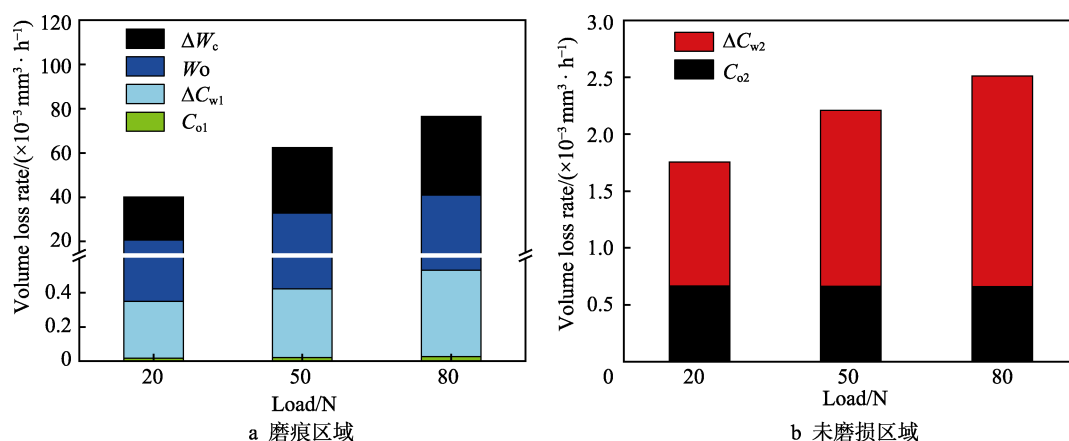


图 7 腐蚀磨损各分量统计

Fig.7 Statistics of each component of corrosion wear: a) the wear track; b) the unworn area

例, 总体上, 磨痕区域的材料损失量远大于未磨损区域的材料损失量, 其占材料总体损失 (T_1/T) 的 95.80%~96.82%, 表明材料的损失主要部分为磨痕区域腐蚀磨损损失。

磨痕区域腐蚀磨损交互作用。从表 3 各个损失分量占比可以看出, 腐蚀磨损交互作用量占到磨痕区域总损失量 (S/T) 的 47.14%~49.37%, 说明在试验工况下, 磨损区域 47.14%~49.37% 的材料损失是由摩擦磨损和海水的电化学腐蚀作用耦合而成的, 表明海水中 CM490 钢的腐蚀磨损交互作用显著。然而, 磨损和腐蚀耦合作用总损失占比随着载荷增大而略微减小, 表明腐蚀磨损交互作用在低载荷下更加明显。在磨痕区域, 纯磨损量占磨痕区总损失量 (W_0/T_1) 的 50.58%~52.82%, 而相比之下纯腐蚀占比 (C_{o1}/T_1) 过小, 只占 0.03%~0.04%, 表明腐蚀磨损过程中的磨损作用远大于腐蚀作用, 造成材料流失的主要原因是机械作用。在磨损部位, 腐蚀对磨损的促进量占腐蚀磨损协同作用量 ($\Delta W_c/S$) 的 98.32%~98.65%, 表明磨损区域的磨损腐蚀交互作用的损失主要表现为腐蚀对磨损的促进, 且腐蚀也有相应地加深, 在磨痕区域的腐蚀促进量占腐蚀量 ($\Delta C_w/C_w$) 约 95%, 摩擦过程对腐蚀也产生明显的促进作用。

未磨损区域的腐蚀促进。未磨损区域的材料损失占总损失 (T_2/T) 的 3.18%~4.20%, 表 2 表明未磨损区域的腐蚀速率在 20、50、80 N 下分别为 1.754×10^{-3} 、 2.210×10^{-3} 、 $2.511 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{h}$, 未磨损区域的腐蚀促进量约占其腐蚀量 ($\Delta C_{w2}/T_2$) 的 61.97%~73.76%,

