

腐蚀磨损过程中材料的环境脆性*

王吉会¹ 姜晓霞² 李 曙² 李诗卓²

(1. 天津大学 2. 中国科学院金属研究所)

摘 要 从腐蚀磨损的交互作用、腐蚀磨损与应力腐蚀及氢脆的异同出发, 论述了磨损加速腐蚀及腐蚀加速磨损的微观机制, 指出材料的环境脆性与腐蚀对磨损的加速作用程度有关. 从腐蚀对磨损的加速作用、比能耗、磨痕硬度等方面分析了不锈钢 +Cl⁻ 体系、Ni-P 镀层 +NaOH 溶液、H4340 钢与 Ti6Al4V 合金 + 稀硫酸溶液体系、铜合金 +NH₄⁺(NH₃) 或 S²⁻ 溶液中的环境脆化行为和规律, 总结出材料环境脆性的力学判据. 展望了今后腐蚀磨损的研究方向.

关键词 材料失效与保护, 脆性, 综述, 腐蚀磨损, 环境介质, 应力腐蚀

分类号 TG172

文章编号 1005-3093(2003)05-0449-10

Environmental embrittlement of materials in corrosive wear

WANG Jihui^{1*} JIANG Xiaoxia² LI Shu² LI Shizhuo²

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Manuscript received June 10, 2003.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(022)27890010,

E-mail:jhwang@tju.edu.cn

ABSTRACT The synergistic mechanism between corrosion and wear was discussed from the aspects of wear-induced corrosion and corrosion-induced wear in this review. The environmental embrittlement of materials was defined by the amount of corrosion-induced wear in the corrosive wear. The corrosive wear behavior of stainless steel-Cl⁻ system, Ni-P-NaOH system, H4340 steel and Ti6Al4V-dilute sulfuric acid system and copper alloys-NH₄⁺(NH₃) or S²⁻ systems was analyzed from corrosion-induced wear, specific impact energy consumption and microhardness of worn surface, and the mechanical criterion of corrosive wear was set up. Finally the further investigations were suggested based on our research works in recent years.

KEY WORDS failure and protection of materials, embrittlement, review, corrosive wear, environmental media, stress corrosion

腐蚀磨损 (Corrosive wear) 又称磨蚀或摩耗腐蚀^[1], 是指在腐蚀性介质中摩擦表面与介质发生化学或电化学反应而产生材料流失的磨损现象. 与应力腐蚀、氢脆或腐蚀疲劳现象相同, 腐蚀磨损也是在应力和化学介质协同作用下材料的过早失效现象^[2]; 所不同的是在应力腐蚀、氢脆或腐蚀疲劳中的应力为正应力, 而腐蚀磨损中的应力为表面切应力. 对材料的应力腐蚀、氢脆或腐蚀疲劳破坏, 因其危险性大、危害严重而受到人们的广泛关注, 并开展了大量的研究工作^[1,2]. 但对在表面剪切力作用下材料腐蚀磨损的研究, 由于问题复杂、影响因素众多而起步较晚.

2003 年 6 月 10 日收到初稿.

本文联系人: 王吉会, 教授, 天津市 300072, 天津大学材料学院

腐蚀磨损现象广泛存在于石油、化工化纤、煤矿和电力等工业领域的机械设备中,如水轮机,泵、阀、管道、喷嘴等部件. 这些过流设备和部件失效损坏的主要原因是腐蚀磨损^[3]. 在腐蚀磨损过程中, 部件既有腐蚀又有磨损, 但往往又与单独的腐蚀或磨损作用有较大的不同. 这是因为材料在腐蚀磨损条件下, 一方面由于介质的腐蚀作用, 使材料表面性能恶化, 增加了材料的机械磨损; 另一方面在机械磨损条件下, 又会使腐蚀速度大为增大^[4]. 即在腐蚀磨损过程中既有机械因素又有电化学因素, 同时还有二者的交互作用, 而这种交互作用对材料的破坏往往比单纯腐蚀与单纯磨损之和大多, 从而加速材料的过早破坏与流失^[5~7].

1 腐蚀磨损的交互作用

腐蚀磨损造成的材料流失量绝不是单纯腐蚀与干磨损的失重之和, 腐蚀与磨损之间还存在交互(协同)作用. 据此 Zelder 提出腐蚀磨损过程中存在交互作用, 即腐蚀可以加速磨损, 磨损也可以加速腐蚀^[6]. 自发现腐蚀磨损存在交互作用以来, 国内外已有不少学者致力于这方面的研究. 为能定量描述这一关系, 通常将腐蚀磨损造成的材料流失量表示为^[4,5,8~10] $W_{\text{Total}} = W_{\text{Corr}} + W_{\text{Wear}} + \Delta W$ 和 $\Delta W = \Delta W_{\text{Corr}} + \Delta W_{\text{Wear}}$, 其中 W_{Total} 为腐蚀磨损造成材料的总流失量, 常用称量法或表面形貌仪法测定^[8~10]; W_{Corr} 为单纯的腐蚀失重(静态下腐蚀), 常由腐蚀失重法(浸泡)或电化学方法中腐蚀电流密度换算求得^[11]; W_{Wear} 为单纯的磨损失重, 常用空气中的干磨损或在腐蚀介质中阴极保护电位下的磨损量进行计算^[12~14]; ΔW 为腐蚀与磨损间的交互作用量, 由 $(W_{\text{Total}} - W_{\text{Corr}} - W_{\text{Wear}})$ 求得; ΔW_{Corr} 为磨损对腐蚀的加速量, 常由在磨损条件下电化学方法测定的腐蚀电流密度换算求得^[11,15]. ΔW_{Wear} 为腐蚀对磨损的加速量, 常由 $(W_{\text{Total}} - W_{\text{Corr}} - W_{\text{Wear}} - \Delta W_{\text{Corr}})$ 求得.

