

引用格式:刁望,王军伟,陆逸,等.可钝化合金在3.5%NaCl水溶液中耐腐蚀磨损性能[J].材料工程,2026,54(9):150-160.

DIAO Wang, WANG Junwei, LU Yi, et al. Tribocorrosion resistance of passivable alloys in 3.5%NaCl aqueous solution[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(9): 150-160.

可钝化合金在3.5%NaCl水溶液中耐腐蚀磨损性能

刁望¹,王军伟^{1,2*},陆逸¹,肖帅恒¹,温文辉¹,程俊³,曾步辉^{1,2},戴乐阳^{1,2}

(1 集美大学轮机工程学院,福建 厦门 361021;2 集美大学福建省船舶与海洋工程重点实验室,福建 厦门 361021;3 集美大学海洋装备与机械工程学院,福建 厦门 361021)

摘要:海水泵阀芯、阀门等摩擦副处于海水腐蚀与磨损(简称“磨蚀”)工况,材料耐磨蚀性能直接影响海工装备服役寿命和安全性。采用腐蚀摩擦原位测试方法,量化研究了3种典型可钝化合金:钛合金(Ti75)、不锈钢(316SS)和铝合金(5083)在质量分数为3.5%NaCl水溶液中的腐蚀与磨损机理。结果表明,Ti75因磨蚀产物润滑作用,腐蚀与磨损发生负协同,减小了磨损量,而5083铝合金和316SS试样腐蚀与摩擦相互促进。其中,5083铝合金的腐蚀速率和磨蚀率均最大($2.25 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$),316不锈钢的磨蚀率($6.78 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)最小。在本工作所对比的3种材料中,316SS是用于制造在海水介质中耐磨蚀零件的最佳材料。

关键词:海水腐蚀;腐蚀磨损;不锈钢;钛合金;铝合金

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000604 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000604

中图分类号: TG17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)09-0150-11

Tribocorrosion resistance of passivable alloys in 3.5%NaCl aqueous solution

DIAO Wang¹, WANG Junwei^{1,2*}, LU Yi¹, XIAO Shuaiheng¹, WEN Wenhui¹,
CHENG Jun³, ZENG Buhui^{1,2}, DAI Leyang^{1,2}

(1 College of Marine Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian, China;

2 Fujian Provincial Key Laboratory of Ship and Ocean Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian, China;

3 College of Marine Equipment and Mechanical Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian, China)

Abstract: The friction pairs, such as the valve core and valves of seawater pumps, are under the conditions of seawater corrosion and wear (referred to as “tribocorrosion”). The tribocorrosion resistance of materials directly affects the service life and safety reliability of marine engineering equipment. *In-situ* corrosion friction tests are adopted to quantitatively study the corrosion and wear mechanisms of three passivable alloys: titanium alloy (Ti75), stainless steel (316SS), and aluminum alloy (5083) in a 3.5% (mass fraction) NaCl aqueous solution. The results show that due to the lubricating effect of the erosion products of Ti75, corrosion and wear have a negative synergy, reducing the amount of wear, while the corrosion and friction of 5083 aluminum alloy and 316SS samples promote each other. The corrosion rate and tribocorrosion rate ($2.25 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$) of 5083 aluminum alloy are both the highest, while the tribocorrosion rate of 316 stainless steel ($6.78 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$) is the lowest. Among the three materials compared in this article, 316SS is the best material for manufacturing wear-resistant parts in seawater.

Key words: seawater corrosion; corrosive wear; stainless steel; titanium alloy; aluminum alloy

海洋强国是我国重要战略,海洋工程装备是建设海洋强国的基础。但海水具有较强腐蚀性,容易对海

洋工程装备金属结构造成腐蚀破坏,其中,海水泵阀芯、阀门、船舶推尾轴、水下机器人外露关节轴承等零

部件还处于磨损条件,即它们长期处于海水腐蚀和磨损状态,简称“磨蚀”^[1]。最早于20世纪50年代研究表明,腐蚀与磨损共同作用将加速材料损失,降低设备的安全可靠性和服役寿命,增加维护成本^[2-3]。据报道,全世界每年因腐蚀和磨损造成的经济损失约占其GDP的2%~7%^[4]。因此,研究常用典型耐腐蚀海工装备材料在腐蚀和磨损共同作用下的耐磨蚀性能,对预测海工装备相关零部件服役寿命、合理选材和开发耐磨蚀涂层材料具有重要意义。

316不锈钢、5083铝合金和Ti75合金因表面形成钝化膜而具有良好的耐腐蚀性能,因此常被用于制造海洋工程、石油天然气、航空航天等领域要求耐腐蚀的零部件^[5-8]。其中,316不锈钢除具有良好的耐腐蚀性能外,还因优异的塑性、冲击韧性和良好的加工成型性^[9],常被用于制造船舶尾轴、螺旋桨、轴承、阀门等海洋工程装备关键重要零部件。5083铝合金具有密度小、比强度高、较好的加工成型性和较好的耐腐蚀性能,在海工装备中,常常用于船体、上层建筑、甲板等结构件^[10]。而钛合金因优异的耐蚀性、高比强度、较好的加工性和较低的密度等优点^[11-12],在海工装备中已用于制造深潜器外壳、海上装备管道、泵、阀门等重要结构零部件,其中Ti75合金在海洋和化工设备中应用最为广泛^[13-15]。上述螺旋桨、船体、甲板等均会受到不同程度的海水腐蚀和砂砾、冰块、对磨金属等硬质物的摩擦/磨损,发生腐蚀与磨损协同作用,加速材料失效,影响装备运行可靠性和服役寿命。

目前,很多学者已经研究了上述合金在模拟海水环境中的耐腐蚀和/或耐磨损性能。304不锈钢在人工海水环境中磨损机理为磨粒磨损和黏着磨损,由于在磨损过程中,磨痕表面发生马氏体相变,与周围发生了电偶腐蚀,加剧了材料磨蚀率^[16]。Bateni等^[17]对比了304不锈钢和中碳钢在干摩擦和3.5%(质量分数,下同)NaCl水溶液中的摩擦与腐蚀磨损行为,发现在干摩擦条件下,材料的磨损机理主要为分层磨损,而在腐蚀摩擦条件下时,磨损机理转化为磨粒磨损和黏着磨损;由于在溶液中容易形成氧化层,减少基材与对磨件的接触,从而使得基材在3.5%的NaCl溶液中摩擦时摩擦因数(COF)降低。316L SS腐蚀速率和磨蚀率均随溶解氧含量增加而降低;在较高溶解氧浓度(8×10^{-6})下,因钝化膜均匀性增加,腐蚀与磨损发生了负协同作用,材料蚀损率比低氧浓度(0.5×10^{-6})环境下降低55%,且磨损机理由磨粒磨损转变为表面疲劳和磨粒磨损混合磨损机理^[18]。铝合金硬度较低,2024铝合金在海水中主要以磨粒磨损和黏着磨损为主;在腐蚀摩擦过程中,磨损是导致材料损失的主要