意味着摩擦过程对未磨损区域产生了明显的影响, 大大加深了未磨损区域的腐蚀程度。对比磨痕区和未磨损区, 未磨损区域的腐蚀损失占材料总腐蚀损失 (T_2/C) 的 82.58%~83.94%, 表明材料的腐蚀损失主要集中在未磨损区域。

2.4 腐蚀磨损交互作用机理

根据上述表征与量化分析可知, 腐蚀和磨损存在明显的交互作用, 二者互相促进加速材料的流失, 其中腐蚀磨损的交互作用分为磨损对腐蚀的促进和腐蚀对磨损的促进。磨损对腐蚀的促进机理主要为: 当 CM490 钢受到摩擦作用时, 材料表面易因载荷作用产生塑性变形导致耐蚀性降低。CM490 锚链钢的金相组织主要为铁素体和珠光体, 其中铁素体为体心立方晶体结构, 受到载荷作用时的主要变形方式为滑移, 在球面接触的高载荷摩擦下能导致大量位错的形成和增殖, 珠光体则主要为以铁素体为主的片层相间组织, 载荷的施加易破坏其层片结构, 提高了相应位错、空位、晶面等缺陷密度, 二者都使晶粒更加细化、界面增多, 导致磨痕区域耐蚀性下降^[26]。同时人工海水中的氯离子易在活性点上优先被氧原子吸附, 在载荷摩擦作用下于金属表面缺陷处和铁离子产生蚀孔活性中心 (点蚀核)^[27], 在闭塞电池的自催化作用下点蚀核开始扩大, 向内部延伸^[28], 甚至借助机械作用在应力中形成细小裂缝, 形成点蚀和缝隙腐蚀^[29], 加深了磨痕区域的腐蚀程度。同时对于未磨损区域, 磨痕区域腐蚀磨损形成的产物具有更高电位 (图 3 中开

路电位可以看出), 电偶腐蚀和载荷导致表面耐蚀性下降, 这些都使其腐蚀程度加深。

腐蚀对磨损的促进主导 CM490 钢的交互作用, 作用机理如下: 首先, 人工海水的电化学腐蚀会破坏 CM490 钢表面, 且腐蚀产物使 CM490 钢表面粗糙度增加, 从而加剧磨损; 其次, 腐蚀导致 CM490 钢表面力学性能下降, 摩擦过程中使细微腐蚀坑逐步形成较大缺陷, 且缺陷区域力学性能大幅下降, 在剪切力的作用下极易脱落, 进而加剧磨损; 再者, CM490 锚链钢表面易剥落的腐蚀产物和基体碎片混合黏附在陶瓷球上并随着往复运动碾压、犁削、覆盖磨痕表面, 发生磨粒磨损和黏着磨损, 进一步共同加速材料损耗。

3 结论

1) 载荷对整个腐蚀磨损过程影响显著, CM490 锚链钢的总体损失主要由磨损区域的磨损造成, 磨损机理主要为磨粒磨损和黏着磨损。

2) 摩擦磨损过程中, CM490 锚链钢磨损区域生成的腐蚀磨损产物具有一定润滑效果和更高的腐蚀电位, 在产生润滑的同时与材料未磨损区域形成一定的电偶腐蚀加深材料腐蚀程度, 同时载荷引起一定程度的材料形变, 使本身的耐蚀性进一步下降。

3) 腐蚀和磨损之间存在明显的交互作用, 腐蚀对磨损的促进为其中的主要作用机制; 磨损过程中产生位错等缺陷和电偶腐蚀, 摩擦会加速未磨损区域的腐蚀。

参考文献:

