

FH36钢在不同盐度模拟海水中的摩擦腐蚀行为研究

王东胜,强强,夏呈祥,朱奋永,孙士斌,常雪婷

Tribocorrosion Behavior of FH36 Steel in Simulated Seawater with Different Salinity

WANG Dongsheng, QIANG Qiang, XIA Chengxiang, ZHU Fenyong, SUN Shibin, CHANG Xueting 在线阅读 View online: https://doi.org/10.16078/j.tribology.2021270

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型极地船用钢在模拟低温海水中的磨损-腐蚀耦合作用研究

Tribocorrosion Coupling Effect of Novel Polar Marine Steel in Simulated Low Temperature Seawater 摩擦学学报. 2020, 40(5): 615 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020010

CrAIN涂层海水环境腐蚀磨损行为研究

Tribocorrosion Behaviors of CrAlN Coating in Seawater 摩擦学学报. 2017, 37(5): 639 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.05.011

TC4钛合金在模拟海水中腐蚀磨损交互行为研究

Corrosion-Wear Interaction Behavior of TC4 Titanium Alloy in Simulated Seawater 摩擦学学报. 2019, 39(2): 206 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018086

骨科植入物金属材料生物摩擦腐蚀研究进展

Research Progress on Biotribocorrosion of Metal Material in Orthopedic Implants 摩擦学学报. 2017, 37(1): 130 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.01.017

热氧化温度对TC4钛合金在生理盐水中腐蚀磨损性能的影响

Effects of Thermal Oxidation Temperature on Tribocorrosion Performance of TC4 Alloy in Physiological Saline Solution 摩擦学 报. 2019, 39(4): 396 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019002



关注微信公众号,获得更多资讯信息

DOI: 10.16078/j.tribology.2021270

FH36钢在不同盐度模拟海水中的 摩擦腐蚀行为研究

王东胜1,强强2,夏呈祥2,朱奋永2,孙士斌2,常雪婷1*

(1. 上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海 201306;

2. 上海海事大学物流工程学院,上海 201306)

摘 要:本文中利用UMT-2型多功能摩擦磨损实验机,分别测试FH36船用低温钢板在不同盐度模拟海水中摩擦腐蚀行为.结合电化学工作站监测FH36钢样在摩擦腐蚀过程中的电化学参数变化;使用白光干涉仪以及扫描电子显微镜分别对钢样的显微组织形貌和磨痕形貌进行了表征,结果表明:随着CI浓度的增加,钢样摩擦系数降低,在腐蚀的耦合作用则会加剧材料损失,导致磨痕轮廓截面变宽、磨损量增加、腐蚀电位发生负移,钢样的腐蚀加剧.其中磨损量由占材料损失量的86.2%降至78.2%.当钢样处于开路电位时,低盐度模拟海水中磨损机制为磨粒磨损为主伴随腐蚀磨损,高盐度模拟海水中磨损机制为腐蚀磨损和疲劳磨损共存;处于阴极保护电位时,在各种CI浓度(0~1.2 mol/L)下的磨损机制都以磨粒磨损为主.通过对摩擦腐蚀耦合的定量分析,证实了两者相互促进,且在CI浓度发到0.6 mol/L时摩擦与腐蚀的协同耦合作用影响最大.

关键词: FH36船用低温钢板; 摩擦磨损; 海水腐蚀; 电化学腐蚀; 摩擦腐蚀 中图分类号: TH117.3; U271.91 文献标志码: A

文章编号:1004-0595(2023)01-0064-09

Tribocorrosion Behavior of FH36 Steel in Simulated Seawater with Different Salinity

WANG Dongsheng¹, QIANG Qiang², XIA Chengxiang², ZHU Fenyong², SUN Shibin², CHANG Xueting^{1*}

(1. School of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China

2. School of Logistics Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Using the UMT-2 multifunctional friction and wear tester to test the reciprocating friction behavior of FH36 marine low-temperature steel plates under open circuit potential and cathodic protection potential with different salinities seawater. Combined with electrochemical workstation to explore the friction corrosion of FH36 steel samples and the change of electrochemical parameters during this process. White light interferometer and scanning electron microscope were used to characterize the microstructure morphology and wear scar morphology of the steel samples. The results showed that with the increase of Cl⁻ concentration, the friction coefficient decreased, but the profile of wear scar and wear amount increase gradually, the open corrosion potential shifted negatively, and the corrosion tendency of the steel sample increased correspondingly. Among them, the amount of wear decreased from 86.2% of the material loss to 78.2%. When the steel sample was at the open circuit potential, the wear mechanism in the low-salinity simulated

Received 17 November 2021, revised 19 January 2022, accepted 19 January 2022, available online 25 January 2022.

^{*}Corresponding author. E-mail: xtchang@shmtu.edu.cn, Tel: +86-15216695001.

