

冷热海水中的材料较量: 铜合金—聚氨酯摩擦副腐蚀磨损行为

A Materials Showdown in Hot and Cold Seawater: Corrosion–wear Behavior of Copper Alloy–polyurethane Tribopairs

供稿|任鹏伟¹, 李正一², 王建章¹ / REN Pengwei¹, LI Zhengyi², WANG Jianzhang¹

内容导读

面向海洋环境水润滑轴承的腐蚀磨损问题, 研究了海水温度对 ZCuSn10Zn2 铜合金/聚氨酯摩擦副腐蚀磨损行为的影响。结果表明, 随着海水温度的升高, 摩擦系数增加, ZCuSn10Zn2 铜合金与聚氨酯的磨损速率均增加。磨痕表面包含平行于摩擦方向的犁沟, 同时存在点蚀与聚氨酯转移现象; 温度升高使聚氨酯转移尺寸减小, 点蚀敏感性增强。在腐蚀磨损过程中, 随着温度升高, 磨损显著加速铜合金的腐蚀速率, 产生磨损加速腐蚀的效应; 同时, 磨痕表面的点蚀加速磨损, 产生腐蚀加速的磨损效应。因此, 腐蚀与磨损的交互作用随温度的增加逐渐增强, 同时聚合物界面转移减弱, 表明铜合金/聚氨酯配副在高温海水中的腐蚀磨损耦合损伤加剧。

海洋装备水润滑轴承是船舶推进系统、海洋平台输送设备、海底管线启闭装置的核心承载部件^[1], 长期浸没于海水介质中, 同时承受交变接触载荷、相对滑动摩擦与海水氯离子腐蚀的共同作用, 发生腐蚀磨损耦合损伤, 大幅缩短轴承服役寿命, 增加船舶运维成本与海上作业安全隐患^[2-3]。

传统金属轴承易发生海水点蚀、冲蚀, 单一高分子轴承承载能力不足, 铜合金搭配聚氨酯副凭借铜合金高承载、聚氨酯自润滑、减振降噪、耐海水冲刷等优势, 已广泛应用于中小型船舶尾轴水润滑轴承、海洋泵阀滑动副^[4]。然而, 全球海域海水温度差异显著: 极地近岸海域常年水温 4~10 °C, 温带近

海水温常年 20~28 °C, 热带海域夏季表层海水温度可达 30~35 °C; 同一海域四季海水温差同样可达 20 °C 以上。海水温度直接改变海水离子活性、溶解氧含量、金属钝化膜稳定性与高分子材料力学性能, 进而改变摩擦副腐蚀磨损交互行为^[5-6]。

现有研究多单独开展常温海水下铜合金磨蚀或聚氨酯摩擦性能测试^[7-9], 缺少宽温度梯度下铜合金/聚氨酯原位电化学与摩擦磨损耦合同步实验, 温度调控腐蚀–磨损协同损伤的内在机理尚不清晰, 无法为不同海域、不同季节水润滑轴承寿命预测提供完善数据支撑。因此开展多温度梯度海水环境下 ZCuSn10Zn2 铜合金/聚氨酯腐蚀磨损实验, 揭示温

作者单位: 1. 中国科学院兰州化学物理研究所润滑材料全国重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院力学研究所超常环境非线性力学全国重点实验室, 北京 100190

度对摩擦系数、磨损速率、电化学腐蚀行为、表面损伤形貌及协同效应的影响规律，对海洋水润滑轴承结构优化、耐蚀耐磨材料开发具有重要工程价值。

实验材料与方法

实验材料

实验材料为商用 ZCuSn10Zn2 铜合金，外径 54 mm，内径为 38 mm，高度为 13 mm 的环状试样，摩擦副为聚氨酯，为直径 4.8 mm，长度为 12.7 mm 的平面销试样。所用试样材料依次使用 180#、400#、800#、2500# 的砂纸打磨，最后用去离子水和无水乙醇冲洗试样，冷风吹干后置于干燥器中待测。

