

TC4合金在人工海水和人工酸雨中的腐蚀磨损交互作用研究

董龙龙¹, 俞树荣¹, 李淑欣², 宋伟¹

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 宁波大学 机械工程与力学学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:以 GCr15/TC4 为摩擦副, 蒸馏水、人工海水和人工酸雨为腐蚀润滑介质, 使用 TRB³ 销-盘式摩擦磨损试验机研究不同水基介质对 TC4 合金磨蚀机制及腐蚀磨损交互作用的影响。结果表明: 不同水基介质中 TC4 合金的磨蚀机制不同, 海水中疲劳剥层最严重, 蒸馏水中粘着磨蚀最明显, 酸雨中磨粒磨蚀最显著, 且海水和酸雨中的摩擦系数略低于蒸馏水。酸雨中磨痕的长度、宽度、深度均大于海水和蒸馏水; TC4 合金磨蚀体积表现为酸雨>海水>蒸馏水, 随循环次数增加呈线性增长。3种介质中 TC4 合金腐蚀磨损交互作用比率表现为酸雨>海水>蒸馏水趋势, 蒸馏水中 TC4 材料流失由机械因素主导, 海水和酸雨中则由腐蚀交互作用与机械因素主导; 随着载荷增加蒸馏水中的腐蚀交互作用比率降低, 机械因素对磨蚀的影响逐渐显著。

关键词: TC4 合金; 腐蚀磨损; 疲劳损伤; 交互作用; 氧化

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)06-2075-10

TC4合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀性优异等特性被广泛用于石油化工、航空航天、海洋工程等众多领域, 有“海洋金属”、“战略金属”等美誉^[1-2]。TC4合金硬度较低、耐磨性较差, 在涉及腐蚀性液体(酸雨、海水等)装备服役过程中, 振动/交变载荷、环境介质等多因素耦合交互协同下, 结构件接触面处于复杂多变的状态极易发生腐蚀磨蚀(磨蚀)^[3], 造成构件局部磨蚀、断裂失效、服役寿命严重缩短^[4]。磨蚀过程中的产物大多对环境和人员有害, 因此对生产和经济的绿色发展提出严峻挑战。

Luo^[5]对比研究了钛合金在3种溶液(去离子水、生理盐水和牛血清)和干摩擦下的磨蚀机理, 发现3种溶液中钛合金均为粘着磨蚀, 干摩擦时为磨粒磨蚀和氧化磨蚀。Chen^[6]指出 TC4 在模拟海水中的腐蚀电流密度比静态腐蚀时高, 腐蚀电位升高导致 TC4 磨蚀量增加, 机械磨蚀量降低, 磨蚀与腐蚀间有明显的协同性。Anandan^[7]对 TC4 合金分别采用氮化及氮化退火处理以研究其在 Hank's 溶液中的磨蚀行为, 指出氮化可以提高 TC4 合金的耐磨蚀性, 而退火 TC4 合金表面形成氧化物层以及重新分配氮化物导致 TC4 合金的耐磨蚀性显著提高。郑超^[8]研究了 TC4 合金在 3.5%NaCl 溶液中的微动

腐蚀行为, 发现 TC4 在 3.5%NaCl 溶液中的磨蚀量大于纯水, 腐蚀和磨蚀表现为“正”交互作用; 3.5%NaCl 溶液中的磨蚀机制为磨粒磨蚀和腐蚀磨蚀, 纯水中为粘着磨蚀和剥层。Ferreira^[9]利用往复滑动摩擦电化学装置研究钛合金在 Ringer 溶液中的阴极区和阳极区的磨蚀行为, 认为该合金在最大法向载荷、最高滑移速度时, 阳极电位下的磨蚀体积大于阴极电位下的, 且获得最大的腐蚀磨蚀协同系数。王林青^[10]采用自制摩擦腐蚀装置研究了模拟海水中的 TC4 合金在处于不同电化学状态时的腐蚀磨蚀交互作用行为, 指出外加电位增加会加剧腐蚀磨蚀交互作用, 加速材料流失比重; 磨蚀机制转变过程为: 磨粒磨蚀-磨粒磨蚀和疲劳磨蚀-磨粒磨蚀和摩擦诱导的腐蚀磨蚀。蒋璐瑶^[11]以搅拌摩擦加工方式获得不同组织的 TC4 合金并研究其在模拟海水中的磨蚀性能, 发现等轴细晶 TC4 合金磨蚀率和摩擦系数最低, 耐磨蚀性最优异。Feyzi^[12]研制了一种新的定制摩擦测试仪, 并在其上进行 ZrO₂ 球/TC4 合金盘在 PBS 缓冲液中开展腐蚀磨蚀试验, 表明在阳极区域的材料流失由化学因素主导, 电势增加使化学因素占比显著增加; 阴极区域氢脆改变接触界面的磨蚀机制, TC4 材料的流失由化学因素和机械因素共同主导。综上所述, 不