腐蚀磨损的交互作用通常都表现为彼此间的相互加速, 如 Madsen^[16] 研究了几种金属材料冲刷腐蚀, 并定量给出了交互作用的数据: 一般低合金钢的交互作用占腐蚀磨损总流失量的 23%~33%; 对 316 不锈钢则占 55%~62%, 即总的磨蚀损失中有 1/3~2/3 为腐蚀磨损的交互作用量. 岳钟英等^[17] 研究了高铬铸铁(Cr15Mo3)在稀硫酸砂浆介质的冲刷腐蚀(表 1). 当介质 pH 值较小时, 总失重量主要是磨损造成的, 这时交互作用大, 而且主要是腐蚀对磨损增量的贡献, 即腐蚀对磨损的加速作用; 随着介质 pH 值的增加, 单纯磨损失重(干磨损)的比例增大, 但交互作用明显减小.

表 1 高铬铸铁中腐蚀磨损的交互作用与介质 pH 值的变化关系

Table 1 Synergistic amount between corrosion and wear of cast iron in dilute sulphuric acid and sand particles mixed solutions(%)

pH	$W_{\text{Wear}}/W_{\text{Total}}$	$W_{\text{Corr}}/W_{\text{Total}}$	$\Delta W/W_{\text{Total}}$	$\Delta W_{\text{Wear}}/W_{\text{Total}}$	$\Delta W_{\text{Corr}}/W_{\text{Total}}$
2.2	8.6	5.1	86.3	63.3	23.0
4.7	64.5	3.2	32.3	15.7	16.6

当然, 在某些情况下, 材料腐蚀磨损的总流失量比在空气中的干磨损量还小. 例如 Ti-6Al-4V 在 1N H₂SO₄ 溶液、1Cr18Ni9Ti 与 1Cr28Ni32 不锈钢在 1N H₂SO₄ 溶液中的腐蚀磨损量比空气中的干磨损量还小^[18,19]. 出现这种现象主要原因是腐蚀介质的腐蚀性较弱, 材料的流失量以磨损为主. 与空气中的磨损失重相比, 介质改变了对摩擦副间的表面状态(起到润滑作用), 从而降低了摩擦系数、减少了磨损失重.

腐蚀磨损的交互作用由磨损加速腐蚀与腐蚀加速磨损两种作用构成. 对磨损加速腐蚀作用, 其原因在于: (1) 在腐蚀介质中, 摩擦力破坏了材料表面的钝化膜, 腐蚀电位负移, 腐蚀倾向加大; 如腐蚀介质的再钝化能力来不及修复破损的钝化膜, 则露出新鲜的活性金属表面, 从而使磨痕内外构成腐蚀原电池, 加速材料的腐蚀^[20,21]. (2) 在不存在表面膜的体系中, 摩擦会除去腐蚀产物而露出新金属表面, 而且还会使表层发生塑性形变、位错聚集或诱发微裂纹等, 使之处于高能区, 在腐蚀原电池中成为阳极区, 从而加速材料的腐蚀^[4,22].

腐蚀加速磨损的原因包括: (1) 腐蚀增加金属表面的粗糙度; (2) 由于金属组织结构的不均匀性, 腐蚀破坏了材料的晶界或其它组织的完整性, 降低了材料的结合强度. 当磨头滑过时, 很容易使材料剥落而增加磨损量. (3) 在形成钝化膜的体系中, 表面剪切力使钝化膜开裂、成片撕裂, 从而产生脆性剥落, 加速材料的流失^[23,24]. 在这种情况下, 由于材料不再是逐渐地被磨去, 而是因在腐蚀介质中材料本身或表面膜的脆化, 使得材料成片地开裂、剥落, 因此材料的磨损量成倍地增加^[4].

应力腐蚀破裂是在拉应力和腐蚀环境协同作用下发生的低应力脆断现象. 发生应力腐蚀破裂的化学介质具有特定性, 如低碳钢、低合金钢及镍基合金在碱性溶液中的“碱脆”和在硝酸根介质中的“硝脆”; 不锈钢在含有氯离子溶液中的“氯脆”; 铜合金在氨气介质中的“氨脆”等. 这些化学介质一般都是弱腐蚀性的, 如果材料不承受应力, 材料是耐蚀的; 当然如果没有化学介质的协同作用, 材料会在更高的应力下长期服役而不致断裂^[1]. 对比上述腐蚀磨损间的交互作用, 可以看出: 与应力腐蚀破裂中的低应力脆断相类似, 在腐蚀磨损过程中也存在因腐蚀因素而使材料的磨损量成倍增加的过早失效现象. 一般把这种腐蚀严重加速磨损 (ΔW_{Wear}) 的现象, 称之为腐蚀磨损中材料的环境脆性.