腐蚀磨损实验

实验所用介质为质量分数为 3.5% NaCl 溶液，用于模拟海水中的主要含氯腐蚀环境。采用比例-积分-微分控制（PID）技术结合换热器实现温度自动控制，分别将介质温度控制在 4、10、25 和 35 °C，温度控制精度为 ± 0.5 °C。摩擦磨损采用立式万能摩擦磨损实验机（MMW-1），载荷 100 N，转速 400 r/min，磨损时间 120 min，每组实验至少重复 3 次，结果以平均值 $\pm$ 标准差表示。按照式（1）计算材料磨损率：

$$W = \frac{M_0 - M_1}{\rho \cdot d \cdot L} \times 100\% \quad (1)$$

式中， W 为磨损率， M_0 为磨损前试样质量，

M_1 为磨损后试样质量， ρ 为材料密度， d 为滑动距离， L 为载荷。

原位电化学测试

采用原位电化学腐蚀测试系统开展不同温度含氯溶液环境下的电化学腐蚀实验。以 ZCuSn10Zn2 铜合金作为工作电极、Ag/AgCl 电极作为参比电极、铂片电极为辅助电极构建三电极系统。在不同温度条件下开展原位电化学腐蚀测试，包括开路电位和动电位极化曲线。相关电化学结果主要用于比较不同温度及滑动状态下的相对电化学响应。

磨损形貌观察

对腐蚀磨损后的铜合金/聚氨酯盘试样，使用场发射电子显微镜（蔡司 SUPRA55）观察不同温度海水环境中的磨损形貌与腐蚀形貌。

结果分析

温度对摩擦磨损的影响

图 1 为不同温度下摩擦副摩擦系数与腐蚀磨损速率变化曲线。由图 1(a) 腐蚀磨损速率可知，海水温度升高会同步加剧铜合金与聚氨酯的磨损，4 °C 时 2 种材料磨损率最低，35 °C 时磨损率达到峰值。聚氨酯的磨损率大于铜合金的磨损率，且随着温度的升高，二者的差距加大。由图 1(b) 摩擦系数变化规律可见，稳态摩擦系数随海水温度升高单调上升。