This project was supported by Technical Standard Project of Shanghai Science and Technology Commission (21DZ2205700), "Dawn" Plan of Shanghai Municipal Education Commission (19sg46), International Cooperation and Exchange Project of the Ministry of Science and Technology (cu03-29) and Shanghai Deep Sea Material Engineering Technology Center (19dz2253100). 上海市科委技术标准项目(21DZ2205700)、上海市教委"曙光"计划(19SG46)、科技部国际合作交流项目(CU03-29)和上海深海 材料工程技术中心(19DZ2253100)资助.

seawater was abrasive wear, and the wear mechanism in the high-salinity simulated seawater was corrosion wear and fatigue wear; when the steel sample was at the cathodic protection potential, the wear process at various Cl^{-} concentrations (0~1.2 mol/L) was mainly abrasive wear. Through the quantitative analysis of the friction corrosion coupling, it was confirmed that the abrasive wear and corrosion wear promoted each other during the tribocorrosion tests of FH36 low alloy carbon steel. The coupling effect had the greatest influence when the Cl^{-} concentration reached 0.6 mol/L and the material loss was mainly dominated by abrasive wear followed by corrosion wear at this critical point. **Key words**: FH36 low alloy carbon steel; friction and wear; marine corrosion; electrochemical; tribocorrosion

极地蕴藏着丰富的天然气资源和石油,越来越多的人开始关注极地研究,近年来,受全球温室效应的影响,极地冰川面积呈现减少的趋势,极地矿产资源和航运开发变得日趋重要^[1].低温和冰载荷是船舶在极地航行中不可避免的问题,低温环境下,金属材料的脆性增加,而海冰的冲击会对船体结构的低温服役性能带来考验^[2].海水中富含大量的卤化物离子,尤其是氯离子,会导致船体钢板大规模腐蚀^[3].当船舶行于极地区域时,海冰磨损和海水腐蚀同时发生作用,会导致船体的摩擦腐蚀协同现象^[4].与单独的磨损或者腐蚀造成的材料失效相比,摩擦腐蚀在磨损和腐蚀的协同作用下危害更大^[56].

随着摩擦和腐蚀之间的耦合作用被广泛认知,不 少学者对其进行了研究. Zhang等^[7]试验发现在摩擦腐 蚀系统中,摩擦会导致金属局部磨损,使钝化膜脱落 而导致腐蚀速率升高,同时钢样表面在加速腐蚀过程 中会产生更多的腐蚀产物,导致磨损加剧. Vettivel等^[8] 研究了物理气相沉积技术对钢样耐磨耐腐蚀的影响, 经过物理气相沉积处理的钢样,当施加阴极电位时, 钢样以塑性变形为主的机械磨损占主导地位.随着电 位的增大,机械磨损的影响减小,腐蚀加速磨损的影 响增大.在海水摩擦腐蚀耦合作用中,经过调质处理 的钢样比正火处理的钢样耐磨蚀性能更高^[9].考虑到 极地的特殊环境,海水与海冰会呈现季节性和昼夜性 交替的特点,夏昼海冰消融,海水盐度稀释,冬夜海冰 形成, 卤液因其低冰点特性, 盐分会从海冰内部的卤 道系统被排出,海水盐度上升^[10],而盐度也是影响摩 擦腐蚀行为的重要因素. Chen等[11]研究发现高盐度海 水会加速镍合金的摩擦腐蚀. Panagopoulos等^[12]在锌 合金的研究中也发现类似趋势.

近年来对摩擦腐蚀的研究大多集中在对钝化性的合金开展研究,尤其是不锈钢或钴基医用合金.对非钝化金属合金的摩擦腐蚀行为的研究鲜有报道,特别是针对不同盐分含量下高强度船用钢板摩擦腐蚀的研究也比较少,在此背景下,本文中通过配制不同质量分数的NaCl溶液模拟海水环境,研究了FH36船

用低温钢板在不同盐分含量下的摩擦腐蚀行为.

1 试验部分

1.1 试验材料及制备

试验所用的低碳合金钢是由国内某钢厂采用控 轧控冷技术(TMCP)生产的F级船用低温钢板,试验 用钢成分列于表1中.先用线切割机把钢板切割成 20 mm×20 mm×2 mm的长方体钢样,采用280[#]、400[#]、 800[#]、1200[#]及1500[#]的水磨砂纸对其6个面进行逐 级打磨抛光,除去钢板的原始锈层后用无水乙醇和 去离子水各超声清洗15 min,放入干燥箱内常温干燥 保存备用.使用上海泰明光学仪器有限公司的HXD-2000TMSTC/LCD数字式显微硬度计对钢样表面测试 硬度,载荷为4.9 N,加载时间15 s,测得钢样表面硬度 245 HV.根据ASTMD1141-98标准配置CF浓度为0.3、 0.6、0.9及1.2mol/L的模拟海水备用.