2 材料的环境脆性行为

与应力腐蚀破裂中的“碱脆”、“氯脆”; “氨脆”相同, 在腐蚀磨损过程中也存在不锈钢的“氯脆”、化学镀镍层的“碱脆”、低合金高强度钢和钛合金的“氢脆”、铜合金的“氨脆”和“硫脆”等现象. 正是这些环境脆性使腐蚀磨损过程中的材料流失量明显增加.

2.1 不锈钢的“氯脆”^[25~31]

304 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀磨损是最简单的“氯脆”体系. 304 不锈钢腐蚀与磨损的交互作用量随磨损载荷的增加而增大, 且磨损对腐蚀的加速作用远小于腐蚀对磨损的加速作用. 在 5 N 和 8 N 载荷下, 腐蚀对磨损的加速量分别占腐蚀磨损交互作用总量的 92% 和 95%; 而磨损对腐蚀的加速量则只占腐蚀磨损交互作用总量的 8% 和 5%, 即材料的流失主要是由于腐蚀对磨损的加速作用^[25].

不锈钢与含氯离子的酸性介质体系, 是化学工业中常见的、易产生应力腐蚀破裂的材料-环境组合. 为此作者研究了不锈钢在 0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4+3.5\%\text{NaCl}$ 、69% $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Cl}^-$ 溶液中的腐蚀磨损行为^[26,27]. 由表 2 可见, 氯离子的存在使不锈钢腐蚀磨损的交互作用量明显增加, 其中以腐蚀加速磨损的作用为主. 在 95 N 载荷下, 在双相不锈钢与 69% $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Cl}^-$ 体系中, 当 Cl^- 浓度由 0 分别增加到 1000 mg/L、5000 mg/L 时, 腐蚀磨损的总量分别为 0.74、0.86、1.14 mm^3 , 其中腐蚀对磨损的加速量相应为 0.37、0.43、0.65 mm^3 ; 而磨损对腐蚀的加速量仅有 0.09、0.13、0.19 mm^3 . 即随着 Cl^- 浓度的增加, 材料的腐蚀磨损量及腐蚀磨损的交互作用量显著增大, 且腐蚀对磨损的加速量比磨损对腐蚀的加速量大得多. 对腐蚀磨损后磨痕与磨

表 2 双相不锈钢在 0.5 mol/L H₂SO₄+3.5%NaCl 溶液、3 N 载荷下的腐蚀磨损交互作用量
 Table 2 Synergistic amount between corrosion and wear of duplex stainless steel at the load of 3 N in H₂SO₄ and H₂SO₄+3.5%NaCl solutions(%)

Corrosive solution	$\Delta W/W_{\text{Total}}$	$\Delta W_{\text{Corr}}/W_{\text{Total}}$	$\Delta W_{\text{Wear}}/W_{\text{Total}}$
0.5 mol/L H ₂ SO ₄	52.7	3.1	49.6
0.5 mol/L H ₂ SO ₄ +3.5% NaCl	72.2	3.9	68.3

屑的分析表明,当硫酸或磷酸溶液中不含氯离子时,磨痕为沿摩擦方向的犁沟,磨屑呈弯曲的细条状(图 1a),而有氯离子存在时,磨痕沿摩擦方向出现横向裂纹,磨屑呈脆性剥落的块状(图 1b).可见,在含 Cl⁻ 的溶液中不锈钢腐蚀对磨损的加速是由氯致脆性引起的.

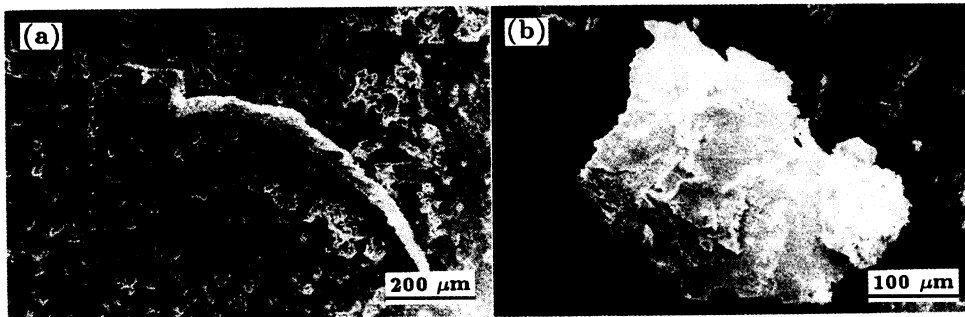


图 1 双相不锈钢在 95 N 的负荷下在 (a)69% H₃PO₄ 和 (b)69% H₃PO₄ + 5000 mg/L Cl⁻ 溶液中的磨屑形貌

Fig.1 Wear debris of duplex stainless steel at the load of 95 N in (a) 69% H₃PO₄ solution; (b) 69% H₃PO₄ + 5000 mg/L Cl⁻ solution

氯致脆性的产生不仅与溶液中氯离子的浓度有关,也与磨损载荷的大小有关^[28~31]. Cl⁻ 对腐蚀磨损的影响存在一个临界载荷,低于此载荷时,表面剪切应力不足以使钝化膜破裂,反而因钝化膜或腐蚀产物膜的润滑作用,使得不锈钢的腐蚀磨损率随 Cl⁻ 浓度的增加而略有降低,即不出现环境脆性;大于此载荷后,在表面剪切力和 Cl⁻ 作用下,可使不锈钢的钝化膜破裂、表面脆化,从而造成材料的脆性剥落,加速材料的腐蚀磨损,表现出环境脆性.另外,氯致脆性的产生还与不锈钢的微观结构^[32,33]、腐蚀磨损中施加的极化电位等因素有关^[34,35].