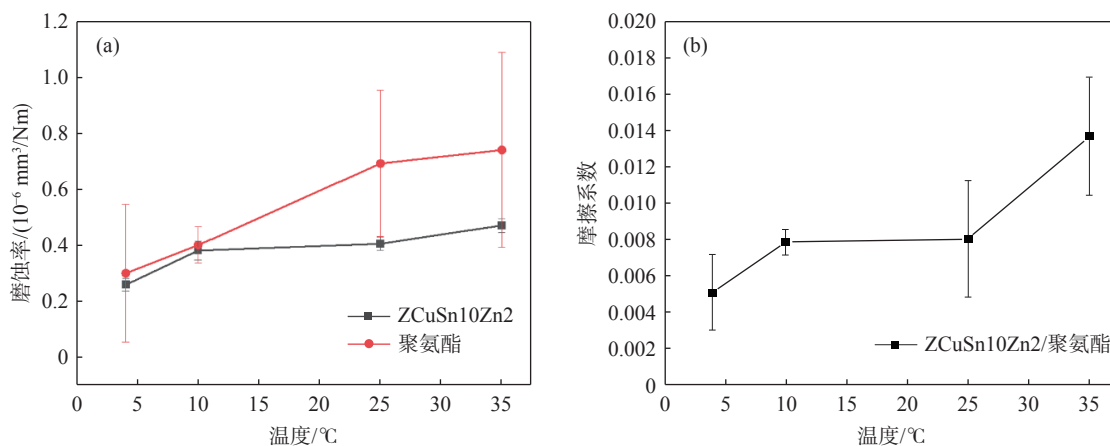


图 1 铜合金/聚氨酯在不同温度的腐蚀磨损: (a) 磨损速率; (b) 摩擦系数

温度对原位电化学腐蚀的影响

图 2 为铜合金在 4、10、25、35 °C 模拟海水环

境下腐蚀磨损全过程开路电位随时间演变曲线。同一温度条件下，滑动摩擦阶段开路电位显著低于静

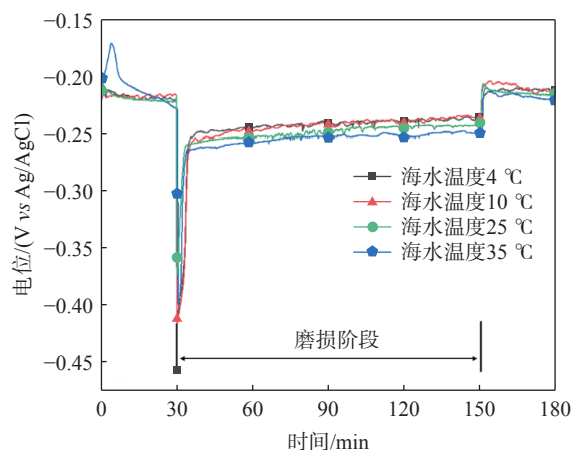


图2 ZCuSn10Zn2铜合金在不同温度海水环境磨损过程开路电位

态浸泡电位,说明摩擦磨损持续破坏铜合金表面保护性腐蚀产物膜,新鲜活性金属持续暴露,电极电位向负方向偏移。随海水温度提升,磨损阶段开路电位整体持续负移,说明高温环境下铜合金表面保

护性腐蚀产物膜稳定性下降,金属电化学腐蚀活性增强。低温条件下电位波动幅度较小,可能与溶解氧含量较高、表面膜更易形成和修复有关。

图3为不同温度静态浸泡、滑动摩擦状态下电位极化曲线对比(E 为电位)。可以看到,在所有温度下,滑动摩擦过程中极化曲线整体向电流密度(I)增大的方向移动。图4为通过塔菲尔外推法拟合得到的腐蚀电流密度统计结果,相同温度下,磨损条件下腐蚀电流密度高于静态浸泡,表明摩擦磨损会促进铜合金腐蚀过程,产生“磨损加速腐蚀”效应。

随海水温度由4 °C升高至35 °C,静态与滑动摩擦条件下腐蚀电流密度均单调递增。高温含氯介质中氯离子扩散和迁移活性增强,保护性腐蚀产物膜一旦发生局部破损,氯离子更易侵入基体并形成点蚀源;滑动摩擦持续切削、剥离新生表面膜,新鲜金属基体不断暴露于腐蚀介质,腐蚀反应进一步加速,腐蚀电流密度显著增大。