1.2 试验方法

对试验用钢样抛光处理后,采用5% HNO3和 95%无水乙醇(体积分数)配置金相刻蚀液对钢样进行 刻蚀.清洗干净后吹干,然后用金相显微镜观察钢样 金相微观组织. 采用UMT-2 TriboLab型多功能摩擦磨 损试验机进行电化学腐蚀摩擦试验,对磨球选取直径 为8 mm氧化铝球(Al₂O₃), 摩擦方式是球面往复接触 摩擦,往复摩擦距离5mm,载荷为15N,频率2Hz,测 试时间为30 min. 采用Bruker Contour GT-1型白光干 涉仪对钢样摩擦磨损后的磨痕轮廓进行测量.使用 CXS-5TAH-118340扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察钢样表面形貌. 电化学测 量方式采用典型的三电极体系,工作电极为抛光处理 后的FH36钢样,参比电极为Ag/AgCl电极,对电极为 正方形铂片电极. 首先浸泡钢样30 min以保证溶液中 开路电位的稳定性,以1 mV/s的扫描速率在相对于开 路电位(OCP)-300~500 mV的扫描范围内进行极化曲 线的测量.环境介质为通过配制CI浓度分别是0、0.3、 0.6、0.9和1.2 mol/L的海水来模拟不同盐度,环境温度 为15±3 ℃. 除了在开路电位下进行试验, 还选用了阴

极保护电位(-0.8 V),以消除摩擦期间的电化学腐蚀,因此可以单独评价腐蚀和摩擦在材料总损失中的作用,并研究它们之间的耦合作用.

2 结果与讨论

2.1 微观组织

从图1中可以看出FH36钢样的晶粒得到大幅细化,存在黑色多边形珠光体和针状铁素体,由于钢样 具有较低的碳含量和不同的微量合金元素,保证钢样 在低温环境下依旧具有较高的屈服强度和抗拉强度. 船用低温钢FH36设计化学成分列于表1中,研究表明 当Mn元素在质量分数小于1.5%的范围内有细化晶粒 作用,改善材料低温韧性^[13],微合金元素Nb和V的添 加有助于抑制奥氏体再结晶,形成细小弥散的铁素体 晶粒,起到强化作用.



Fig. 1 SEM micrograph of metallographic structure of FH36 steel sample 图 1 FH36钢样金相组织的SEM照片

2.2 摩擦系数和磨损量

摩擦系数是表征低碳合金钢和Al₂O3磨球在不同



Element	Mn	Ni	Cu	Cr	V	Pb	Nb
Mass fraction/%	1.32	0.73	0.22	0.17	0.17	0.06	0.03

Cl⁻浓度(0~1.2 mol/L)溶液中摩擦特性的1个重要特征. 图2(a)所示为钢样在不同质量分数盐溶液中的摩擦系 数随时间的变化,可以发现摩擦系数在摩擦试验开始 即迅速达到稳态值,随后在一定时间间隔内出现幅值 的规则波动,这种波动现象可以归咎于磨合期磨损产 物的形成^[14].FH36钢样在不同盐度溶液中的平均摩擦 系数变化如图2(b)所示,平均摩擦系数随着海水盐度 的上升而下降,由0.38降至0.10.可以发现,与低Cl 离子浓度溶液相比, 高CI 离子浓度溶液中表现出了良 好的润滑性,初步分析有两个原因,一是摩擦的同时 发生了腐蚀行为,协同作用下会产生更多的腐蚀产 物,在钢样与磨球形成的摩擦副之间起到润滑剂的作 用,降低了摩擦系数^[15].另一个是随着海水中NaCl质 量分数的增加,溶液的粘度以及密度都会随之增大, 摩擦副之间会形成1层承载能力强的润滑水膜,润滑 效果提高使得摩擦系数因此减小^[16]. 图2(b)所示为不 同盐浓度下的磨损量,随着盐度的升高损失量不断增 加,这与摩擦系数的趋势恰好相反,说明高盐度加速 了摩擦腐蚀的耦合作用.

2.3 开路电位和腐蚀电流

在摩擦腐蚀试验期间,对摩擦系统试样的腐蚀电 位进行监测,如图3所示.在最初的5 min内,磨球没有 滑动,FH36钢样的开路电位随着CI⁻浓度的增加不 断负移,缓慢达到平稳值,电位也随之由-0.62 V升至 -0.72 V,说明高CI⁻离子浓度会增加钢样的腐蚀倾向.



Fig. 2 (a) Friction coefficienttotal and (b) mass loss and average friction coefficient curves for FH36 steel sample in seawater with different Cl⁻ concentrations under open circuit potential
 图 2 FH36钢样在开路电位下不同Cl⁻浓度海水中的(a)摩擦系数以及(b)磨损量和平均摩擦系数

随着滑动摩擦的发生,钢样的开路电位曲线都表现出 迅速下降趋势,且随着摩擦时间的增加而缓慢减小. 这是因为Al₂O₃磨球的滑动会破坏钢样表面的平衡状 态,将基体具有较低平衡电位的电化学新表面暴露于 周围环境^[15],导致电位急剧下降.滑动过程中FH36钢 样在不同盐度溶液中的电位分别降至-0.65 (0 mol/L)、 -0.7 (0.3 mol/L)、-0.73 (0.6 mol/L)、-0.76 (0.9 mol/L) 和-0.78 (1.2 mol/L),证明摩擦加速腐蚀的发生.在整 个试验过程中,电位的变化呈现出摩擦腐蚀试验中的 典型特征,与Sun等^[17]的研究相符.