2.2 化学镀镍-磷层的“碱脆”^[36,37]

利用化学镀技术在 45 号钢基体表面涂镀了三种不同磷含量(3.4%、7.8%、11.5%)的 Ni-P 镀层.对于这三种低、中、高磷含量的 Ni-P 镀层,在 40% 的 NaOH 溶液、5 N 至 35 N 的载荷下进行了腐蚀磨损试验.在空气中进行单纯磨损时,磨痕仅由平行于摩擦方向的犁沟组成,并未发现裂纹(图 2a),而同种镀层在碱性介质中,中、高磷含量的 Ni-P 镀层有很高的腐蚀磨损率,且在磨痕中观察到大量垂直于摩擦方向的脆性裂纹(图 2b).对 Ni-P 镀层在 400 °C 进行去

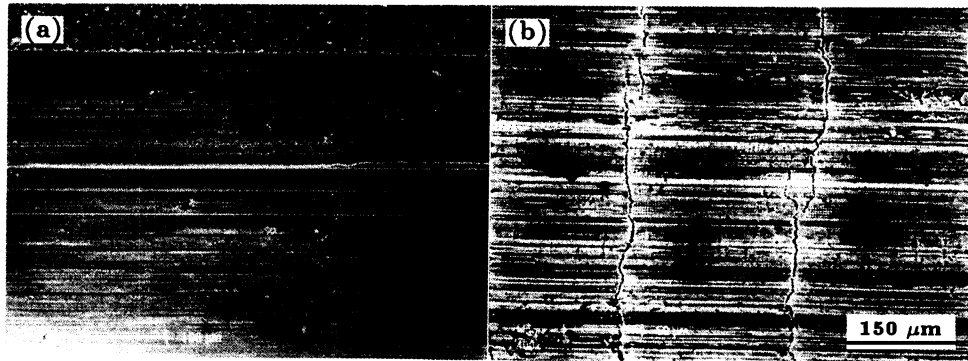


图 2 Ni-11.5% P 镀层在 30 N 的负荷下在空气和 40% NaOH 溶液中的磨损表面 SEM 形貌
Fig.2 SEM morphology of worn surface of Ni-11.5%P coating at load of 30 N in (a) air and (b) 40% NaOH solution

应力退火后, 仍在磨痕中发现了许多脆性裂纹. 由此表明, Ni-P 镀层在碱性介质中对表面剪切力十分敏感. 在表面剪切力和腐蚀介质的作用下, 镀层会产生层片状的剥落即碱脆, 加速材料的流失.

2.3 低合金高强钢与钛合金的“氢脆” [38~42]

H4340 钢在 0.02 mol/L H_2SO_4 溶液中的腐蚀电位为 -500 mV_{SCE} . 对 H4340 钢在 0.02 mol/L H_2SO_4 溶液、50 N 载荷下的腐蚀磨损行为研究表明: 在阳极极化、阴极极化电位下 H4340 钢的腐蚀磨损量明显高于腐蚀电位下的腐蚀磨损量, 且腐蚀磨损量随阳极、阴极极化电位的增加而增大. 究其原因, 在阳极极化电位下高的腐蚀磨损量可归因于钢的阳极溶解及机械磨损; 而在阴极极化电位下, 按理材料应该受到保护, 从而使腐蚀磨损量降低, 但与实验结果恰恰相反. 考虑到 H4340 钢在 0.02 mol/L H_2SO_4 溶液中的阴极极化反应为阴极析氢: $H^+ + e = H$, $H + H = H_2$, 所以有理由认为阴极极化电位下高的腐蚀磨损量是由于材料的氢致损伤与机械磨损所造成的. 为验证这种观点, 研究了 H4340 钢在阴极为氧去极化过程的 0.2 mol/L Na_2SO_4 溶液中的腐蚀磨损行为. 结果表明, 在阴极极化电位下与在腐蚀电位下的腐蚀磨损量相当. 即在氧去极化条件下, H4340 钢不出现脆化现象. 另外, 二次离子质谱的实验结果显示: 在 0.02 mol/L H_2SO_4 溶液、50 N 载荷条件下磨损 1 h 后, H4340 钢磨痕中的氢含量成倍地增

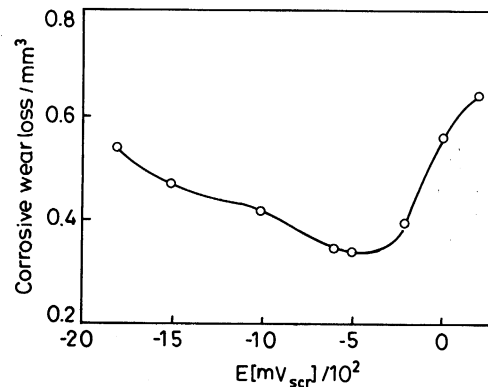


图 3 H4340 钢在 0.02 mol/L H_2SO_4 溶液、50 N 载荷下的腐蚀磨损行为
Fig.3 Dependence of corrosive wear losses on potential of H4340 steel at load of 50 N in 0.02 mol/L H_2SO_4 solution after 1 h

加,且氢含量随着阴极极化电位的负移而升高.这就证明了低合金高强钢的腐蚀磨损与氢参与材料的脆化过程有关,即氢致脆性. Ti6Al4V 合金与 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液体系,在 15 N 载荷、开路电位和阴极析氢条件下的腐蚀磨损实验结果表明^[39,40],在阴极充氢 1 h 后,试样表面的氢含量为开路电位下的 2 倍,腐蚀磨损量也明显大于开路电位下的磨损量. 阴极充氢后,磨痕呈典型的脆性剥落特征,磨屑为具有明显棱角的粒片状. 其原因是,在磨损过程中氢原子在试样表面富集,形成金属氢化物. 这种脆性金属氢化物在表面剪切力的作用下开裂、剥落,从而在阴极析氢条件下钛合金的腐蚀磨损率剧增^[41,42].