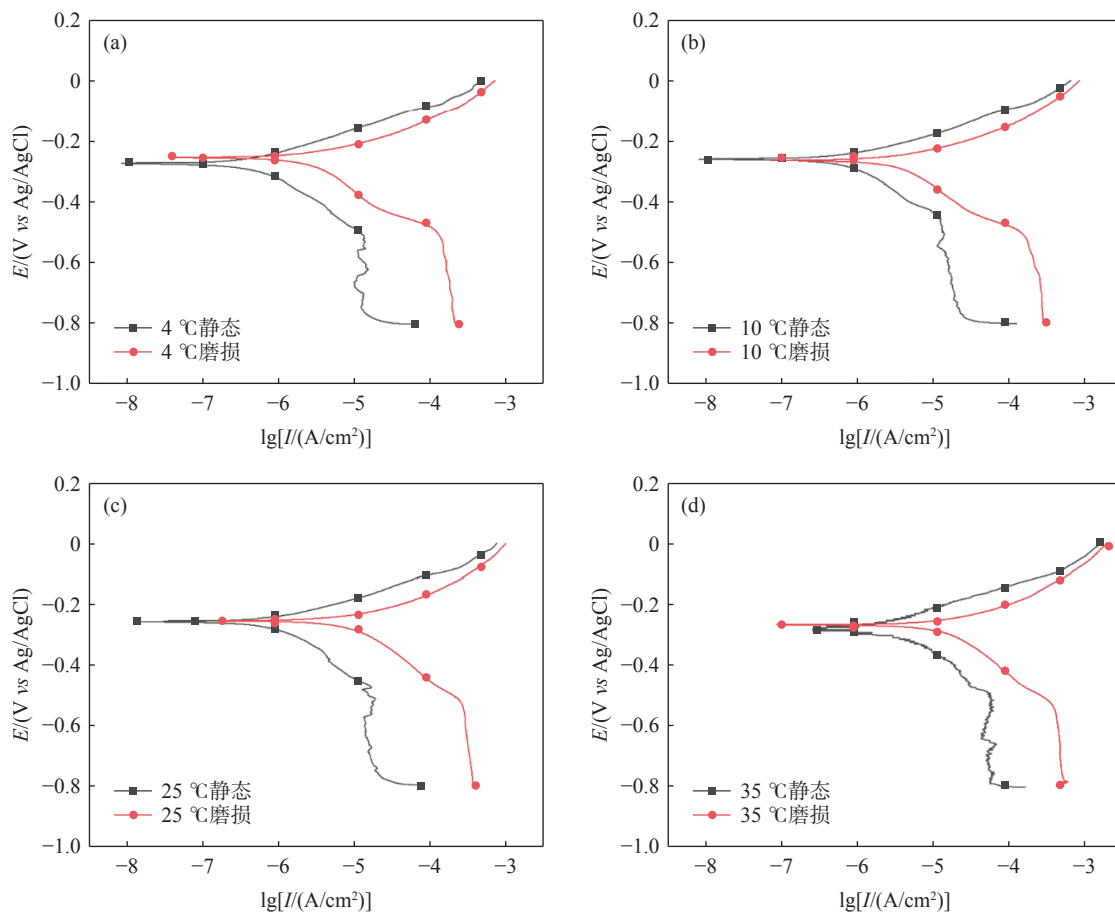


图3 ZCuSn10Zn2铜合金在不同温度海水环境静态与磨损过程电位极化曲线: (a) 4 °C; (b) 10 °C; (c) 25 °C; (d) 35 °C

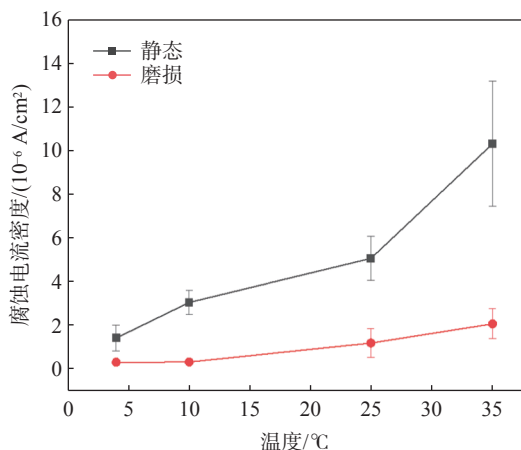


图4 ZCuSn10Zn2铜合金在不同温度海水环境静态与磨损过程腐蚀电流密度对比

需要指出的是，原位电化学测试得到的开路电位和极化曲线反映的是铜合金暴露电极表面的面积

平均响应，包含磨损区与非磨损区的耦合贡献，并不等同于磨痕局部区域的单独腐蚀响应。因此，本文主要结合电化学变化趋势和磨痕形貌，对温度调控下的腐蚀磨损耦合行为进行综合判断。