- [1] MA K T. Historical Review on Integrity Issues of Permanent Mooring Systems[C]// Offshore Technology Conference, 2013.
- [2] 雷发林, 王春龙. St52-3Mod 替代材料的热处理试验研究[J]. 热加工工艺, 2019, 48(10): 244-246.
LEI Fa-lin, WANG Chun-long. Experimental Study on Heat Treatment of St52-3Mod Substitute Material[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(10): 244-246.
- [3] LÓPEZ-ORTEGA A, BAYÓN R, ARANA J L, et al. Influence of Temperature on the Corrosion and Tribocorrosion Behaviour of High-Strength Low-Alloy Steels Used in Offshore Applications[J]. Tribology International, 2018, 121: 341-352.
- [4] SMITH F, BROWNLIE F, HODGKIESS T, et al. Effect of Salinity on the Corrosive Wear Behaviour of Engineering Steels in Aqueous Solutions[J]. Wear, 2020, 462/463: 203515.
- [5] SUN Y, HARUMAN E. Tribocorrosion Behaviour of Low Temperature Plasma Carburised 316L Stainless Steel in 0.5M NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53(12): 4131-4140.
- [6] FAN N, CHAI L, WANG P, et al. The Effect of Ceramic Friction Pairs on the Tribocorrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel in Seawater[J]. Industrial Lubrication and Tribology, 2019, 71(6): 779-786.
- [7] 陈君, 李全安, 张清, 等. 海水腐蚀对几种金属材料耐磨性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(12): 166-171.
CHEN Jun, LI Quan-an, ZHANG Qing, et al. Effect of Corrosion on Wear Resistance of Several Metals in Seawater[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(12): 166-171.
- [8] PEJAKOVIĆ V, TOTOLIN V, RIPOLL M R. Tribocorrosion Behaviour of Ti₆Al₄V in Artificial Seawater at Low Contact Pressures[J]. Tribology International, 2018, 119: 55-65.
- [9] TOTOLIN V, PEJAKOVIĆ V, CSANYI T, et al. Surface Engineering of Ti₆Al₄V Surfaces for Enhanced Tribocorrosion Performance in Artificial Seawater[J]. Materials & Design, 2016, 104: 10-18.
- [10] 宋晓萍, 王优强, 张平, 等. 7055 铝合金在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀磨损性能的研究[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(1): 73-81.
SONG Xiao-ping, WANG You-qiang, ZHANG Ping, et al. Corrosion Wear Properties of 7055 Aluminum Alloy in 3.5% NaCl Solution[J]. Tribology, 2020, 40(1): 73-81.
- [11] PU Jian, ZHANG Ya-li, ZHANG Xiao-gang, et al. Mapping the Fretting Corrosion Behaviors of 6082 Aluminum Alloy in 3.5% NaCl Solution[J]. Wear, 2021, 482/483: 203975.
- [12] LYU Xian-cheng, CAO Lei, WAN Yong, et al. Effect of Electrochemical Potential on the Corrosive Wear Behavior of 5052 Aluminum Alloy in 0.5M NaCl Solution[J]. Lubrication Science, 2019, 31(8): 356-363.
- [13] MALAYOĞLU U, TEKIN K C, MALAYOĞLU U, et al. Mechanical and Electrochemical Properties of PEO Coatings on Zirconium Alloy[J]. Surface Engineering, 2020, 36(8): 800-808.
- [14] LIU Wan-ying, PU Yi, LIAO Hong-cheng, et al. Corrosion and Wear Behavior of PEO Coatings on D16T Aluminum Alloy with Different Concentrations of Graphene[J]. Coatings, 2020, 10(3): 249.
- [15] LI Peng, HUANG Xi-ya, KONG De-jun. Corrosive Wear and Electrochemical Corrosion Performances of Arc Sprayed Al Coating in 3.5% NaCl Solution[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2021, 68(2): 95-104.
- [16] WATSON S W, FRIEDERSDORF F J, MADSEN B W, et al. Methods of Measuring Wear-Corrosion Synergism[J]. Wear, 1995, 181/182/183: 476-484.
- [17] 陈君, 阎逢元, 王建章. 海水环境下 TC4 钛合金腐蚀磨损性能的研究[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(1): 1-6.
CHEN Jun, YAN Feng-yuan, WANG Jian-zhang. Corrosion Wear Properties of TC4 Titanium Alloy in Artificial Seawater[J]. Tribology, 2012, 32(1): 1-6.
- [18] SUN Y, BAILEY R. Effect of Sliding Conditions on Mic-