2.4 铜合金的“氢脆”和“硫脆”^[43,44]

HAl77-2 黄铜和 BFe30-1-1 白铜广泛地应用于电厂、海船等的冷凝管和其他耐蚀、耐腐蚀部件中,而海水和工业冷凝水中常含有硫化物、氨或铵离子等污染物,氨或铵离子也是使铜合金发生应力腐蚀破裂的敏感介质. 因此,研究铜合金在污染海水和工业水中的腐蚀磨损行为有重要的意义.

S^{2-} 、 $NH_3(NH_4^+)$ 的存在加速了铜合金的腐蚀磨损量,尤其是腐蚀磨损的交互作用量. 腐蚀磨损的交互作用量随载荷和溶液中 S^{2-} 、 $NH_3(NH_4^+)$ 含量的增加而成倍地增大(图 4). 与在 3.5% NaCl 溶液中的情形(图 5a)相比,在高 S^{2-} 、 $NH_3(NH_4^+)$ 浓度的 3.5% NaCl + 1 mol/L NH_3 溶液中,在铜合金的磨痕中还出现了许多

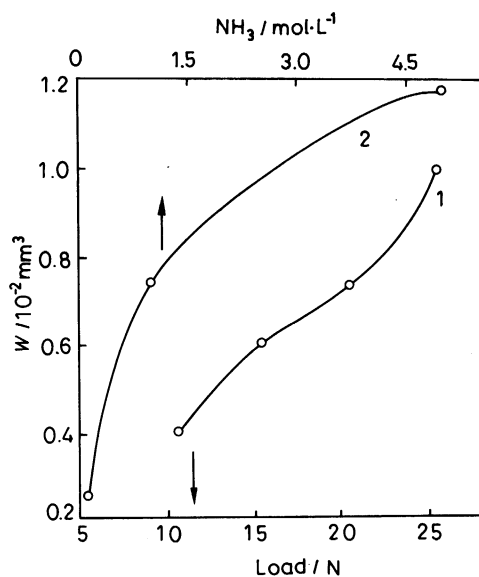


图 4 BFe30-1-1 白铜在 3.5% NaCl + S^{2-} 和 $NH_3(NH_4^+)$ 溶液中的腐蚀磨损行为

Fig.4 Variation of synergistic increment between corrosion and wear of BFe30-1-1 alloy with load and NH_3 concentration 1- in 3.5% NaCl + 1 mol/L NH_3 solution, 2- at load 25 N

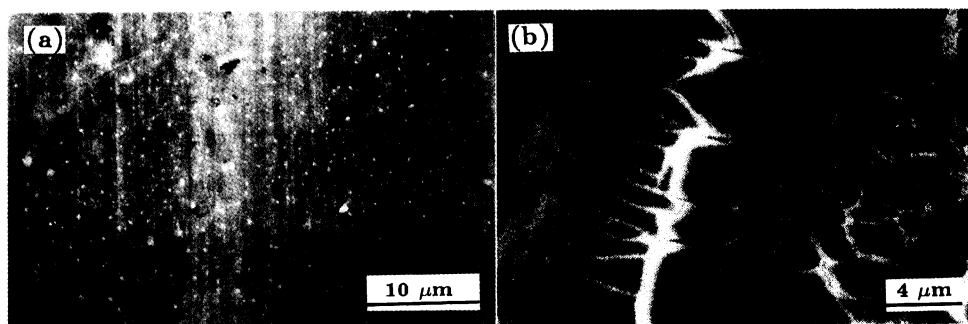


图 5 BFe30-1-1 合金的磨痕照片

Fig.5 Morphologies of wear tracks of BFe30-1-1 alloys (a) in 3.5% NaCl solution; (b) in 3.5% NaCl + 1 mol/L NH_3 solution

平行和垂直于滑动方向的裂纹(图 5b)。这表明,在腐蚀磨损过程中铜合金因溶液中 S^{2-} 、 $NH_3(NH_4^+)$ 等污染物离子的存在而发生表面脆化、剥落,从而加速了材料的腐蚀磨损。

3 材料的环境脆性判据

由环境脆性的定义及上述的实验结果可以看出,在腐蚀磨损中材料的环境脆性化程度主要由腐蚀对磨损的加速量占磨损总量和交互作用量的相对大小、磨痕与磨屑的形貌确定。然而材料的韧性或脆性,是材料的力学性能指标,因而材料的环境脆化程度,还需要通过材料的力学方法与指标来对其进行表征和评价。