收稿日期: 2022-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(52075271); 甘肃省自然科学基金(22JR5RA258)

作者简介: 董龙龙, 男, 1992年生, 博士, 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973728, E-mail: dongll92@163.com

同服役环境和工况造成 TC4 合金腐蚀磨损行为复杂, 但针对 TC4 合金磨蚀机制及交互作用研究尚未定论, 亟待进一步深入探索。

选取 GCr15/TC4 摩擦副, 探究 GCr15/TC4 在人工海水、人工酸雨和蒸馏水中的磨蚀特性及交互行为; 以磨痕形貌、摩擦系数、磨损体积、磨损轮廓为重点研究对象, 计算和分析摩擦耗散能系数及腐蚀磨损交互作用比率, 阐明不同水基介质对 TC4 合金腐蚀磨损机制的影响, 以期在 TC4 合金在多领域更广泛适用、提高 TC4 合金在恶劣环境下的服役寿命提供理论依据。

1 实验

试验分别选取 $\Phi 6$ mm GCr15 球和 $\Phi 26$ mm \times 8 mm TC4 合金圆柱体作为上下试样, 试验前对下试样进行磨抛-清洗-吹干, 对上试样进行清洗、吹干, 保证接触界面光洁平整。腐蚀润滑介质分别选取蒸馏水、人工海水和人工酸雨(分别用 W、S、A 表示), 其成分见表 1。

腐蚀磨损试验采用奥地利 Anton Paar TRB 销-盘式摩擦磨损试验机, 由动力系统、控制调节系统、试验机主体及材料安装模块构成, 其工作原理示意图如图 1。试验前将下试样安装于自制腐蚀模具中, 保证上下试样接触面在试验过程中完全浸入溶液。按照 JBT 7901-1999^[14]分别在 3 种介质下进行浸泡试验并计算腐蚀量与腐蚀速率。

表 1 人工海水与人工酸雨成分

Table 1 Components of artificial seawater and acid rain^[13] ($\omega/\%$)

Material	Seawater	Acid rain
NaCl	2.453	-
MgCl ₂	0.520	-
Na ₂ SO ₄	0.409	-
Other	0.291	-
HNO ₃	-	0.200
H ₂ SO ₄	-	3.000

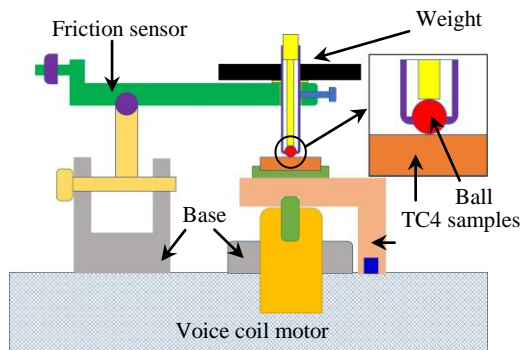


图 1 摩擦磨损试验机示意图

Fig.1 Schematic diagram of Anton Paar TRB³friction wear tester

采用自带 EDS 能谱仪的 QUANTA FEG 450 场发射扫描电子显微镜和 OLYMPUS OLS5000 3D 激光显微镜观测磨痕的表面形貌及元素分布、3D 磨痕形貌、磨损轮廓和磨损体积。摩擦系数由摩擦磨损试验机自动采集。

根据经典 Hertz 接触理论可以得出三维球平面接触的最大赫兹接触压力为:

$$P_3 = \sqrt[3]{\frac{6F_3 E^2}{\pi^3 R^2}} \tag{1}$$

$$r_3 = \sqrt[3]{\frac{3RF_3}{4E}} \tag{2}$$

$$E = \left[\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right]^{-1} \tag{3}$$

$$R = \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right]^{-1} \tag{4}$$

式中, F_3 为上试样载荷, N; P_3 为三维最大接触载荷, MPa; E 为等效弹性模量, E_1 、 E_2 的分别为上下接触体的弹性模量, MPa; ν_1 、 ν_2 为泊松比; R 为等效半径, R_1 、 R_2 分别为上下试样的半径, mm; r_3 为接触半径, mm。下试样为平面时 $R_2=\infty$, $R=R_1$ 。