原因^[19]。7055铝合金固溶处理后,在3.5%NaCl水溶液中自腐蚀电位正移,腐蚀电流密度减小,耐腐蚀性能提高;在-1.2 V的外加电位下,合金的COF最小,其中,合金的磨损率随着电位的升高而升高;在低电位下,合金的磨损机理为磨粒磨损,而在较高电位下时,合金磨损机理主要为黏着磨损和腐蚀磨损^[20]。Ezuber等^[21]研究了AA5083和AA1100铝合金在23℃和60℃的海水中合金的腐蚀行为。结果发现,两种合金的击穿电位均随着实验温度的升高而降低;两种合金在海水中均受到点蚀攻击,其中AA1100铝合金的耐腐蚀性能更好。钛合金在海洋环境中具有优异的耐腐蚀性能,但其耐磨性能差,腐蚀磨损作用下材料损失量明显高于阴极保护下材料的损失量^[22]。在恒定阳极电位下,TC4合金磨损率随电位增加而增加,但可获得较低的COF^[23]。Dong等^[24]研究了TC18钛合金的腐蚀磨损行为。发现随着在合金上阴极电位的增加,合金的磨损机理由黏着磨损向磨粒磨损转变;当钛和铝相互耦合时,摩擦腐蚀过程中电位发生负移,且钛的再钝化能力降低,同时由于氧还原和析氢反应增强,再生钝化膜中生成了更易被剪切的低价氧化物,从而使得磨损率增加。

上述腐蚀摩擦研究实验条件各不相同,未在相同腐蚀摩擦条件(腐蚀介质、载荷、对磨件)下系统对比不同材料的耐腐蚀磨损性能。所以,本工作在相同的腐蚀摩擦实验条件下,量化对比分析了海工装备常用材料5083铝合金、316不锈钢和Ti75合金在3.5%NaCl水溶液中的耐腐蚀和耐磨蚀性能,揭示了磨蚀机理。本工作为处于海水腐蚀摩擦条件下的海工装备选材提供科学参考,并为开发耐海水腐蚀磨损的新材料奠定基础。

1 实验材料与方法

本实验所用5083铝合金、316不锈钢和Ti75合金分别购买于广西南南铝加工有限公司、山西太钢不锈钢股份有限公司和攀钢集团江油长城特殊钢有限公司,采用电火花直读光谱仪(赛默飞,ARL3460)测得化学成分如表1所示。采用电火花数控线切割机床将试样切割为块状,尺寸10 mm×10 mm×3 mm,然后依次在500#、1000#、2000#的SiC砂纸上磨光所有表面。用于做电化学测试和腐蚀摩擦测试的试样,在试样背面连接导线后,用环氧树脂镶嵌,仅暴露出试样10 mm×10 mm的一个表面。腐蚀电解质溶液是3.5%NaCl水溶液。采用维氏硬度计(FALCON 500)测量试样硬度,载荷为0.5 N,保压时间为10 s。

表1 实际测得的3种试样成分

Table 1 Composition of three specimens actually measured

Sample	Mass fraction/%									
	C	Mn	Al	Ni	Cr	Fe	Mo	Zr	Ti	Mg
Ti75 alloy			3.13				1.87	1.91	Bal.	
316 stainless steel	0.03	1.39	0.02	10.14	16.82	Bal.	2.00			
5083 aluminum alloy		0.70	Bal.							4.29

使用多通道电化学工作站(科斯特,CS2350M)开展纯腐蚀实验:采用三电极系统,工作电极和对电极分别为试样和Pt网(20 mm×20 mm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。先将试样表面在2000[#]的SiC砂纸上磨光后,浸入3.5%NaCl水溶液中,同时开始监测试样的开路电位(OCP)。测量4 h开路电位待试样表面稳定后,开始测电化学阻抗谱,其实验参数为正弦输入振幅为10 mV,频率为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz。然后测量动电位极化曲线,从相对OCP-0.5 V开始,以1 mV/s扫描至相对OCP+1.5 V,当阳极极化电流密度达到0.5 mA/cm²时,开始反向扫描。静态纯腐蚀实验中,每种成分合金采用3个平行试样,以确保实验数据的准确性。

腐蚀摩擦原位测试是在多功能摩擦试验机(Rtec, MFT-5000)上进行,试样固定在电解槽底部,待摩擦面朝上,与对磨件接触,并完全浸没在3.5%NaCl电解液中。与纯腐蚀实验相同,试样作为工作电极,通过导线与电化学工作站连接,对电极和参比电极分别是Pt网和饱和甘汞电极。实验开始前,先将试样浸泡在NaCl水溶液中1 h,然后开始摩擦实验,采集摩擦过程中的摩擦因数、开路电位和极化曲线数据。对磨件是直径为4 mm的Al₂O₃球,采用往复摩擦形式,频率为2 Hz,行程为6 mm,载荷为10 N。先监测10 min的OCP,再同时进行1 h的摩擦,摩擦结束后再监测10 min的OCP。摩擦结束后,采用激光共聚焦显微镜(基恩士,KEYENCEVK-X250)和扫描电子显微镜(蔡司,Crossbeam 550)分析腐蚀摩擦实验后试样磨痕表面特征。腐蚀摩擦实验中,每种成分合金采用3个平行试样,以确保实验的准确性。更详细的实验装置结构描述见本工作作者团队发表的论文^[25]。

2 实验结果

2.1 试样硬度

图1是3种试样的维氏硬度。从图中可知,Ti75合金的硬度最高(322.37HV_{0.05}),316不锈钢次之(217.29HV_{0.05}),最低的是5083铝合金(101.74HV_{0.05})。

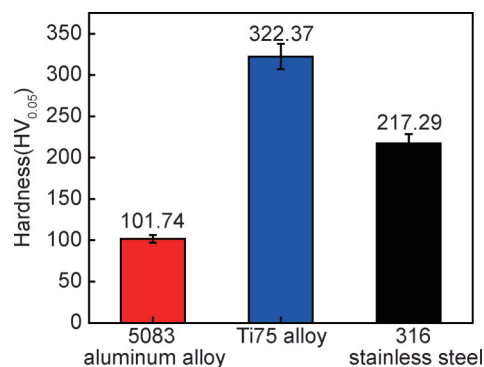


图1 3种试样的维氏硬度

Fig.1 Vickers hardness of three specimens

2.2 纯腐蚀行为

2.2.1 开路电位

3种试样在3.5%NaCl水溶液中纯腐蚀实验条件下的OCP与时间(*t*)的关系曲线如图2所示。从图中可知,3种试样的开路电位都是先增加后趋于平稳的趋势,表明试样浸入溶液后发生了钝化,但由于不同材料在该溶液中的化学活性不同,导致材料稳定时的开路电位不同。稳定时Ti75合金的开路电位较正(-0.21 V vs. SCE),仅次于316不锈钢(-0.09 V vs. SCE),最低的为5083铝合金(-0.73 V vs. SCE)。

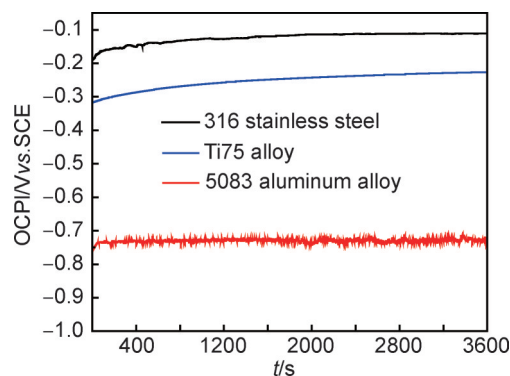


图2 3种试样在3.5%NaCl水溶液中开路电位与时间的关系图

Fig.2 Plot of open-circuit potential versus time in 3.5%NaCl aqueous solution for three specimens