由材料的力学性能可知^[45],材料的脆性常通过缺口试样冲击实验过程中材料的冲击功来表示。冲击功越大,材料的韧性越好。根据缺口冲击及腐蚀磨损实验的特点,研制出单摆冲击划痕实验机^[46,47]。实验结果表明:单摆冲击划痕实验是较好的评价材料表面力学行为的方法。表面比能耗(Specific impact energy consumption),即冲击划痕造成材料表层单位体积流失所需要的能量,可直观地反映经过腐蚀磨损后材料表层性能的变化情况。研究发现,腐蚀磨损前 304 不锈钢的比能耗为 16.8 J/mm^3 ; 而经 10 N 、 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 、 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 500 \text{ mg/L Cl}^-$ 、 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 2000 \text{ mg/L Cl}^-$ 、 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 4000 \text{ mg/L Cl}^-$ 溶液腐蚀磨损后不锈钢的比能耗分别降低为 12.7 、 11.0 、 10.2 和 9.2 J/mm^3 。由此可见,随着 Cl^- 浓度的增加,材料的比能耗明显降低,材料变脆^[26,27,48]。对经在 40% 的 NaOH 溶液腐蚀磨损后的 Ni-P 镀层及经在 3.5% $\text{NaCl} + S^{2-}$ 、 $\text{NH}_3(\text{NH}_4^+)$ 溶液中腐蚀磨损后铜合金的单摆冲击划痕实验,也可得出相同的结论^[37,44]。

在一般情况下,材料的硬度越高,脆性往往越大。双相不锈钢未磨损表面的硬度为 360 HV ; 经 95 N 、 $69\% \text{ H}_3\text{PO}_4$ 、 $69\% \text{ H}_3\text{PO}_4 + 1000 \text{ mg/L Cl}^-$ 、 $69\% \text{ H}_3\text{PO}_4 + 5000 \text{ mg/L Cl}^-$ 溶液腐蚀磨损后磨痕的显微硬度分别增加为 560 、 610 、 670 HV ; 经 50 N 、 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液腐蚀磨损后磨痕的显微硬度分别增加为 440 、 550 HV 。304 不锈钢经 10 N 、 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 、 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 500 \text{ mg/L Cl}^-$ 、 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 2000 \text{ mg/L Cl}^-$ 、 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 4000 \text{ mg/L Cl}^-$ 溶液腐蚀磨损后,磨痕的硬度分别为 227 、 272 、 298 和 337 HV 。在完全相同的磨损条件下,磨痕的硬度随 Cl^- 浓度的增加而增加,即 Cl^- 促进了磨损表面的硬化,会加速材料的脆性剥落。这是 Cl^- 参与表面脆性剥落的又一证明^[26,27]。对于 H4340 钢和 Ti6Al4V 合金,根据其在稀硫酸溶液腐蚀磨损后的磨痕硬度测试结果可得出材料的表面变硬和变脆的结论^[38,39,40]。

4 展 望

腐蚀磨损是机械零部件常见的过早失效方式。虽然国内外已有不少关于材料腐蚀磨损的研究工作,但对腐蚀磨损行为和机理的研究还不充分、不系统。进一步研究材料的腐蚀磨损行为和机理,尤其是环境脆性,对有效地开发耐磨合金,提高现有零部件的使用寿命具有重要的意义。今后应主要在以下几个方面开展研究工作:(1) 利用电化学、力学和传感技术对材料腐蚀磨损中的脆化过程进行动态实时监控,揭示材料的环境脆化机理;(2) 在考虑腐蚀磨损交互作用量、比能耗、磨痕硬度等指标的基础上,提出表征材料环境脆化的敏感性参数及判据,以定量地评价与比较不同材料-环境体系的环境脆性大小;(3) 选择更加广泛的材料-环境组合体系如低合金钢的“碱脆”、“硝脆”;铝合金-氯化物体系等,验证材料环境脆化的产生条件,

及其与应力腐蚀中材料-环境组合体系的异同, 拓展材料环境脆性的研究范围; (4) 寻求材料环境脆化程度与材料的冶金学因素、介质因素(腐蚀性、离子浓度、流动速度等)、外加载荷大小、磨损方式等之间的关系, 为开发耐磨蚀合金, 降低材料的流失提供依据。