表 2 为 GCr15 球和 TC4 合金的力学性能参数。结合表 2 和公式 (1) ~ (4) 可得 GCr15/TC4 接触时的弹塑性临界载荷为 4.5 N, 由此选取试验载荷为 2、4 和 10 N, 试验参数列于表 3, 磨蚀试验的每种工况及浸泡试验均重复 3 次。

摩擦耗散能模型在 Archard 模型基础上引入摩擦系数、位移幅值等参数揭示摩擦磨损进程; 该模型不受大位移、变摩擦系数的影响, 因此选择摩擦耗散能模型解释摩擦磨损行为。

基于摩擦耗散能理论计算累积摩擦耗散能 ΔE_d ^[15-17]:

$$\Delta E_d = 4\mu F \delta^* \Delta N \tag{5}$$

根据累积摩擦耗散能 ΔE_d 与磨损体积 V 的线性关^[18]得:

$$\Delta V = \alpha_e \Delta E_d \tag{6}$$

由此可得磨损耗散能系数 α_e :

表 2 材料力学性能

Table 2 Mechanical properties of materials			
Material	Elastic modulus, E /MPa	Poisson's ratio, ν	Yield strength/MPa
GCr15	120	0.34	1700
TC4	208	0.30	880

表 3 腐蚀磨损试验参数

Table 3 Parameters of corrosion and wear experiment			
Load/N	Cycle	δ /mm	$T/^\circ\text{C}$
2, 4, 10	5000, 10000, 15000	1.5	25-30

$$\alpha_c = \frac{\Delta V}{4\delta^* F \mu} \quad (7)$$

式中, δ^* 为实际位移, mm; μ 为摩擦系数; F 为等效载荷, N; ΔN 为循环周次; ΔV 为磨损体积变化, mm^3 ; ΔE_d 为累积耗散能, J; α_c 为摩擦耗散能系数, $\text{mm}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ 。

采用腐蚀率和腐蚀磨损交互作用比率综合评价 TC4 合金的耐腐蚀性能。TC4 合金的腐蚀率 λ 为:

$$\lambda = \frac{M_c}{A \rho t} \quad (8)$$

3 种介质均为水基介质, 需考虑润滑作用的影响, 故采用以下数学模型^[19-20]:

$$M = M_w + M_c + \Delta M - \Delta M_1 \quad (9)$$

$$\Delta M_1 = M_w - M_D \quad (10)$$

可得腐蚀磨损交互作用比率 γ 为:

$$\gamma = \frac{\Delta M}{M} \quad (11)$$

式中, A 为试样表面积, mm^2 ; t 为浸泡时间, s; ρ 为密度, g/mm^3 ; λ 为腐蚀速率, g/mm^3 ; M 为腐蚀总量, 即磨损体积, μm^3 ; M_c 为纯腐蚀量, 由静态浸泡腐蚀试验获得, μm^3 ; M_w 为单纯磨损量, 采用干摩擦下的磨损体积, μm^3 ; ΔM 为腐蚀磨损的交互量, μm^3 ; ΔM_1 为介质的润滑作用对腐蚀磨损的作用, μm^3 , M_D 为蒸馏水中的磨损体积, μm^3 ; γ 为 3 种介质下的腐蚀磨损交互比率。