2.2.2 电化学阻抗谱

试样在3.5%NaCl水溶液中的电化学阻抗谱Nyquist图和Bode图分别如图3(a),(b)所示。Ti75合金

和 316 不锈钢试样模拟等效电路图如图 3(c) 所示, 5083 铝合金模拟等效电路如图 3(d) 所示, 拟合参数如表 2 所示。在等效电路中, CPE 是常相位元件, 从图 3(a) 可知, 3 种试样的容抗弧均呈半圆形, 为了拟合准确, 可使用常相位元件 CPE 代替纯电容器进行补偿^[26]。其中 CPE-T 代表 CPE 的时间常数, 与材料的介电特性或腐蚀过程的时间依赖性有关, 其值越小, 电荷转移

越快; CPE-P 主要反映电荷转移过程的速率, 与系统的介电特性相关, 其值等于 1 时, 表示等效于理想电容; 其值等于 0 时, 表示等效于纯电阻, 介于 0~1 之间时, 表示介于理想电容与理想电阻之间。 R_s 代表溶液电阻, R_p 对应电荷转移电阻, R_p 值越大, 电荷转移越困难, 即意味着该材料的耐腐蚀倾向越好, 从表 2 可知, Ti75 合金的 R_p 最大, 表明其表面钝化膜具有较好的保护性能。

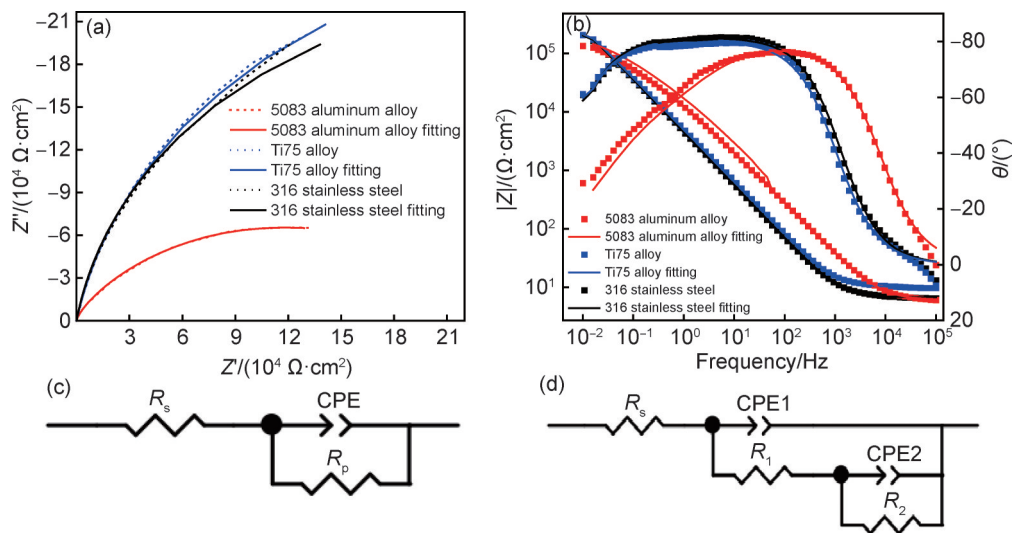


图 3 3 种试样在 3.5%NaCl 水溶液中电化学阻抗谱及模拟电路
(a)Nyquist 图; (b)Bode 图及相位角图; (c)Ti75 合金和 316 不锈钢的拟合电路图; (d)5083 铝合金的拟合电路图
Fig.3 Electrochemical impedance spectra and analog circuits of three specimens in 3.5%NaCl aqueous solution
(a)Nyquist plot; (b)Bode plot and phase angle plot; (c)fitted circuit diagrams for Ti75 alloy and 316 stainless steel;
(d)fitted circuit diagram for 5083 aluminum alloy

表 2 3 种试样在 3.5%NaCl 水溶液中阻抗拟合数值									
Table 2 Impedance fitting values for three kinds of specimens in 3.5%NaCl aqueous solution									
Sample	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE-T/ ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	CPE-P	$R_p/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE1-T/ ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	$R_1/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE2-T/ ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	CPE2-P	$R_2/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Ti75 alloy	9.973	3.938×10^{-5}	0.89	6.017×10^5					
316 stainless steel	6.731	4.232×10^{-5}	0.91	5.189×10^5					
5083 aluminum alloy	6.087				1.330×10^{-5}	2.339×10^5	1.590×10^{-5}	0.55	2.220×10^5

2.2.3 循环极化曲线

3 种试样在 3.5%NaCl 水溶液中测得的动电位极化曲线如图 4 所示。3 种材料均表现出明显的钝化区间, 表明都生成了钝化膜, 其中 Ti75 合金表现出两次钝化特征。自腐蚀电位、自腐蚀电流密度、破坏电位和保护电位分别表示为 $E_{\text{corr-b}}$ 、 $I_{\text{corr-b}}$ 、 E_b 和 E_{pro} , 3 种试样上述参数如表 3 所示。自腐蚀电位越高, 其耐腐蚀性能越好; 自腐蚀电流密度越低, 材料的腐蚀速率越低; 点蚀电位越高, 材料的耐局部腐蚀能力越强。其中 Ti75 合金的 E_b 远高于其他两种试样, 表明该合金的抗点蚀能力最好; 5083 铝合金的破坏电位最低, 则该合金的耐点蚀能力最差。表 3 中也展示

了通过 Tafel 外推法获得 3 种试样的腐蚀速率 (V), 腐蚀速率从小到大依次为: Ti75 ($0.48 \mu\text{m/a}$) < 316 不锈钢 ($29.45 \mu\text{m/a}$) < 5083 铝合金 ($351.24 \mu\text{m/a}$)。当阳极电流密度大于 5 mA/cm^2 时进行逆向扫描, 3 种试样均形成了正迟滞环, 表明逆向扫描初期, 点蚀坑持续扩展, 扫描结束时, 点蚀坑发生了再钝化。逆向扫描动电位曲线与正向扫描曲线的交点为 E_{pro} 。一般来说, 施加在工作电极上的电位大于 E_b 时, 将发生点蚀; 外加电位处于 E_b 和 E_{pro} 之间时, 原有点蚀坑会继续发展, 但不会产生新的腐蚀坑; 外加电位小于 E_{pro} 时, 原有腐蚀坑发生再钝化。 E_b 与 E_{pro} 的差值 ($\Delta E_p = E_b - E_{\text{pro}}$) 越小, 则该合金钝化膜的修复能

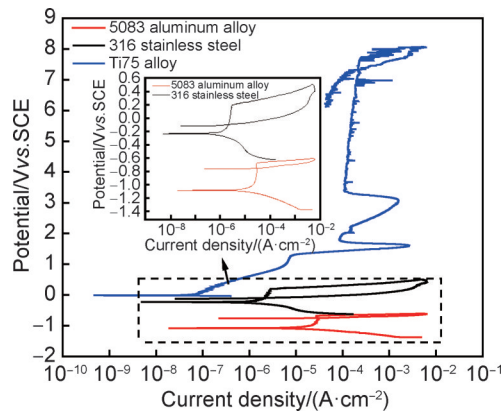


图4 3种试样在3.5%NaCl水溶液中纯腐蚀条件下的循环极化曲线

Fig.4 Cyclic polarization curves of three specimens under pure corrosion conditions in 3.5%NaCl aqueous solution