Fig. 3 Open circuit potential of FH36 steel sample in seawater with different salinity
 图 3 FH36钢样在不同盐度海水中的开路电位

为了确定纯机械磨损在摩擦腐蚀造成总材料损 失中的作用,将钢样在-0.8 V (Ag/AgCl)的阴极电位 下进行了滑动摩擦试验,该电位低于FH36的自腐蚀电 位,在摩擦过程中实时监测得到如图4所示的腐蚀电 流图,滑动期间的腐蚀电流为负,表明腐蚀受到抑制, 材料损失是由摩擦磨损引起.摩擦初期腐蚀电流的上 升与氧化层的破坏有关,在比较不同盐度下FH36钢的 腐蚀电流时,发现高盐度下的腐蚀电流更大,这再次



Fig. 4 Corrosion current of FH36 steel sample at -0.8V cathodic potential

图 4 FH36钢样在阴极电位为-0.8 V时磨蚀的腐蚀电流

证实高盐度海水会加速腐蚀.

2.4 极化曲线

FH36静态腐蚀下的极化曲线如图5(a)所示,值得 注意的是, CL浓度为1.2 mol/L时的自腐蚀电位和腐蚀 电流密度均低于0.9 mol/L,这是因为海水中的溶解氧 会随着NaCl浓度的升高而降低, 阴极发生还原反应所 需氧减少,反过来溶解金属的阳极反应也受到阻碍^[18]. 而FH36钢在Cl 浓度为0.9 mol/L的环境下静态腐蚀最 快.从整体来看,随着CF浓度升高,自腐蚀电位发生 负移,腐蚀电流密度增大.图5(b)所示是FH36摩擦腐 蚀后的极化曲线,也呈现出相似趋势,Cl 浓度愈高, 钢样腐蚀速度更大. 通过Tafel外推法对极化曲线进行 了拟合, 拟合数据列于表2中. 从表2中看出, 当NaCl质 量分数由0 mol/L增加到1.2 mol/L, 纯腐蚀下FH36的 电流密度由0.62 μA/cm²增加到1.33 μA/cm², 腐蚀速率 由4.84×10⁻³ mm/a增加到10.2×10⁻³ mm/a; 受到摩擦腐 蚀协同作用后的腐蚀电流密度和腐蚀速率增幅显著, 分别由1.04 µA/cm²升至4.06 µA/cm², 8.12×10⁻³ mm/a



Fig. 5Polarization curve of FH36 steel sample before and after abrasion: (a) before tribocorrosion; (b) after tribocorrosion图 5FH36钢样磨蚀前后的极化曲线: (a)磨蚀前; (b)磨蚀后

31.4

Table 2 Fitting data table of polarization curve of FH36 in seawater with different salinity (mol/L)										
	Static corrosion					Tribocorrosion				
0	0.3	0.6	0.9	1.2	0	0.3	0.6	0.9	1.2	
-0.64	-0.70	-0.72	-0.74	-0.73	-0.67	-0.72	-0.75	-0.77	-0.78	
0.62	0.94	1.2	1.43	1.33	1.04	1.47	2.96	3.24	4.06	
-49.8	-38	-53.3	-49.2	-47.2	-53.5	-57	-72.5	-69.4	-73	
49.9	50.9	59.7	44.8	96.7	52.6	61.1	79.6	88.4	64	
	2 Fitting 0 -0.64 0.62 -49.8 49.9	2 Fitting data table 0 0.3 -0.64 -0.70 0.62 0.94 -49.8 -38 49.9 50.9	2 Fitting data table of polariza Static corrosio 0 0.3 0.6 -0.64 -0.70 -0.72 0.62 0.94 1.2 -49.8 -38 -53.3 49.9 50.9 59.7	2 Fitting data table of polarization curve Static corrosion Static corrosion 0 0.3 0.6 0.9 -0.64 -0.70 -0.72 -0.74 0.62 0.94 1.2 1.43 -49.8 -38 -53.3 -49.2 49.9 50.9 59.7 44.8	2 Fitting data table of polarization curve of FH36 in Static corrosion 0 0.3 0.6 0.9 1.2 -0.64 -0.70 -0.72 -0.74 -0.73 0.62 0.94 1.2 1.43 1.33 -49.8 -38 -53.3 -49.2 -47.2 49.9 50.9 59.7 44.8 96.7	2 Fitting data table of polarization curve of FH36 in seawater vertice Static corrosion 0 0.3 0.6 0.9 1.2 0 -0.64 -0.70 -0.72 -0.74 -0.73 -0.67 0.62 0.94 1.2 1.43 1.33 1.04 -49.8 -38 -53.3 -49.2 -47.2 -53.5 49.9 50.9 59.7 44.8 96.7 52.6	2 Fitting data table of polarization curve of FH36 in seawater with differ Static corrosion 0 0.3 0.6 0.9 1.2 0 0.3 -0.64 -0.70 -0.72 -0.74 -0.73 -0.67 -0.72 0.62 0.94 1.2 1.43 1.33 1.04 1.47 -49.8 -38 -53.3 -49.2 -47.2 -53.5 -57 49.9 50.9 59.7 44.8 96.7 52.6 61.1	2 Fitting data table of polarization curve of FH36 in seawater with different salinity Static corrosion Tribocorrosio 0 0.3 0.6 0.9 1.2 0 0.3 0.6 -0.64 -0.70 -0.72 -0.74 -0.73 -0.67 -0.72 -0.75 0.62 0.94 1.2 1.43 1.33 1.04 1.47 2.96 -49.8 -38 -53.3 -49.2 -47.2 -53.5 -57 -72.5 49.9 50.9 59.7 44.8 96.7 52.6 61.1 79.6	2 Fitting data table of polarization curve of FH36 in seawater with different salinity (mol/L) Static corrosion Tribocorrosion 0 0.3 0.6 0.9 1.2 0 0.3 0.6 0.9 -0.64 -0.70 -0.72 -0.74 -0.73 -0.67 -0.72 -0.75 -0.77 0.62 0.94 1.2 1.43 1.33 1.04 1.47 2.96 3.24 -49.8 -38 -53.3 -49.2 -47.2 -53.5 -57 -72.5 -69.4 49.9 50.9 59.7 44.8 96.7 52.6 61.1 79.6 88.4	