2 结果与分析

2.1 磨痕形貌分析

图 2 为不同载荷和介质下 TC4 合金的磨痕形貌。由图 2 可知, 不同腐蚀介质下磨痕均呈现平行于运动方向

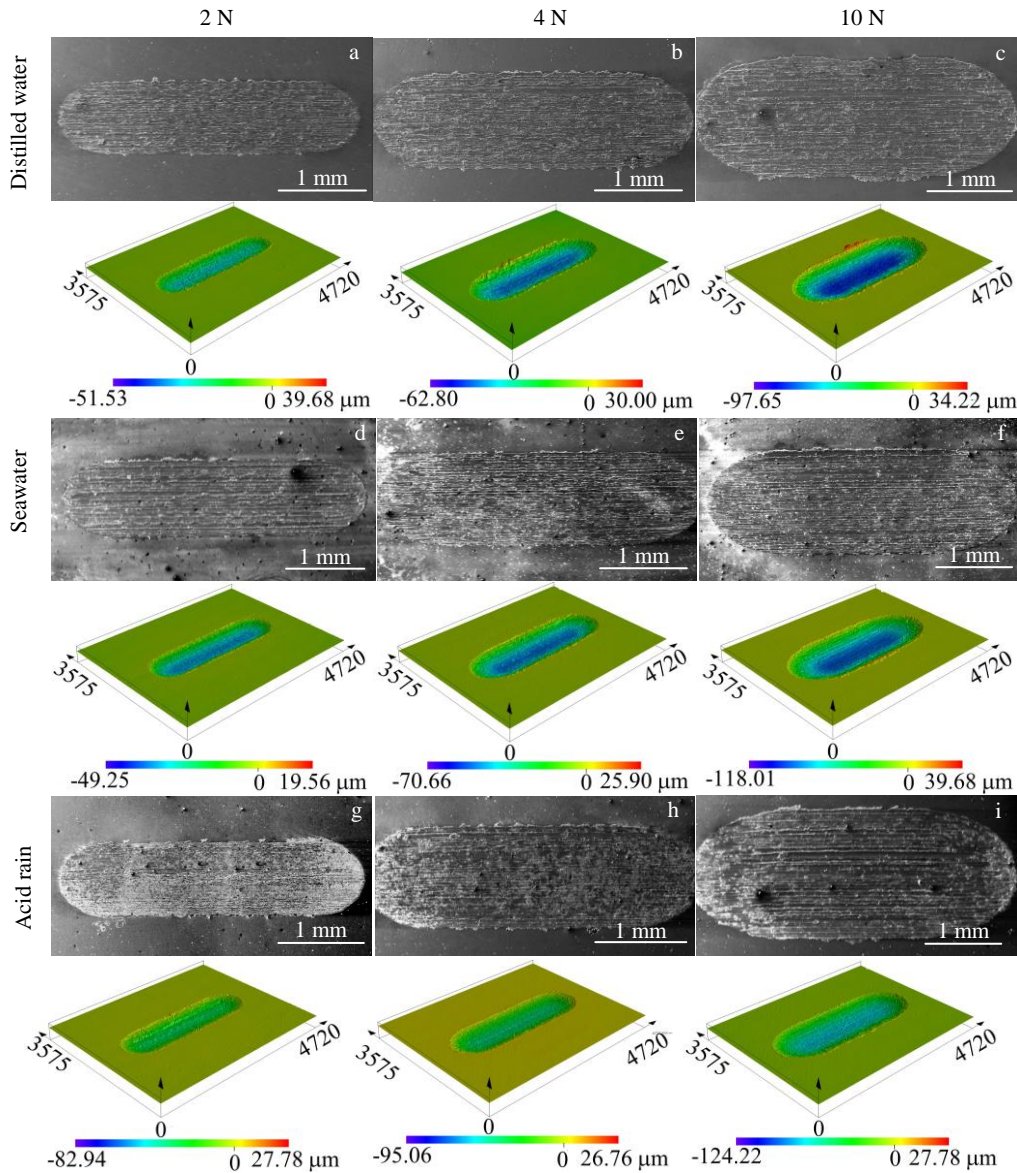


图 2 不同载荷和介质下 TC4 合金的磨痕形貌

Fig.2 Wear morphologies of TC4 alloy under different loads and media

(长轴) 大于垂直于运动方向 (短轴) 的椭圆形。蒸馏水中的磨痕形貌较均匀、光洁平整, 磨损较轻微; 人工海水和酸雨中磨痕表面较粗糙, 周边出现腐蚀坑及凸起, 损伤严重, 经丙酮和乙醇反复超声清洗后磨痕表面和周围仍散落、附着有大量星点状颗粒物。随着载荷增加磨痕形貌从瘦长型向圆润型转变, 损伤程度逐渐加重。由 3D 形貌图可知纵深方向磨蚀严重程度: 人工酸雨 > 人工海水 > 蒸馏水, 在磨痕底部呈现规则的犁沟条状形貌。犁沟中凸起和凹陷部分在腐蚀液中构成微腐蚀电池会形成多个腐蚀通道, 在活性阴离子作用下接触界面生成疏松多孔的腐蚀产物, 经 GCr15 表面微凸体压入后被剪切、犁削, 使得 TC4 合金在磨损过程中的材料损失更严重。

图 3 为 TC4 合金磨痕边缘形貌。从图 3 可知, 3 种腐蚀介质中磨痕的长轴边缘局部位置存在大小、深度不一的不连续犁沟及散落的颗粒物。蒸馏水中犁沟形貌浅且均匀, 低载荷时形成平整的犁沟, 宽度随着载荷的增大而变宽, 局部区域夹杂由剥落、错落、嵌套重叠形成凹坑。其余 2 种介质中磨痕边缘存在隆起现象。随着载荷的增加人工海水和酸雨中犁沟的深度和宽度均比蒸馏水中的更深更宽, 磨屑被 GCr15 球往复运动推到边缘且在载荷作用下形成第 3 体层, 其上散落有块状或颗粒状