温度对腐蚀磨损机制的影响

图5是铜合金/聚氨酯摩擦副在不同温度海水环境腐蚀磨损后的磨痕形貌。可以看到，在4℃低温条件下，铜合金磨痕犁沟较浅、数量较少，局部区域存在较连续的聚氨酯转移层，表面仅存在零星微小点蚀，整体损伤程度较轻；在10、25℃温度条件下，聚合物转移层逐步破碎，磨痕表面出现零散小型点蚀坑；在35℃高温条件下，聚合物转移层连续性进一步下降，铜合金基体暴露区域明显增加，点蚀坑数量和尺寸增加，表面耦合损伤进一步加重。

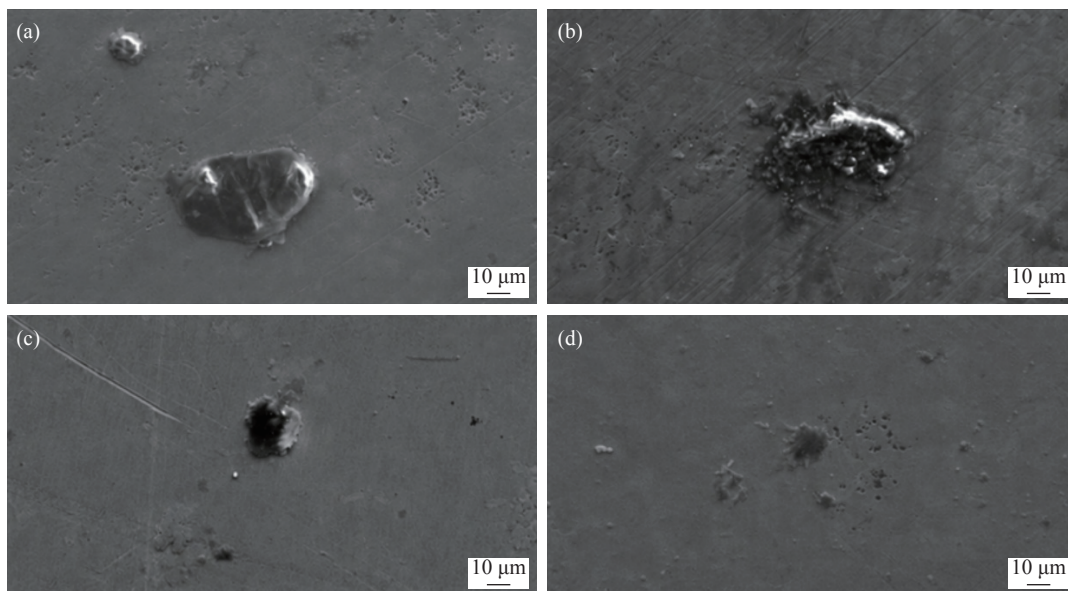


图5 ZCuSn10Zn2铜合金在不同温度海水环境磨损后的磨痕形貌: (a) 4℃, (b) 10℃, (c) 25℃, (d) 35℃

进一步，图6的扫描电子显微镜点蚀形貌显示，低温环境下点蚀孔径小、深度浅，点蚀内部无明显切削痕迹；随海水温度升高，点蚀孔径、深度整体增大，部分点蚀坑内壁可见摩擦犁削纹路。该现象表明：高温含氯介质更易诱发点蚀形核；点蚀生成后，腐蚀产物与坑边缘高硬度区域可能作为磨粒，在对偶滑动作用下持续切削、扩宽腐蚀凹坑，从而形成“腐蚀加速磨损”的趋势。

低温（4、10℃）条件下，聚氨酯材料硬度、弹

性模量相对较高，滑动过程中易在铜合金表面形成较连续的聚氨酯转移层^[10]。该转移层可隔绝金属基体与含氯腐蚀介质，同时降低界面直接剪切作用，使摩擦阻力与材料磨损维持在较低水平。随着温度升高，聚氨酯弹性体发生热软化，抗剪切能力下降，滑动过程中转移层更易破碎、剥落，界面金属—高分子直接接触面积增大，摩擦系数随之上升。同时，高温含氯介质中离子活性增强，界面微点蚀及腐蚀产物颗粒可能进一步加剧犁削磨损，使材料体