11.6

10.2

8.12

10.3

表 2 FH36在不同盐度(mol/L)海水中极化曲线拟合数据表

升至31.4×10⁻³ mm/a. 这些数据进一步证明了Cl⁻浓度 的增加导致钢样耐腐蚀性能下降.

7.35

9.27

4.84

2.5 磨痕轮廓和形貌

 $C_{\text{rate}}/(10^{-3} \text{ mm/a})$

图6所示为FH36钢样在不同CI浓度盐溶液中摩 擦腐蚀后的3D磨痕轮廓图,图7所示为其磨痕截面图. 观察可知,不论是在开路电位还是阴极保护电位下, 磨痕轮廓的宽度和深度都随着海水盐浓度的增加而 增加,开路电位下不同盐浓度海水中的磨痕宽度依次 为248 (0 mol/L)、295 (0.6 mol/L)和376 µm (1.2 mol/L). 相应的阴极保护电位下的磨痕宽度为187 (0 mol/L)、 256 (0.6 mol/L)和323 µm (1.2 mol/L), 明显小于开路电 位下的磨痕宽度.这是由于阴极保护电位的存在,抑 制了电化学腐蚀行为,而当钢样处于开路电位时,基 体在两者的耦合作用下,随着摩擦行为的不断进行, 磨痕表面的摩擦产物不断被带出磨痕,而此时基体在 CI的作用下会发生腐蚀行为,在表层产生腐蚀产物; 疏松的磨损产物和腐蚀产物会降低摩擦系数.然而随 着CI 的浓度增加, 磨痕表面发生腐蚀的概率越大, 产 生的腐蚀产物也会增多,基体表面的腐蚀产物又会受 摩擦力的影响被及时清理到磨痕外部,进而为磨痕表 面的腐蚀提供新的场所,可见摩擦腐蚀的耦合作用则 会加剧材料损失.

20.8

23.1

图8所示是FH36钢样在不同盐浓度下放大500倍 和1000倍的磨痕形貌,其中包括开路电位[图8(a)]和 阴极保护电位[图8(b)]两种外加电位环境.观察图8(a) 发现,当在开路电位下,CI浓度为0 mol/L时,磨痕内



open circuit point; (d~f) under cathodic protection potential

图 6 FH36钢样在不同盐度海水中的磨痕的3D图: (a~c)开路电位下; (d~f)阴极保护电位下









(b) Under cathodic protection potential

Fig. 8 SEM micrographs of wear scar of FH36 steel samples under different salt concentrations: (a) under open circuit potential; (b) under cathodic protection potential

图 8 FH36钢样在不同盐浓度下的磨痕形貌的SEM照片:(a)开路电位下;(b)阴极保护电位下

部出现了裂纹和犁沟,这是由于Al₂O₃磨球在摩擦过 程中对钢样表面产生微切削,部分金属磨屑没有被环 境介质带走,呈现与滑动方向平行的犁沟状,是磨粒 磨损的典型特征^[19].当Cl⁻离子浓度升高至0.6和1.2 mol/L 时,钢样表面出现了明显的层状剥落、点蚀现象以及 腐蚀产物,这归因于Cl⁻活性增强和摩擦腐蚀的耦合作 用.摩擦行为促进了上述微裂纹的生长,微裂纹会从 表面沿与负载方向成一定夹角向钢样内部扩展延伸, 这也为O元素和Cl元素参与腐蚀扩散提供了通道,环 境溶质中的Cl⁻经扩散作用渗透进基体裂纹中,形成局 部电位差,而电位差对电偶腐蚀的影响是首要的,大 大促进电化学腐蚀的发生^[20];同时溶解氧经过微裂纹 扩散进入基体,形成供氧差异腐蚀电池,进一步加剧 腐蚀的发生^[21].此外点蚀使摩擦副界面更加粗糙,导 致更高的接触应力,从而带来更多的材料损失,这也 与图2(b)所呈现的质量损失趋势相符,所以在高盐度 海水中的磨损形式是腐蚀磨损和疲劳磨损.