- ropitting Behaviour of AISI 304 Stainless steel in Chloride Containing Solution[J]. Corrosion Science, 2018, 139: 197-205.
- [19] SUN Y, RANA V. Tribocorrosion Behaviour of AISI 304 Stainless Steel in 0.5M NaCl Solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(1): 138-147.
- [20] 张慧娟, 赵密峰, 张雷, 等. 外加拉应力对 13Cr 马氏体不锈钢的腐蚀行为影响[J]. 工程科学学报, 2019, 41(5): 618-624.
- ZHANG Hui-juan, ZHAO Mi-feng, ZHANG Lei, et al. Effect of Tensile Stress on Corrosion Behavior of 13Cr Martensitic Stainless Steel[J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(5): 618-624.
- [21] 陈迎锋, 石凤仙, 李慧心, 等. 碳钢在高温高 CO_2 分压环境中的点蚀发展机制[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(2): 104-107.
- CHEN Ying-feng, SHI Feng-xian, LI Hui-xin, et al. Pitting Development Mechanism of Carbon Steel at High Temperature and High Partial Pressure of CO_2 [J]. Corrosion & Protection, 2016, 37(2): 104-107.
- [22] 马刚, 顾艳红, 赵杰, 等. X80 钢表面 Ni 涂层在饱和 CO_2 模拟海水中的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2020, 53(8): 9-18.
- MA Gang, GU Yan-hong, ZHAO Jie, et al. Corrosion Resistance of Ni Coating on X80 Steel Surface in Simulated Seawater with Saturated CO_2 [J]. Materials Protection, 2020, 53(8): 9-18.
- [23] 丁红燕, 戴振东. TC11 钛合金在人造海水中的腐蚀磨损特性研究[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(2): 139-144.
- DING Hong-yan, DAI Zhen-dong. Corrosion Wear Characteristic of TC11 Alloy in Artificial Sea Water[J]. Tribology, 2008, 28(2): 139-144.
- [24] 马付良, 李金龙, 曾志翔, 等. 外加电位对 Monel400 合金海水环境腐蚀磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 158-164.
- MA Fu-liang, LI Jin-long, ZENG Zhi-xiang, et al. Effect of Applied Potential on the Tribocorrosion Behaviors of Monel 400 Alloy in Seawater[J]. Surface Technology, 2017, 46(11): 158-164.
- [25] LÓPEZ A, BAYÓN R, PAGANO F, et al. Tribocorrosion Behaviour of Mooring High Strength Low Alloy Steels in Synthetic Seawater[J]. Wear, 2015, 338/339: 1-10.
- [26] TONG H Y, SHI F G, LAVERNIA E J. Enhanced Oxidation Resistance of Nanocrystalline FeBSi Materials[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 32(4): 511-516.
- [27] 谢春生, 朱才进, 洪昌, 等. 22MnCrNiMo 系泊链钢的盐雾加速腐蚀实验研究[J]. 江苏科技大学学报: 自然科学版, 2011, 25(3): 224-229.
- XIE Chun-sheng, ZHU Cai-jin, HONG Chang, et al. Salt Spray Accelerated Corrosion Test of 22MnCrNiMo Steel for Mooring Chain[J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2011, 25(3): 224-229.
- [28] LYU G, XU Chun-chun, LYU Y, et al. The Enrichment of Chloride Anion in the Occluded Cell and Its Effect on Stress Corrosion Crack of 304 Stainless Steel in Low Chloride Concentration Solution[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(4): 646-649.
- [29] 李雨, 关蕾, 王冠, 等. 机械应力对不锈钢点蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(3): 215-226.
- LI Yu, GUAN Lei, WANG Guan, et al. Influence of Mechanical Stresses on Pitting Corrosion of Stainless Steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(3): 215-226.

责任编辑: 蒋红晨