力越强。3种试样中,5083铝合金钝化膜修复能力较强。

表3 3种试样循环极化曲线拟合数据

Table 3 Cyclic polarization curve fitting data for three specimens

Sample	Pure corrosion							Corrosion and wear	
	$E_{\text{corr-b}}/V_{\text{vs.SCE}}$	$I_{\text{corr-b}}/(A \cdot cm^{-2})$	$E_{\text{pro}}/V_{\text{vs.SCE}}$	$E_b/V_{\text{vs.SCE}}$	$\Delta E_p/V_{\text{vs.SCE}}$	$E_b - E_{\text{pro}}$	$V/(\mu m \cdot a^{-1})$	$E_{\text{corr-d}}/V$	$E_{\text{corr-d}} - E_{\text{corr-b}}/V$
Ti75 alloy	-0.01	5.61×10^{-8}	7.32	7.62	0.30	0.30	0.48	-0.54	-0.53
316 stainless steel	-0.23	3.34×10^{-6}	-0.09	0.20	0.29	0.29	29.45	-0.36	-0.13
5083 aluminum alloy	-1.08	3.22×10^{-5}	-0.75	-0.67	0.08	0.08	351.24	-1.28	-0.20

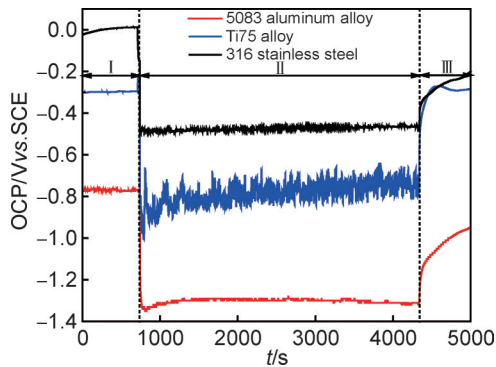


图5 3种试样在3.5%NaCl水溶液中腐蚀摩擦条件下的开路电位
Fig.5 OCP of three specimens under corrosive wear conditions in 3.5%NaCl aqueous solution

2.3.2 摩擦因数

3种试样在3.5%NaCl水溶液中摩擦因数与时间关系图如图6所示。从图中可知,5083铝合金和316SS的摩擦因数均呈先上升(磨合期)后趋于平稳的趋势。而Ti75合金摩因数在摩擦初期略有降低,随后趋于稳定。稳定时Ti75合金的摩擦因数最低,约为0.32;其次,316不锈钢(约0.45);摩擦因数最高的为5083铝合金(约0.65)。

2.3 腐蚀摩擦行为

2.3.1 开路电位

3种试样在3.5%NaCl水溶液中腐蚀摩擦条件下测得OCP与时间的关系曲线如图5所示。开路电位的变化可分为浸泡稳定阶段(I)、加载后的腐蚀摩擦阶段(II)和卸载后的再钝化阶段(III)。从图中可知,在浸泡稳定阶段,316不锈钢和5083铝合金的开路电位相对稳定,而Ti75合金在开始摩擦前开路电位有上升的现象。在腐蚀摩擦阶段时,316不锈钢和5083铝合金的OCP值比较稳定,而Ti75合金的OCP出现了剧烈波动,在摩擦稳定阶段时,5083铝合金的开路电位最负(-1.30 V),其次,Ti75合金((-0.77±0.08) V),316不锈钢的开路电位较正(-0.47 V)。再钝化阶段,Ti75合金的OCP基本恢复到摩擦前的OCP值,而5083铝合金和316不锈钢的OCP值略低于摩擦前的OCP值。

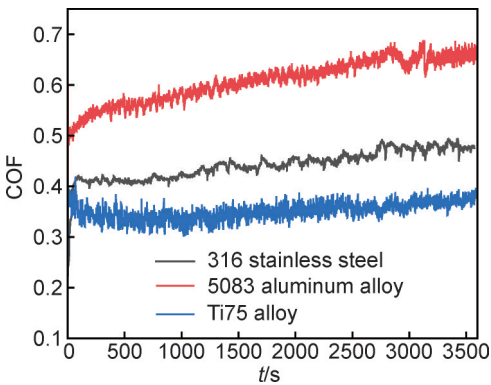


图6 3种试样在3.5%NaCl水溶液中摩擦因数与时间的关系图
Fig.6 Plot of coefficient of friction versus time for three specimens in 3.5%NaCl aqueous solution

2.3.3 腐蚀摩擦下动电位极化曲线

图7为3种试样在3.5%NaCl水溶液中纯腐蚀和腐蚀摩擦条件下的动电位极化曲线。其中,摩擦中的动电位极化曲线是指摩擦过程中同步测得的极化曲线,摩擦期间自腐蚀电位($E_{\text{corr-d}}$)如表3所示。与纯腐蚀相比,摩擦过程中3种试样的 $E_{\text{corr-d}}$ 均负移,316不锈钢和5083铝合金均负移约0.15 V,而Ti75合金负移了

0.53 V; 5083铝合金和316不锈钢试样摩擦期间的阳极分支电流密度比在纯腐蚀条件下的阳极分支电流密度分别高出2个和3个数量级, Ti75试样摩擦期间

阳极电流密度也大于纯腐蚀期间的阳极电流密度, 上述结果均表明摩擦均明显促进了这3种试样的腐蚀。

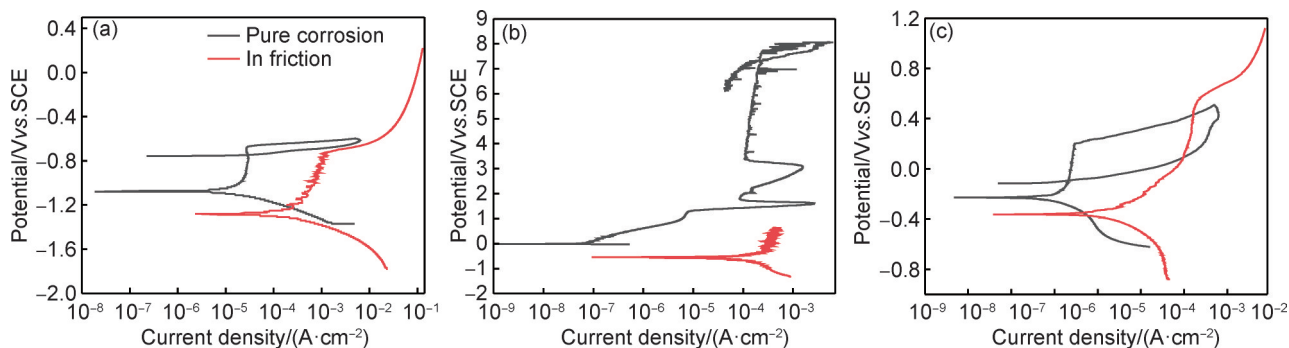


图7 3种试样在3.5%NaCl水溶液中纯腐蚀和腐蚀摩擦下的动电位极化曲线图

(a)5083铝合金;(b)Ti75合金;(c)316不锈钢

Fig. 7 Dynamic potential polarization curves of three specimens under pure corrosion and corrosion-erosion conditions in 3.5%NaCl aqueous solution

(a)5083 aluminum alloy; (b)Ti75 alloy; (c)316 stainless steel

2.3.4 磨损率及磨痕特征

图8(a)~(c)分别是5083铝合金、Ti75合金和316不锈钢在3.5%NaCl水溶液中摩擦1 h后磨痕的激光共聚焦3D形貌图, 图8(d)是该3种试样摩擦后的磨痕轮廓对比图。其中, 5083铝合金的磨痕深度较深, 磨