观察图8(b)可知磨痕表面发生了塑性变形,以犁 沟为主.钢样表面氧化层被磨损后,随着盐浓度的升 高,海水的润滑作用增加,钢样的摩擦系数也会降低, 部分游离磨屑转移至磨球上形成微凸体,并在对磨过 程中发生硬化,形成犁沟^[22].裸露的钢样与海水中的 活性CIF接触,尽管在阴极保护电位下受电化学腐蚀影 响较小,但是由于基体组织中的铁素体、渗碳体和夹 杂等影响因素,还是会增加磨痕表面局部腐蚀的敏感 性,使磨痕处的基体材料在接触应力的作用下更容易 从基体脱离,CI⁻浓度越高,磨屑分离的速度越快.因 此在磨痕处可以发现在阴极保护电位下钢样主要受 到磨粒磨损,表面有磨屑和腐蚀产物的残留,而磨损 量也会随着CI⁻浓度的增加而加剧,只是磨损程度比开 路电位下略小.

2.6 摩擦腐蚀耦合作用

为了确定不同CF浓度在摩擦腐蚀造成的总材料 损失中的作用,本文中根据ASTM G119-09标准测定 磨损和腐蚀耦合作用,对钢样的体积损失量进行分析. 在摩擦腐蚀系统中,总的材料体积损失T可以分为纯 磨损量 W_0 、纯腐蚀量 C_0 和磨损腐蚀耦合作用量 ΔS ,所 以有:

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

其中,总材料体积损失T由白光干涉仪测量磨痕得到, 磨损腐蚀耦合作用量 ΔS 包括腐蚀引起的磨损增量 ΔW_c 和磨损引起的腐蚀增量 ΔC_w ,当 ΔW_c 或 ΔC_w 为负 值时,表示磨损和腐蚀是对立的;而当 ΔW_c 和 ΔC_w 都 为正值时,表示两者是相互促进的,所以有:

$$\Delta S = \Delta W_{\rm C} + \Delta C_{\rm W} \tag{2}$$

$$T = W_0 + C_0 + \Delta W_C + \Delta C_W \tag{3}$$

同时总磨损量W由 W_0 和 ΔW_c 组成, W_0 可以通过阴极保护电位条件下的摩擦腐蚀试验得到,通常阴极保护电位下的纯腐蚀量忽略不计;总腐蚀量C由 C_0 和 ΔC_w 组成,可以通过电化学测得.标准规定当 $\frac{\Delta C_w}{\Delta W_c}$ ≥1时, 磨损在耦合作用里占主导,当 $\frac{\Delta C_w}{\Delta W_c}$ 小于0.1时,腐蚀在 耦合作用里占主导,当0.1 $\leq \frac{\Delta C_w}{\Delta W_c}$ <1时,试样重量损失 受到摩擦和腐蚀的协同作用,二者互相耦合,共同促 进,所以有

$$W = W_0 + \Delta W_C \tag{4}$$

$$C = C_0 + \Delta C_{\rm W} \tag{5}$$

此外,标准还用3个无量纲因子,即总耦合因子、 磨损作用因子和腐蚀作用因子来描述磨损与腐蚀对 总材料损失量的影响程度.

总耦合因子计算:

$$\frac{T}{T - \Delta S} \tag{6}$$

磨损作用因子计算:

$$\frac{W_0 + \Delta W_C}{W_0} \tag{7}$$

腐蚀作用因子计算:

$$\frac{C_0 + \Delta C_W}{C_0} \tag{8}$$

结合表2中极化曲线拟合数据得到的FH36钢磨蚀 前后的腐蚀速率以及钢样的密度为7.88 g/mm³,可以 计算出盐浓度由低到高的海水中FH36钢样纯腐蚀 量依次为1.1×10⁻⁷、1.6×10⁻⁷、2.1×10⁻⁷、2.6×10⁻⁷和2.3× 10^{-7} cm³; 磨蚀后的总腐蚀量依次为1.8×10⁻⁷、2.4×10⁻⁷、 4.8×10⁻⁷、5.3×10⁻⁷和7.4×10⁻⁷ cm³. 结合公式(1)~(5)可 得体积损失数据并列于表3中,开路电位下的磨损增 量 ΔW_{C} 从CI浓度由低到高的顺序依次为1.9×10⁻⁷、3.4× 10^{-7} 、3.7×10⁻⁷、2.5×10⁻⁷和0.7×10⁻⁷ cm³; 腐蚀增量 $\Delta C_{\rm W}$ 依次为0.7×10⁻⁷、0.8×10⁻⁷、2.7×10⁻⁷、2.7×10⁻⁷、5.1× 10⁻⁷ cm³. 分析数据和图9发现, 在所有盐浓度海水中 $\Delta W_{\rm C}$ 和 $\Delta C_{\rm W}$ 都为正值,表明磨损与腐蚀之间的耦合作 用是相互促进的, 且随着盐浓度的升高, 总耦合因子 并不会一直增大,存在1个限值即Cl⁻浓度为0.6 mol/L 时达到最大,此时磨损腐蚀耦合作用对材料损失的影 响也到达顶峰,其造成的损失量占总材料损失的 31.7%. 当CI浓度进一步升高至1.2 mol/L时,尽管腐蚀 作用因子不断增大,但是从表4所列数据可知此时磨 损在协同作用里占据主导作用,所以总耦合因子也会 降低,从总磨损量和总腐蚀量来看,当CI浓度为0和