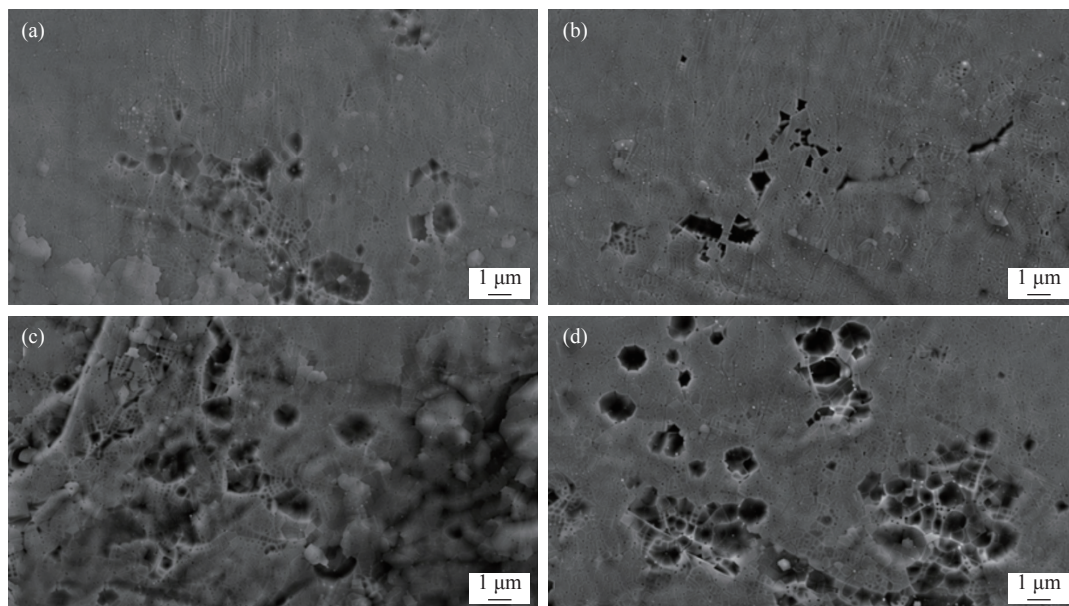


图6 ZCuSn10Zn2 铜合金在不同温度海水环境磨损后的点蚀形貌: (a) 4 °C, (b) 10 °C, (c) 25 °C, (d) 35 °C

积磨损率增大。

扫描电子显微镜磨痕形貌可观察到平行于滑动方向的塑性犁沟、局部点蚀凹坑以及聚氨酯转移斑块。低温环境下转移层较为连续, 基体裸露区域较少; 温度升高后聚合物转移斑块尺寸不断缩小、分布零散, 铜合金基体暴露区域增加, 为含氯介质诱发点蚀提供更多反应位点。

ZCuSn10Zn2 铜合金/聚氨酯摩擦副在含氯介质环境下表现出腐蚀磨损相互促进特征, 但由于本文尚未对纯腐蚀、纯机械磨损与腐蚀磨损总损失进行分离计算, 协同作用主要基于电化学响应和磨痕形貌进行定性分析。一方面, 滑动剪切力持续破坏铜合金表面保护性腐蚀产物膜, 高活性新鲜金属直接与含氯介质接触; 温度升高提升离子扩散活性, 同时降低溶解氧含量, 表面膜破损后难以快速修复, 金属腐蚀速率提升, 可能产生磨损加速腐蚀效应^[11]。另一方面, 温度升高促进铜合金表面点蚀持续形核长大, 点蚀凸起与腐蚀产物增大界面表面粗糙度并诱发磨粒磨损; 点蚀还会削弱金属局部承载能力, 使基体更容易被聚氨酯对偶切削、剥落, 进一步提升材料磨损速率, 表现出腐蚀加速磨损特征^[12]。