痕宽度较宽, 而316不锈钢的磨痕宽度和深度都较小。根据式(1), 计算得到的3种试样在3.5%NaCl水溶液中磨蚀率如图9所示。

$$W = \frac{10^6 A_c}{0.12 F t} \quad (1)$$

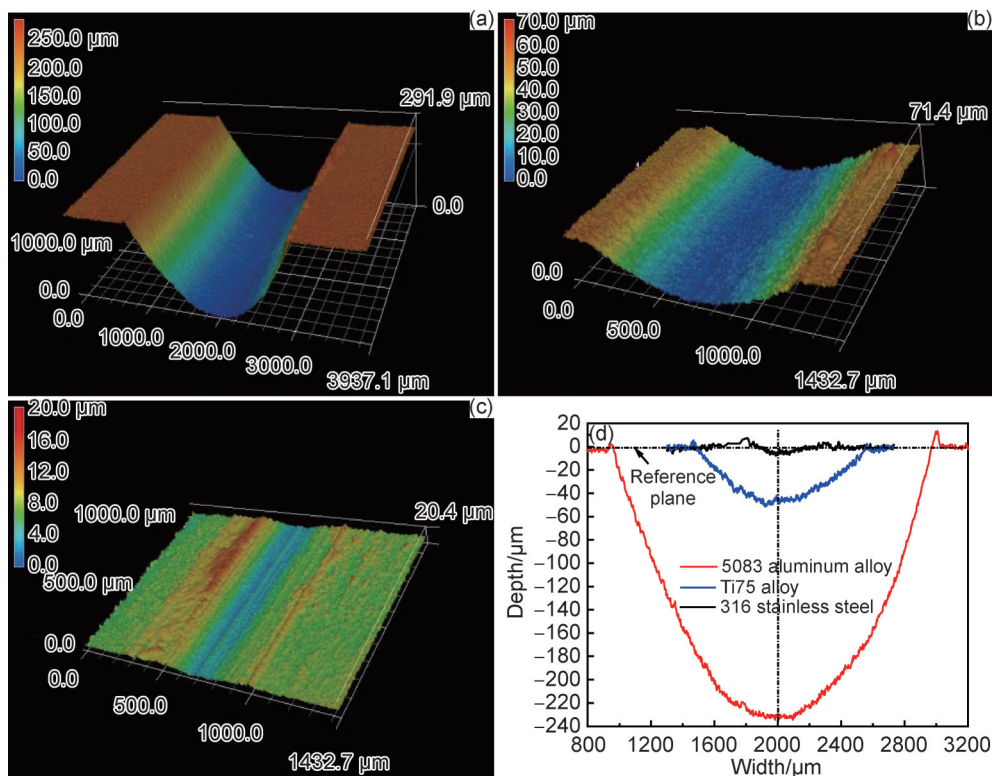


图8 3种试样在腐蚀摩擦实验后的3D形貌图及磨痕轮廓图

(a)5083铝合金;(b)Ti75合金;(c)316不锈钢;(d)磨痕轮廓

Fig. 8 3D morphology and abrasion contour of three specimens after corrosion friction experiments

(a)5083 aluminum alloy; (b)Ti75 alloy; (c)316 stainless steel; (d)abrasion contour

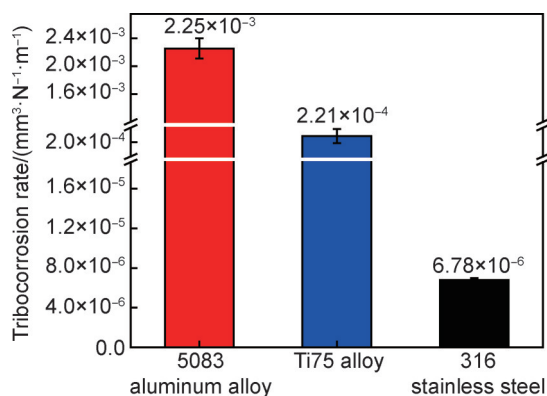


图9 3种试样在腐蚀摩擦条件下的磨蚀率

Fig.9 Tribocorrosion rate of three specimens under corrosive wear conditions

式中: W 为磨蚀率, $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; A_c 为磨痕平均截面积, mm^2 ; F 为施加载荷, N ; f 为频率, Hz ; t 为摩擦时间, min 。由此计算出3种试样在3.5%NaCl水溶液中的磨蚀率如图9所示,其中,5083铝合金的磨蚀率最高,为 $2.25 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$;其次为Ti75合金,为 $2.21 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$;316不锈钢的磨蚀率比5083铝合金和Ti合金小约2个数量级,为 $6.78 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,表明316不锈钢在该溶液中腐蚀摩擦条件下的耐磨蚀性能最好。

腐蚀磨损后,3种试样磨痕表面SEM照片以及EDS结果分别如图10及表4所示。因砂纸抛磨试样

时的污染、对磨件中杂质脱落、电解质溶液中的杂质和EDS检测误差等因素,部分磨痕上检测到微量杂质元素。从图10(a),(c)可知,5083铝合金和Ti75合金试样表面都明显看到材料黏着脱落的痕迹,表明磨损机理是黏着磨损。这是因为随着摩擦的进行,磨痕表面材料受到对磨件摩擦剪切应力作用,当剪切力大于材料抗剪强度时,将发生剥落。且5083铝合金磨痕光滑部位(位置1)处氧元素原子分数(50.16%)远高于黏着脱落部位(位置2)处的氧元素原子分数(24.95%),除摩擦结束至SEM测试前试样暴露于空气中的氧化外,推测在腐蚀磨损过程中,磨屑和腐蚀产物发生氧化,被球形对磨件挤压到磨痕表面。从图10(b)可知,316不锈钢试样摩擦表面出现了明显的犁沟现象,表明发生了磨粒磨损;同时还发现了少量轻微的黏着脱落坑,表明也发生了少量黏着磨损。根据Archard定律,一般来说,材料的硬度与耐磨性能成正比。其中,硬度较低的5083铝合金和硬度较高的316不锈钢试样均符合该定律。然而,硬度最高的Ti75试样磨蚀率却较高,不满足该规律。根据后文所述腐蚀磨损量化分析可知,影响Ti75磨蚀率的主要因素是纯磨损量(W_0);从图10(c)所示腐蚀磨损后磨痕SEM照片看到,Ti75磨痕表面存在大量微裂纹、黏着和撕裂痕迹,进一步验证了钛合金因较低抗塑性剪切性和加工硬化性导致磨蚀率高的结论^[27]。