参 考 文 献

- 1 Xiao Jimei(肖纪美), *Metal Corrosion Induced by Stress*(应力作用下的金属腐蚀), (Beijing, Chemical Industry Press, 1990) p.454
- 2 M.M.Stack, Looking Beyond the Millennium: Critical Issues in the Evaluation of Materials Performance for Resistance to Erosive Wear in Corrosive Conditions, *Wear*, **233**, 484(1999)
- 3 GU Sihang(顾四行), The Recent Advances of Research on Abrasion and Cavitation of Hydraulic Machinery in China(我国有关水机磨蚀研究和防护措施), *Journal of Hydroelectric Engineering*(水力发电学报), **3**, 27(1991)
- 4 JIANG Xiaoxia(姜晓霞), LI Shizhuo(李诗卓), Interaction between Corrosion and Wear (腐蚀磨损的交互作用), *Chemical Machinery*(化工机械), **18**(3), 18(1991)
- 5 W.J.Schumacher, Service Validation of Corrosive Wear Synergy, *Wear*, **250**, 1279(2001)
- 6 W.J.Schumacher, Corrosive Wear Principles, *Materials Performance*, **32**(7), 50(1993)
- 7 H.Liang, G.E.Totten, Corrosive Wear in Hydraulic Systems: An overview, *ASTM Special Technical Publication*, **1339**, 119(1999)
- 8 W.J.Schumacher, Corrosive Wear Synergy of Alloy and Stainless Steel, *Wear of Materials: International Conference on Wear of Materials*, 1229(1985)
- 9 A.W.Batchelor, G.W.Stachowiak, Predicting Synergism between Corrosion and Abrasive Wear, *Wear*, **123**(3), 281(1988)
- 10 K.C.Barker, A.Ball, Synergistic Abrasive-Corrosive Wear of Chromium Containing Steels, *British Corrosion Journal*, **24**(3), 222(1989)
- 11 A.Iwabuchi, T.Tsukamoto, Y.Tatsuyanagi, N.Kawahara, T.Nonaka, Electrochemical Approach to Corrosive Wear of SKD61 Die Steel in Na₂SO₄ Solution, *Wear*, **156**(2), 301(1992)
- 12 C.H.Pitt, Y.M.Chang, Jet Slurry Corrosive Wear of High-Chromium Cast Iron and High-Carbon Steel Grinding Ball Alloys, *Corrosion*, **42**(6), 312(1986)
- 13 C.H.Pitt, Y.M.Chang, Corrosive-Erosive Wear of Grinding Ball Metals at High Jet Velocities, *Corrosion*, **43**(10), 599(1987)
- 14 C.H.Pitt, D.Kotlyar, M.E.Wadsworth, Simultaneous Corrosion and Abrasion Measurements under Grinding Conditions, *Corrosion*, **44**(4), 221(1988)
- 15 Y.Yahagi, Y.Mizutani, Corrosive Wear of Cast Iron in Sulfuric Acid, *Journal of Tribology, Transactions of the ASME*, **109**(2), 238(1987)
- 16 B.W.Madsen, Measurement of Erosion-Corrosion Synergism with a Slurry Wear Test Apparatus, *Wear*, **123**(2), 1272(1988)
- 17 Z.Yue, P.Zhou, J.Shi, Some Factors Influencing Corrosion-Erosion Performance of Materials, *Wear of Materials: International Conference on Wear of Materials*, **2**(3), 763(1987)
- 18 JIANG Xiaoxia, LI Shizhuo, Duan Chengtian, LI Ming, Study of the Corrosive Wear of Ti-6Al-4V in Acidic Medium, *Wear*, **129**(2), 293(1989)
- 19 JIANG Xiaoxia(姜晓霞), LI Shizhuo(李诗卓), LIN Xiaopin(林晓聘), YANG Jingxiang(杨景祥), Corrosive Wear Behavior of Stainless Steel in Dilute Sulfuric Acid Solution(不锈钢在稀硫酸介质中的腐蚀磨损行为), *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), **27**(4), B21(1991)
- 20 F.H.Stott, J.E.Breakell, R.C.Newman, Corrosive Wear of Cast Iron under Potentiostatically-Controlled Conditions in Sulphuric Acid Solutions, *Corrosion Science*, **30**(8~9), 813(1990)
- 21 V.Rajagopal, I.Iwasaki, Nature of Corrosive and Abrasive Wear of Chromium-Bearing Cast iron Grinding Media, *Corrosion*, **48**(2), 132(1992)
- 22 LU Xinchun, SHI Ke, LI Shizhuo, Jiang Xiaoxia, Effects of Surface Deformation on Corrosive Wear of Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution, *Wear*, **225**(1), 537 (1999)