表 3 FH36在不同盐度海水中体积损失数据表 Table 3 FH36 volume loss data table in different salinity seawater

Concentration of Cl	T/cm^3	W_0/cm^3	C_0/cm^3	$\Delta W_{\rm C}/{\rm cm}^3$	$\Delta C_{ m W}/ m cm^3$	W/cm ³	C/cm ³
0 mol/L	1.3	0.93	0.11	0.19	0.07	1.12	0.18
0.3 mol/L	1.57	0.99	0.16	0.34	0.08	1.33	0.24
0.6 mol/L	2.02	1.17	0.21	0.37	0.27	1.54	0.48
0.9 mol/L	2.53	1.75	0.26	0.25	0.27	2	0.53
1.2 mol/L	3.39	2.58	0.23	0.07	0.51	2.65	0.74



Fig. 9 Friction and corrosion coupling action factor diagram 图 9 摩擦腐蚀耦合作用因子图

表 4 摩擦腐蚀耦合作用中的主导因子表 Table 4 Table of Leading Factors in the Coupling of Friction and Corrosion

Concentration of Cl ⁻	0 mol/L	0.3 mol/L	0.6 mol/L	0.9 mol/L	1.2 mol/L
$rac{\Delta C_{ m W}}{\Delta W_{ m C}}$	0.37	0.24	0.73	1.08	7.28

1.2 mol/L时,总磨损量分别占比86.2%和78.2%,总腐 蚀量分别占比13.8%和21.8%,可见磨损还是材料损失 的主要形式.

3 结论

a. FH36钢样在不同盐度模拟海水中,随着CF浓度增加(0~1.2 mol/L),摩擦系数依次降低,但受腐蚀作用的耦合影响,磨痕轮廓以及材料损失量都逐渐增大.

b. 在同盐度模拟海水中, 阴极保护电位下的 FH36钢样磨损量小于开路电位下的磨损量. 处于开路 电位时, 低盐度模拟海水中磨损机制为磨粒磨损, 高 盐度模拟海水中磨损机制为腐蚀磨损和疲劳磨损; 处 于阴极保护电位时, 在各种CI⁻浓度(0~1.2 mol/L)下的 磨损机制都以磨粒磨损为主.

c. 腐蚀电化学表明,钢样的开路电位会随着CГ浓 度增加(0~1.2 mol/L)而负移,增大了钢样的腐蚀倾向. 当摩擦腐蚀发生,腐蚀电流密度比静态腐蚀时更大, 说明存在摩擦腐蚀耦合作用,且两者是相互促进的.

d. 摩擦腐蚀耦合作用并不随CF浓度的不断增加 (0~1.2 mol/L)而增加,当CF浓度为0.6 mol/L时耦合作 用达到最大,且从整体材料损失量来看,摩擦损失为 主,腐蚀损失次之.

参考文献

[1] Altiparmak S O. Arctic Drilling in the United States energy revolution context: an accumulated story in environment vs energy contradiction[J]. Energy Policy, 2021, 156: 112459. doi: 10.1016/j. enpol.2021.112459.