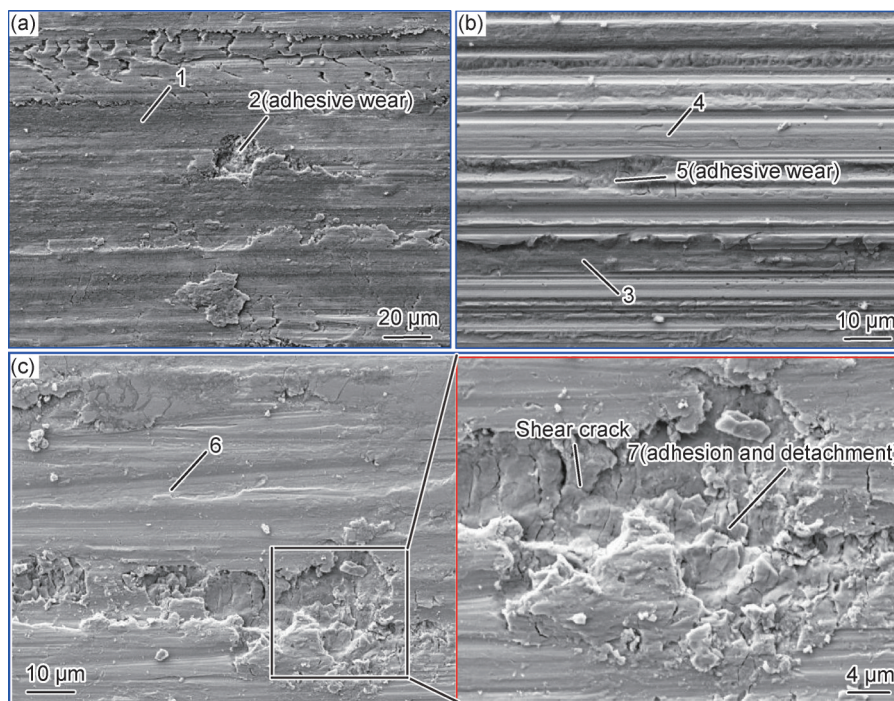


图10 腐蚀摩擦后磨痕表面SEM照片

(a)5083铝合金;(b)316不锈钢;(c)Ti75合金

Fig.10 SEM photographs of wear mark surfaces after corrosive wear

(a)5083 aluminum alloy;(b)316 stainless steel;(c)Ti75 alloy

表 4 图 10 中磨痕表面 EDS 分析结果(原子分数/%)

Table 4 Results of EDS analysis of the abraded surface shown in Fig.10 (atom fraction/%)

Test position	O	Al	Mg	Ti	Cr	Fe	Ni	Others
1	50.16	45.86	2.25	—	—	—	—	Cl: 1.16, Yb: 0.56
2	24.95	71.58	3.47	—	—	—	—	—
3	25.92	—	—	—	20.13	43.08	8.43	Cl: 0.91, Si: 0.75, Mo: 0.74
4	5.47	—	—	—	20.02	58.98	13.52	Si: 0.89, S: 1.13
5	38.50	—	—	—	20.14	33.44	6.69	Al: 0.51, Si: 0.71
6	11.14	4.92	—	82.10	—	—	—	Mo: 0.76, Zr: 1.08
7	34.36	3.30	—	60.30	—	—	—	Cl: 0.57, Zr: 0.75, Mo: 0.72

3 分析与讨论

在 3.5%NaCl 溶液中纯腐蚀条件下,由表 3 可知,5083 铝合金腐蚀速率远高于 Ti75 和 316 不锈钢。一方面是因为金属铝活性较高,在 NaCl 水溶液中更容易发生活性溶解,腐蚀速率较高;另一方面,根据表 2 和图 3 所示电化学阻抗数据可知,因 Ti75 和 316 不锈钢具有更高的膜电阻和电荷转移常数值,其 OCP 和容抗弧半径也均远高于 5083 铝合金,表明它们表面生成的钝化膜对试样基体具有更好的保护作用^[28]。且如图 4 所示,Ti75 和 316 不锈钢的极化曲线也表现出更宽的钝化区间,表明这两种合金在 3.5%NaCl 溶液中具有较好的抗点蚀能力。尤其 Ti75 的腐蚀速率仅为 5083 铝合金的 1/731 倍,破坏电位比后者也高 8.3 V,进一步表明 Ti75 在 3.5%NaCl 溶液中具有非常优异的耐腐蚀和抗点蚀能力。

在腐蚀摩擦条件下,如图 5 所示,当对磨件在试样表面开始摩擦时,3 种合金试样的 OCP 值均下降,表明摩擦破坏了试样表面钝化膜,暴露出了新鲜的试样基体,磨痕表面金属原子快速溶解,电位负移。在往复摩擦过程中,参考不锈钢在 NaCl 水溶液中再钝化时间一般约 200 ms^[29],在本工作 2 Hz 往复摩擦条件下,虽然往复摩擦平均间歇时间 250 ms,但磨痕两端部摩擦换向时再钝化时间较短(趋于 0 ms),小于完全再钝化所需时间,导致磨痕未能及时充分再钝化,磨痕端部金属原子更容易发生阳极溶解反应。电化学工作站监测到的 OCP 值是磨痕和周围未摩擦区域的混合电位,所以 3 种试样摩擦期间 OCP 值均维持较负值。在稳定摩擦期间,与 316 不锈钢和 5083 铝合金试样相比,Ti75 合金的 OCP 波动较大,这是因为 Ti75 合金再钝化速度较快(钛合金内氧化层生长耗时约 120 ms)^[30],磨痕表面有比较充分的再钝化时间,使得 OCP 值上升;但再钝化时间仍不足以形成非常完美的钝化膜,导致再钝化不充分,OCP 值并未升高至摩擦前时的数值就被摩擦头摩擦破坏,OCP 值又降低,如此反复,导

致 Ti75 试样的摩擦期间 OCP 值波动较大。而 316 不锈钢和 5083 铝合金摩擦期间 OCP 值比较稳定,表明磨痕再钝化程度较弱。当摩擦结束后,合金表面再次钝化生成钝化膜,3 种试样的 OCP 值均上升,其中 Ti75 因再钝化速度较快,在摩擦结束后的 10 min 内,已基本恢复至摩擦前的电位值;而 5083 铝合金和 316 不锈钢钝化较慢,OCP 值尚未完全恢复到摩擦前的 OCP 值。

与纯腐蚀相比,在腐蚀摩擦过程中,3 种试样的自腐蚀电位均下降,阳极分支的电流密度均增加,如图 7 所示,进一步证明摩擦促进了腐蚀。在纯腐蚀条件下,试样表面能够生成较为稳定的钝化膜,对试样起到保护作用。但在腐蚀摩擦条件下,试样表面的钝化膜在机械摩擦的作用下被破坏,虽然磨痕发生了再钝化,但往复摩擦频率较高,再钝化不充分,故 3 种试样在腐蚀摩擦条件下的自腐蚀电位下降,阳极分支的电流密度增加。但 Ti 合金再钝化速度较快,摩擦期间磨痕表面可以较快形成钝化膜,所以摩擦期间阳极分支电流密度增加幅度小于 5083 铝合金和 316 不锈钢。

腐蚀与磨损导致 3 种材料质量损失量化分析结果如图 11 所示。材料总的蚀损率(T)表示为式(2)^[31-32]:

$$T=C_0+W_0+S \quad (2)$$

式中: C_0 为材料在纯腐蚀条件下由动电位极化曲线 Tafel 拟合得出的腐蚀速率; W_0 为在腐蚀摩擦条件下,对试样施加一个阴极保护电位(-0.7 V vs. OCP),使其近似于忽略腐蚀因素而测得的纯磨损率; S 是指腐蚀与摩擦相互作用影响而导致的材料质量损失增量。

图 11(a)所示为 3 种试样 W_0 和 C_0 导致的质量损失对比关系。3 种试样的 W_0 均远远大于 C_0 ,表明纯磨损是造成 3 种试样质量损失的主要原因,5083 铝合金和 316 不锈钢纯磨损 W_0 占各试样质量总损失分别为 94.3% 和 71.9%,而 Ti75 合金试样纯磨损 W_0 大于该试样的质量总损失。其中 5083 铝合金试样的 W_0 最大,而 316 不锈钢的 W_0 最小。这是因为 5083 铝合金