- 23 Pyun Su-II, Hyun Jun-Soo, Kim Jong-Sang, Role of Passivating Oxide Film in the Corrosive Wear of Al-7%Si Alloy, *Materials Science & Engineering A*, **150**(2), 249(1992)
- 24 ZHANG Tiancheng(张天成), JIANG Xiaoxia(姜晓霞), LI Shizhuo(李诗卓), Performance of Passivation Films on Stainless Steels during Corrosive Wear Process (钝化膜在腐蚀磨损中的作用), *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术), **10**(5), 259(1998)
- 25 ZHANG Tiancheng(张天成), JIANG Xiaoxia(姜晓霞), LU Xinchun(路新春), LI Shizhuo(李诗卓), Quantitative Analysis of Synergy between Corrosion and Wear (腐蚀磨损交互作用的定量研究), *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), **8**(5), 397(1994)
- 26 ZHANG Tiancheng(张天成), JIANG Xiaoxia(姜晓霞), LU Xinchun(路新春), LI Shizhuo(李诗卓), Corrosive Wear of Duplex Stainless Steel in H_2SO_4+NaCl Solution(双相不锈钢在 H_2SO_4+NaCl 介质中的腐蚀磨损), *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报), **14**(4), 297(1994)
- 27 ZHANG Tiancheng(张天成), JIANG Xiaoxia(姜晓霞), LI Shizhuo(李诗卓), SHI Changxu(师昌绪), Interaction between Corrosion and Wear of Stainless Steel in H_3PO_4+NaCl Solution(不锈钢在 H_3PO_4+NaCl 溶液中腐蚀磨损的交互作用), *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), **29**(5), B218(1993)
- 28 HUANG Yanliang(黄彦良), JIANG Xiaoxia(姜晓霞), LI Shizhuo(李诗卓), Corrosive Wear of Stainless Steel in $Cl^-+H_2SO_4$ Solution under Low Load (不锈钢在 $Cl^-+H_2SO_4$ 溶液中轻载下的腐蚀磨损), *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), **32**(1), 57(1997)
- 29 Hong Moon-Hee, Pyun Su-II, Corrosive Wear Behaviour of 304-L Stainless Steel in 1 N H_2SO_4 Solution, Part 2: Effect of Chloride Ion Concentration, *Wear*, **147**(1), 69(1991)
- 30 A.Abd El-Kader, S.M.El-Raghy, Electrochemical Kinetics of Stainless Steel in Aerated Chloride Solutions during Wear Process, *Electrochimica Acta*, **30**(7), 841(1985)
- 31 H.Abd-El-Kader, S.M.El-Raghy, Wear-Corrosion Mechanism of Stainless Steel in Chloride Media, *Corrosion Science*, **26**(8), 647(1986)
- 32 C.K.Lee, H.C.Shih, Structure and Corrosive Wear Resistance of Plasma-Nitrided Alloy Steels in 3% Sodium Chloride Solutions, *Corrosion*, **50**(11), 846(1994)
- 33 X.C.Lu, S.Li, X.Jiang, Effects of σ Phase in Stainless Steels on Corrosive Wear Behavior in Sulfuric Acid, *Wear*, **250**(2), 1234(2001)
- 34 S.M.El-Raghy, Abd-El-Kader, M.E.Abou-El-Hassan, Electrochemistry of Abrasion Corrosion of Low Alloy Steel in 1% NaCl Solution, *Corrosion*, **40**(2), 601(1984)
- 35 M.H.Hong, S.I.Pyun, Corrosive Wear Behaviour of 304-L Stainless Steel in 1 N H_2SO_4 Solution, Part 1: Effect of Applied Potential, *Wear*, **147**(1), 59(1991)
- 36 JIANG Xiaoxia(姜晓霞), ZHANG Tiancheng(张天成), LI Shizhuo(李诗卓), SHI Yinong(史亦农), Corrosive Wear of Electroless Ni-P Coating(化学镀镍-磷层的腐蚀磨损), *Materials Protection*(材料保护), **28**(1), 1(1995)
- 37 LI Shizhuo, JIANG Xiaoxia, BI Hongyun, LI Shu, Effect of Environmental Embrittlement on Wear Resistance of Alloys in Corrosive Wear, *Wear*, **225**, 1023(1999)
- 38 T.C.Zhang, X.X.Jiang, S.Z.Li, Hydrogen-Induced Embrittlement Wear of a High-Strength, Low-Alloy Steel in an Acidic Environment, *Corrosion*, **53**(3), 200(1997)
- 39 ZHANG Tiancheng(张天成), JIANG Xiaoxia(姜晓霞), LI Shizhuo(李诗卓), Behaviour of Hydrogen Induced Corrosion Wear of Ti6Al4V Alloy(Ti6Al4V 合金氢致脆性磨损机制), *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术), **11**(3), 142(1999)
- 40 JIANG Xiaoxia, LI Shizhuo, DUAN Chengtian, LI Ming, Effect of Hydrogen on Wear Resistance of a Titanium Alloy in Corrosive Medium, *Lubrication Engineering*, **46**(8), 529(1990)
- 41 I.W.Hall, H.Hoeg, B.Hollund, Effect of Hydrogen on the Fracture Properties and Microstructure of Ti-6Al-4V, *Metal Science*, **14**(2), 50(1980)
- 42 V.A.Belyi, D.N.Garkunav, I.V.Kragelskit, A.A.Polyakov, *Hydrogen Separation in Friction and Its Effect on Wear, Proc. Int. Conf. Wear materials*, (New York, NY: ASME press, 1981) p.116
- 43 WANG Jihui(王吉会), JIANG Xiaoxia(姜晓霞), LI Shizhuo(李诗卓), Corrosive Wear Behavior of Copper Alloys in 3.5% NaCl+ $NH_3(NH_4^+)$ Solutions (铜合金在 3.5% NaCl+ $NH_3(NH_4^+)$ 溶液中的腐蚀磨损行为), *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), **3**(12), 12684(1997)

- 44 WANG Jihui(王吉会), JIANG Xiaoxia(姜晓霞), LI Shizhuo(李诗卓), Corrosive Wear Behavior of Copper Alloys in 3.5% NaCl+S²⁻ Solutions (铜合金在 3.5% NaCl+S²⁻ 溶液中的腐蚀磨损行为), Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报), **17**(2), 81(1997)
- 45 HUANG Mingzhi(黄明志), SHI Deke(石德珂), JIN Zhihao(金志浩), *Mechanical Properties of Metals* (金属力学性能), (Xi'an, Xi'an Jiaotong University Press, 1986) p.61
- 46 S.Li, S.Z.Li, Y.N.Liang, Yan Chun, Yang Shengrong, Single-Pendulum Scratch Device, Tribotest, **2**, 13~24(1995)
- 47 Y.N.Liang, S.Z.Li, S.Li, Evaluation of Abradability of Porous Seal Materials in a Single-Pendulum Scratch Device, Wear, **177**, 167(1994)
- 48 BI Hongyun(毕红运), JIANG Xiaoxia(姜晓霞), LI Shizhuo(李诗卓), Effect of Cl⁻ Induced Embrittlement on Corrosive Wear of 304 Steel and Its Evaluation (Cl⁻ 致脆对不锈钢磨蚀的影响及其判据研究), Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), **11**(3), 156(1999)