低温海水环境下, 保护性腐蚀产物膜稳定性相对较高、聚氨酯转移层较为连续, 腐蚀与磨损之间的相互促进作用受到抑制; 高温海水环境下点蚀敏

感性增强、聚合物转移层破碎脱落, 腐蚀与磨损相互促进, 耦合损伤程度进一步加剧。

结束语

(1) 海水温度升高显著提升 ZCuSn10Zn2 铜合金/聚氨酯摩擦副摩擦系数, 同时增大铜合金与聚氨酯 2 种材料的体积磨损率; 磨痕表面存在平行滑动方向犁沟、聚氨酯转移层与点蚀坑, 温度越高聚合物转移层完整性越差, 铜合金基体点蚀敏感性越高。

(2) 滑动摩擦会造成铜合金开路电位负移、腐蚀电流密度上升, 表明存在磨损促进腐蚀的趋势; 随海水温度提升, 静态、磨损条件下腐蚀电流密度同步增大, 金属耐电化学腐蚀性能下降。

(3) ZCuSn10Zn2 铜合金/聚氨酯配副腐蚀磨损表现出磨损-腐蚀相互促进特征, 海水温度越高, 耦合损伤效应越强; 35 °C 高温含氯介质工况下摩擦副耦合损伤最明显, 轴承服役失效风险高于低温海域。

(4) 低温海域 (4~10 °C) 下, 该铜合金/聚氨酯配副具备更优异的耐蚀耐磨综合性能; 高温海水环境下, 可通过铜合金表面耐蚀耐磨改性、耐高温聚氨酯材料替换、降低滑动线速度等方式, 削弱腐蚀磨损耦合损伤。

参考文献

- [1] 严新平, 梁兴鑫, 刘正林, 等. 船舶水润滑尾轴承服役性能研究及其进展. 中国造船, 2017, 58(3): 221
- [2] Hother-Lushington S. Water lubricated bearings. *Tribol Int*, 1976, 9(6): 257
- [3] Kumar P, Yadav J, Kunwer R. Advancements and challenges in water-lubricated bearings for marine applications: a comprehensive review. *Tribol Online*, 2025, 20(1): 1
- [4] 李颂华, 隋阳宏, 孙健, 等. 干摩擦工况下 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PTFE}$ 配副材料摩擦磨损特性与转移膜形成分析. 润滑与密封, 2022, 47(1): 53
- [5] Lopez-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. *Tribol Int*, 2018, 121: 341.
- [6] Zhu Y H, Wang J Z, Liu H, et al. The tribocorrosion behavior of Monel 400 alloy in seawater at different temperatures. *Tribol Int*, 2023, 189: Art No. 108975
- [7] Guo Y B, Tan H, Wang D G, et al. The effect of sea-water on the tribological properties of polyurethanes. *Ind Lubr Tribol*, 2019, 71(7): 924
- [8] Liu Y, Gao G Y, Jiang D. Experimental research of abnormal wear for water-lubricated polymer bearings under low speed, heavy pressure, and high water temperature. *Polymers*, 2023, 15(5): 1227
- [9] Cui G J, Bi Q L, Zhu S Y, et al. Tribological behavior of Cu-6Sn-6Zn-3Pb under sea water, distilled water and dry-sliding conditions. *Tribol Int*, 2012, 55: 126
- [10] Ashrafizadeh H, Mertiny P, McDonald A. Evaluation of the effect of temperature on mechanical properties and wear resistance of polyurethane elastomers. *Wear*, 2016, 368/369: 26
- [11] Mischler S, Debaud S, Landolt D. Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(3): 750
- [12] Sun Y, Rana V. Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5 M NaCl solution. *Mater Chem Phys*, 2011, 129(1/2): 138

作者简介: 任鹏伟 (1988—), 男, 山西汾西人, 副研究员。2022年毕业于北京科技大学材料科学与工程专业, 主要研究方向: 金属腐蚀磨损。通信地址: 甘肃省兰州市天水中路18号; E-mail: renpengwei@licp.cas.cn。