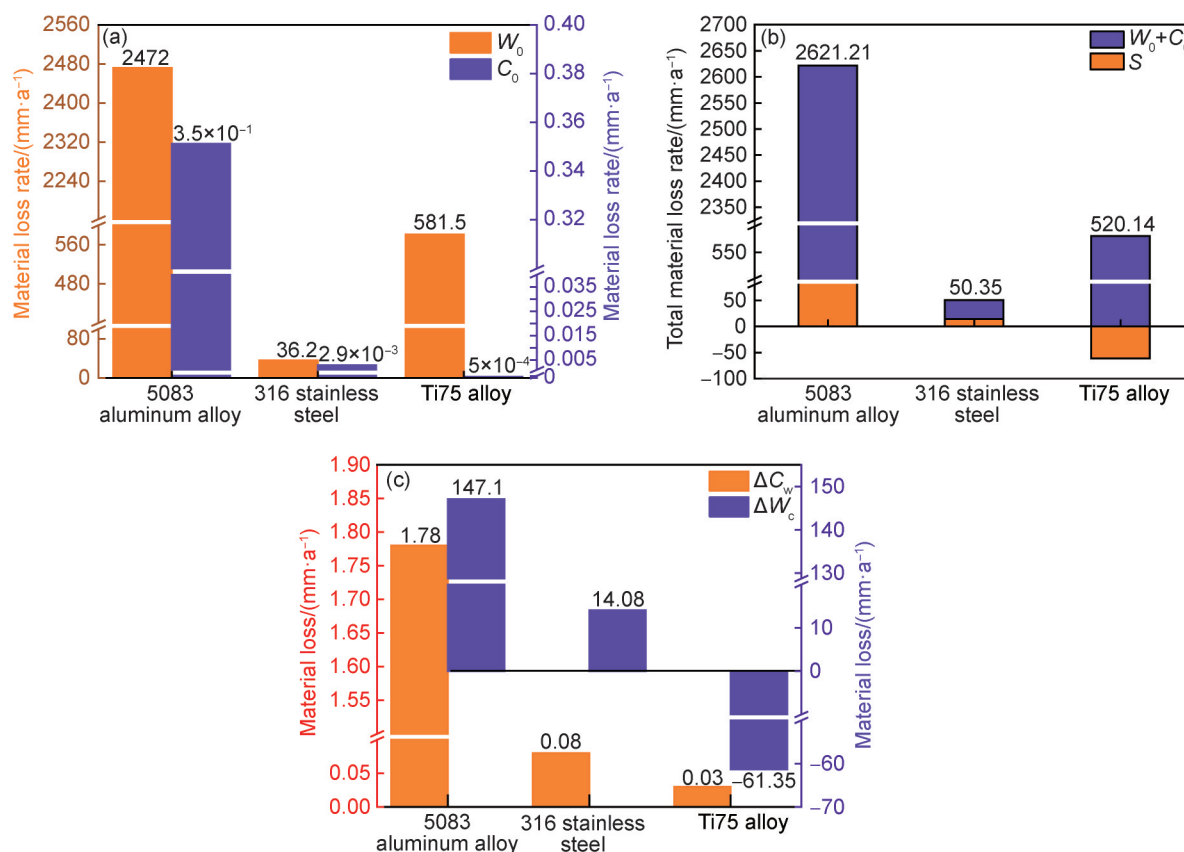


图 11 3 种试样在腐蚀摩擦条件下的协同作用量化分析

(a) 纯腐蚀与纯磨损对比; (b) 材料总损失率对比; (c) 腐蚀与磨损协同作用对比

Fig.11 Quantitative analysis of synergistic effect of three specimens under corrosion and friction conditions

(a) comparison of pure corrosion and pure wear; (b) comparison of total material loss rates; (c) comparison of synergistic effects of corrosion and wear

试样的硬度最低,耐磨性能最差,在发生纯摩擦时,试样更容易发生质量损失,符合 Archard 定律;而 Ti75 合金虽然硬度最高,但由于钛合金抗剪切强度和加工硬化能力较弱^[27],使得该合金的耐磨性能较差,从而使得其磨损率远高于 316 不锈钢。

图 11(b) 所示为 3 种试样纯腐蚀与纯磨损总量 ($C_0 + W_0$) 和协同作用关系 (S) 对比。其中,5083 铝合金和 316 不锈钢试样的 S 均为正值,而 Ti75 合金试样的 S 值为负值,表明在腐蚀摩擦过程中,腐蚀与磨损之间的相互作用促进了 5083 铝合金和 316 不锈钢试样的质量损失,起到了正协同作用;但在 Ti75 合金试样中恰恰相反,反而抑制了试样的质量损失,起到负协同作用。进一步将协同作用 S 分解后可以表示为:

$$S = \Delta W_c + \Delta C_w \quad (3)$$

式中: ΔW_c 表示腐蚀对磨损的促进作用; ΔC_w 表示磨损对腐蚀的促进作用。如图 11(c) 所示,3 种试样的 ΔW_c 值均远大于 ΔC_w ,表明腐蚀对磨损的作用在腐蚀磨损协同作用中导致材料质量损失起到主要的影响,5083 铝合金、316 不锈钢和 Ti75 的 ΔW_c 占各试样质量总损失分别为 5.6%、27.9% 和 -11.7%。在腐蚀摩擦条件

下,3 种试样的 ΔC_w 均是正值,表明磨损对腐蚀均起到促进作用,其原因是摩擦破坏了材料表面的钝化膜,暴露出了新鲜基体,使得海水溶液更容易与其接触,从而加速了材料的腐蚀。但在 ΔW_c 中,5083 铝合金和 316 不锈钢试样的 ΔW_c 值为正,是因为磨痕与周围形成电偶,且磨痕为“小阳极”,加速磨痕表面腐蚀。腐蚀后磨痕表面组织疏松,更易被摩擦去除,导致磨损量增加。而 Ti75 试样 ΔW_c 值为负值,表明在 Ti75 试样中,腐蚀缓和了磨损。分析其原因,如图 10(c) 所示,在腐蚀摩擦条件下,试样表面明显形成了大量磨屑和腐蚀产物(合称“磨蚀产物”),且如图 6 所示, Ti75 的摩擦因数不仅最小,而且在摩擦初期略有降低,表明这些磨蚀产物起到润滑作用,并减小了磨损增量。磨蚀产物润滑现象在其他材料和腐蚀体系中也有相关报道^[33-34]。另外, Ti75 试样活性较高,在 3.5% NaCl 水溶液中生成的钝化膜在摩擦作用下黏附在磨痕表面,如图 10(c) 所示,可避免摩擦头与抗剪切能力较弱的试样直接接触,减小磨损量。所以, Ti75 试样因腐蚀导致的磨损增量 (ΔW_c) 是负值。

4 结论

(1)在纯腐蚀条件下,Ti75合金、316不锈钢和5083铝合金腐蚀速率分别是0.48、29.45 $\mu\text{m/a}$ 和351.24 $\mu\text{m/a}$,其中Ti75合金在该溶液中具有优异的耐腐蚀和耐点蚀性能。

(2)腐蚀摩擦条件下,摩擦加速了3种试样的腐蚀,5083铝合金磨蚀率最高($2.25 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$),摩擦因数最大(0.65);316不锈钢具有最低磨蚀率($6.78 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)和较低的摩擦因数(0.45),是海水环境下耐腐蚀磨损材料的较好选择。

(3)纯磨损和因腐蚀导致的磨损增量是3种合金质量损失的主要因素,分别占总损失71%以上和5.6%~27.9%;且5083铝合金和316不锈钢腐蚀与磨损均发生了正协同作用,但Ti75发生了负协同,原因是磨蚀产物起到润滑作用(摩擦因数0.32),减小了磨损增量。