- [2] Daley C G, Daley K H, Dolny J, et al. Overload response of flatbar frames to ice loads[J]. Ships and Offshore Structures, 2017, 12(sup1): S68–S81. doi: 10.1080/17445302.2016.1254520.
- [3] Paik J K, Kim K J, Lee J H, et al. Test database of the mechanical properties of mild, high-tensile and stainless steel and aluminium alloy associated with cold temperatures and strain rates[J]. Ships and Offshore Structures, 2017, 12(sup1): S230–S256. doi: 10.1080/ 17445302.2016.1262729.
- [4] Sun Shibin, Wang Xin, Kang Jian, et al. Erosion-wear resistance of DH32 steel under ice load in simulated polar ice-breaking environment[J]. Tribology, 2021, 41(4): 493–502 (in Chinese) [孙士 斌, 王鑫, 康健, 等. DH32船用钢板在模拟极地破冰环境中的冰载 荷冲蚀磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2021, 41(4): 493–502]. doi: 10.16078/j.tribology.2020091.
- [5] Liu Yueting, Mol J M C, Janssen G C A M. Corrosion reduces wet abrasive wear of structural steel[J]. Scripta Materialia, 2015, 107: 92–95. doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.05.028.
- [6] Trausmuth A, Ripoll M R, Zehethofer G, et al. Impact of corrosion on sliding wear properties of low-alloyed carbon steel[J]. Wear, 2015, 328–329: 338–347. doi: 10.1016/j.wear.2015.02.061.
- Zhang Yue, Yin Xiangyu, Yan Fengyuan. Tribocorrosion behaviour of type S31254 steel in seawater: identification of corrosion-wear components and effect of potential[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 179: 273–281. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.05. 039.
- [8] Vettivel S C, Jegan R, Vignesh J, et al. Surface characteristics and wear depth profile of the TiN, TiAlN and AlCrN coated stainless steel in dry sliding wear condition[J]. Surfaces and Interfaces, 2017, 6: 1–10. doi: 10.1016/j.surfin.2016.10.008.
- [9] Sun Shibin, Zhang Yafei, Wang Dongsheng, et al. Tribocorrosion coupling effect of novel polar marine steel in simulated low temperature seawater[J]. Tribology, 2020, 40(5): 615–625 (in Chinese) [孙士斌, 张亚飞, 王东胜, 等. 新型极地船用钢在模拟 低温海水中的磨损-腐蚀耦合作用研究[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(5): 615–625]. doi: 10.16078/j.tribology.2020010.
- [10] Liu Jiping, Lei Ruibo, Song Mirong, et al. Development and challenge of sea ice model adapting to rapid polar sea ice changes[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2021, 44(1): 12–25 (in Chinese) [刘骥平, 雷瑞波, 宋米荣, 等. 适应极地快速变化海冰 模式的研发与挑战[J]. 大气科学学报, 2021, 44(1): 12–25]. doi: 10. 13878/j.cnki.dqkxxb.20201203003.
- [11] Chen Jun, Wang Jianzhang, Chen Beibei, et al. Tribocorrosion behaviors of inconel 625 alloy sliding against 316 steel in seawater[J]. Tribology Transactions, 2011, 54(4): 514–522. doi: 10. 1080/10402004.2011.571362.
- [12] Panagopoulos C N, Georgiou E P, Markopoulos C. Corrosion and wear of zinc in various aqueous based environments[J]. Corrosion

Science, 2013, 70: 62-67. doi: 10.1016/j.corsci.2013.01.012.

- [13] Wang Haiyan, Zheng Kaihong, Nong Deng. Study on manganese as a substitute for nickel and molybdenum in the medium-Cr alloy cast steel[J]. Foundry, 2012, 61(11): 1286–1290 (in Chinese) [王海艳, 郑开宏, 农登. 锰替代中铬合金铸钢中镍和钼的研究[J]. 铸造, 2012, 61(11): 1286–1290]. doi: 10.3969/j.issn.1001-4977.2012.11. 003.
- [14] Huang Weijiu, Wang Zhenguo, Liu Chenglong, et al. Wear and electrochemical corrosion behavior of biomedical Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn alloy in simulated physiological solutions[J]. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2014, 1(1): 1–10. doi: 10.1007/s40735-014-0001-9.
- [15] da Costa Aichholz S A, Sostag Meruvia M, Soares P C Jr, et al. Tribocorrosion behavior of boronized AISI 4140 steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 352: 265–272. doi: 10.1016/j. surfcoat.2018.07.101.
- [16] You Haijun. Study on performance evolution of nitrile rubber in marine environment and life prediction[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2016 (in Chinese) [游海军. 模拟海洋环境下丁腈橡胶性能演变及寿命预测研究[D]. 青岛: 青 岛科技大学, 2016].
- [17] Sun Y, Rana V. Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5 M NaCl solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(1–2): 138–147. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.063.

- [18] Gassner A, Conzelmann A, Palkowski H, et al. Effect of Electrochemical Potential on Tribocorrosion Behaviour of AISI 420[J]. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2022, 8(3): 1–11. doi: 10.1007/s40735-022-00682-0.
- [19] Fan Yalong, Wen Huaixing, Han Fang, et al. Electrochemical corrosion and friction behavior of TC4 alloy in H₂SO₄ solution[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(11): 11200–11206 (in Chinese) [樊亚龙, 文怀兴, 韩昉, 等. 硫酸溶液中TC4合金电化 学 腐 蚀 与 摩 擦 行 为 研 究 [J]. 功 能 材 料, 2020, 51(11): 11200–11206]. doi: 10.3969/j.issn.1001-9731.2020.11.030.
- [20] Qian Ang, Yang Xiaohua, Jin Ping, et al. Micro-zone electrochemical behavior of AerMet100 steel in salt spray environment under Cl[[]J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(10): 88–94 (in Chinese) [钱昂, 杨晓华, 金平, 等. Cl["]作用 下AerMet100钢在盐雾环境中的微区电化学行为[J]. 装备环境工 程, 2019, 16(10): 88–94].
- [21] Cao Chunan. Principles of electrochemistry of corrosion[M].
 Beijing: Chemical Industry Press, 2008 (in Chinese) [曹楚南. 腐蚀
 电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008].
- [22] Ma Fuliang, Li Jinlong, Zeng Zhixiang, et al. Tribocorrosion behavior in artificial seawater and anti-microbiologically influenced corrosion properties of TiSiN-Cu coating on F690 steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(3): 448–459. doi: 10. 1016/j.jmst.2018.09.038.