参考文献

- [1] 李淑钰,刘应瑞,郭鹏,等.海洋环境下物理气相沉积氮/碳基抗磨蚀涂层的研究进展[J].表面技术,2021,50(7):44-56.
Li S Y, Liu Y R, Guo P, et al. Research progress of nitrogen/carbon-based anti-tribocorrosion coatings by physical vapor deposition for marine applications[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 44-56.
- [2] ZELDERS H G. La corrosion superficielle dans le circuit de lavage des charbonnages des mines de l'état Néerlandais[J]. Metal Corrosion, 1949, 65(283): 25-76.
- [3] Wang Y X, Zhang J W, Zhou S G, et al. Improvement in the tribocorrosion performance of CrCN coating by multilayered design for marine protective application[J]. Applied Surface Science, 2020, 528: 147061.
- [4] XU J, LU H, CAI L X, et al. Surface protection technology for metallic materials in marine environments[J]. Materials, 2023, 16(20): 6822.
- [5] Jaume J, Marques M J F, Délia M L, et al. Surface modification of 5083 aluminum-magnesium induced by marine microorganisms[J]. Corrosion Science, 2022, 194: 109934.
- [6] She X W, Jiang X Q, Zhang R H, et al. Study on microstructure and fracture characteristics of 5083 aluminum alloy thick plate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 825: 153960.
- [7] Bai H Q, Zhong L S, Kang L, et al. A review on wear-resistant coating with high hardness and high toughness on the surface of titanium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 882: 160645.
- [8] Liu Z C, Kong D J. Effects of TiC mass fraction on microstructure, corrosive-wear and electrochemical properties of laser cladded CoCrFeNiMo high-entropy alloy coatings[J]. Tribology International, 2023, 186: 108640.
- [9] 耿真真,张钰柱,杜小将,等. S^{2-} 和 Cl^{-} 对316L奥氏体不锈钢的腐蚀钝化行为的协同作用[J].中国腐蚀与防护学报,2024,44(3): 797-806.
- [10] Geng Z Z, Zhang Y Z, Du X J, et al. Synergistic effect of S^{2-} and Cl^{-} on corrosion and passivation behavior of 316L austenitic stainless steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2024, 44(3): 797-806.
- [11] Wahid M A, Siddiquee A N, Khan Z A. Aluminum alloys in marine construction: characteristics, application, and problems from a fabrication viewpoint[J]. Marine Systems & Ocean Technology, 2020, 15(1): 70-80.
- [12] Li P Y, Zhang H, Tong T, et al. The rapidly solidified β -type Ti-Fe-Sn alloys with high specific strength and low elastic modulus[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 786: 986-994.
- [13] Lin L Y, Tian Y H, Yu W X, et al. Corrosion and hardness characteristics of Ti/TiN-modified Ti6Al4V alloy in marine environment[J]. Ceramics International, 2022, 48(23): 34848-34854.
- [14] Li Y, Zhou Z L, He Y Y. Tribocorrosion and surface protection technology of titanium alloys: a review[J]. Materials, 2024, 17(1): 65.
- [15] Wu Y M, Zhao W J, Wang L P. State of the art and current trends on the metal corrosion and protection strategies in deep sea[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 215: 192-213.
- [16] Wang L, Tieu A K, Lu S L, et al. Sliding wear behavior and electrochemical properties of binder jet additively manufactured 316SS/bronze composites in marine environment[J]. Tribology International, 2021, 156: 106810.
- [17] 曾群锋,许雅婷,林乃明.304不锈钢在人工海水环境中的腐蚀磨损行为研究[J].表面技术,2020,49(1):194-202.
Zeng Q F, Xu Y T, Lin N M. Tribocorrosion behaviors of 304 stainless steel in artificial seawater[J]. Surface Technology, 2020, 49(1): 194-202.
- [18] Bateni M R, Szpunar J A, Wang X, et al. Wear and corrosion wear of medium carbon steel and 304 stainless steel[J]. Wear, 2006, 260(1/2): 116-122.
- [19] Zhang S Z, Liu L Y, Bonzom R, et al. Electrochemical study on the fretting corrosion synergistic damage mechanism of 316L SS in different dissolved oxygen solution[J]. Wear, 2024, 538/539: 205211.
- [20] 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,2016,36(6):587-594.
Tao Y Q, Liu G, Li Y S, et al. Corrosion wear properties of 2024 Al-alloy in artificial seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(6): 587-594.
- [21] 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 X P, Wang Y Q, Zhang P, et al. Corrosion wear properties of 7055 aluminum alloy in 3.5%NaCl solution[J]. Tribology, 2020, 40(1): 73-81.
- [22] Ezuber H, El-Houd A, El-Shawesh F. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater[J]. Materials & Design, 2008, 29(4): 801-805.
- [23] 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 J, Yan F Y, Wang J Z. Corrosion wear properties of TC4 titanium alloy in artificial seawater[J]. Tribology, 2012, 32(1): 1-6.

- [23] Chen J, Zhang Q. Effect of electrochemical state on corrosion-wear behaviors of TC4 alloy in artificial seawater[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(4): 1011-1018.
- [24] Dong K H, Song Y W, Bian G X, et al. Tribocorrosion behavior of TC18 titanium alloy: a discussion about the interaction between galvanic corrosion and wear [J]. Tribology International, 2024, 192: 109292.
- [25] Wang J W, Diao W, Cheng B, et al. Excellent tribocorrosion resistance in artificial seawater of high entropy alloy FeCrNiCoAl coating prepared by HVOF [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1009: 176931.
- [26] Wu H, Wang Z Y, Wang M S, et al. Microstructure evolution, corrosion and corrosive wear properties of NbC-reinforced FeNiCoCr-based high entropy alloys coatings fabricated by laser cladding[J]. Engineering Failure Analysis, 2025, 171: 109352.
- [27] Molinari A, Straffelini G, Tesi B, et al. Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy[J]. Wear, 1997, 208(1/2): 105-112.
- [28] Cheng J, Li F, Zhu S Y, et al. Electrochemical corrosion and tribological evaluation of TiAl alloy for marine application[J]. Tribology International, 2017, 115: 483-492.
- [29] Sun Y, Rana V. Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5M NaCl solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(1/2): 138-147.
- [30] Bose S, Pathak L C, Singh R. Response of boride coating on the Ti-6Al-4V alloy to corrosion and fretting corrosion behavior in Ringer's solution for bio-implant application[J]. Applied Surface Science, 2018, 433: 1158-1174.
- [31] Wang J W, Wen W H, Cheng J, et al. Tribocorrosion behavior of high-entropy alloys FeCrNiCoM ($M = \text{Al, Mo}$) in artificial seawater[J]. Corrosion Science, 2023, 218: 111165.
- [32] ASTM G. Standard guide for determining synergism between wear and corrosion[J]. ASTM Int, 2009, 119: 1-7.
- [33] Mischler S, Spiegel A, Landolt D. The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems [J]. Wear, 1999, 225/226/227/228/229: 1078-1087.
- [34] Alkan S. Evaluation of pitting susceptibility and tribocorrosion behaviors of AISI 304 stainless steel in marine environments[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2023, 237(4): 808-823.
-
- 基金项目:**福建省自然科学基金资助项目(2023J01780);厦门市自然科学基金资助项目(3502Z202373034)
- 收稿日期:**2025-10-28; **录用日期:**2025-11-28
- 通讯作者:**王军伟(1986—),男,教授,博士,研究方向为苛刻环境下耐腐蚀耐磨损先进合金及其涂层材料,联系地址:福建省厦门市集美区集美大学轮机工程学院(361021),E-mail:jwwang@jmu.edu.cn
- (本文责编:齐书涵)