的磨屑, 边缘处存在亮白色边界, 说明磨蚀过程中的磨屑在迁移和碾压过程中发生塑性变形^[4]。随着载荷的增加和溶液中活性离子的影响, 磨蚀过程产生更多的磨屑颗粒, 磨屑颗粒和腐蚀产物被 GCr15 球反复碾压、迁移、压实形成第 3 体层。残留的磨屑颗粒以不同的形态散落或附着其上。GCr15 球表面微凸体压入第 3 体层, 使得第 3 体层被反复犁皱、切削, 表面形成划痕, 形成三体磨损。在磨痕部分区域存在鱼鳞状形貌以及大量细小微裂纹, 是疲劳损伤的典型特征, 表明该区域材料即将剥落。当载荷为 2 N 时根据 Hertz 接触模型可知接触界面为弹性区, 但由于接触界面已出现损伤且损伤会逐渐严重, 导致在磨痕内也出现塑性变形。随着载荷、循环次数的增加磨痕内的塑性变形明显增加。

图 4 为 TC4 合金磨痕中心形貌。观察图 4 发现蒸馏水中磨痕形貌呈现釉化特质, 说明粘着磨损特征愈发明显, 磨痕表面的犁沟 (白色塑性变形条) 逐渐增多。人工海水磨痕表面附着有边缘呈现亮白色而中心黑色的圆球状磨屑颗粒, 尺寸较均匀, 当载荷为 10 N 时这种颗粒物减少并出现少量凹坑。酸雨中磨痕表面散落有亮白色的磨屑颗粒, 尺寸不均匀, 呈团簇状聚集, 边缘出现絮状堆积。

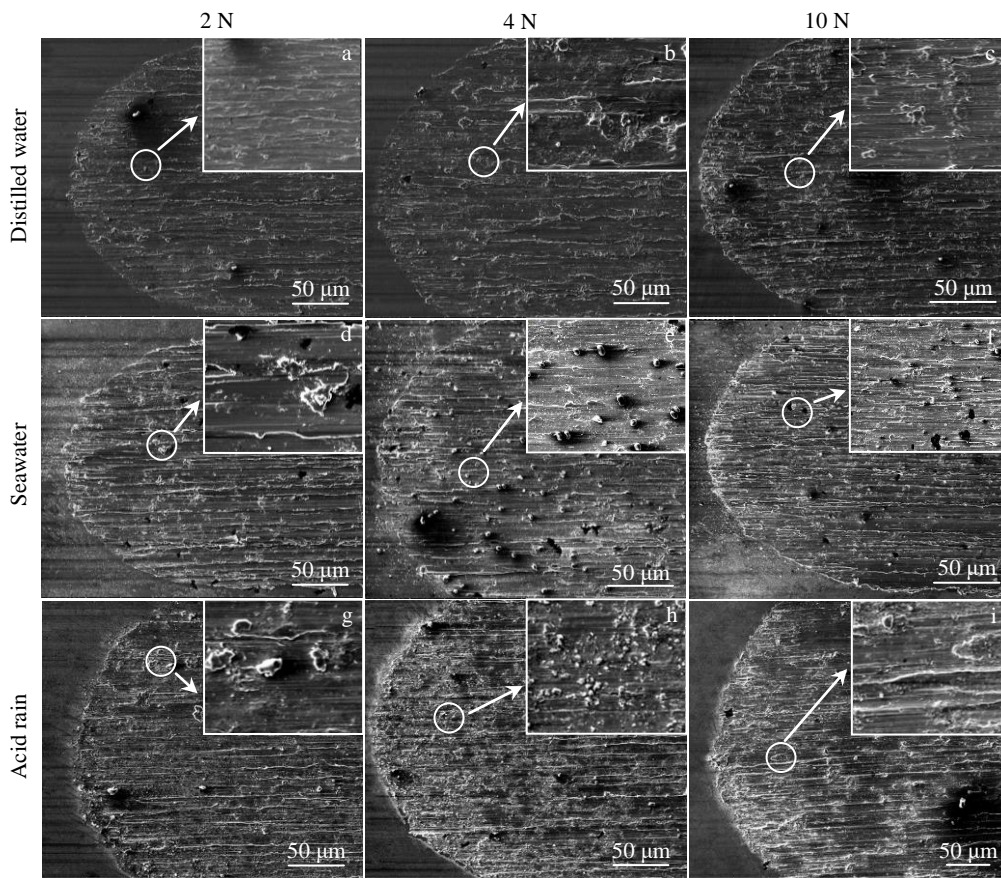


图 3 TC4 合金磨痕边缘形貌

Fig.3 Wear morphologies of edges of TC4 alloy under different loads and media

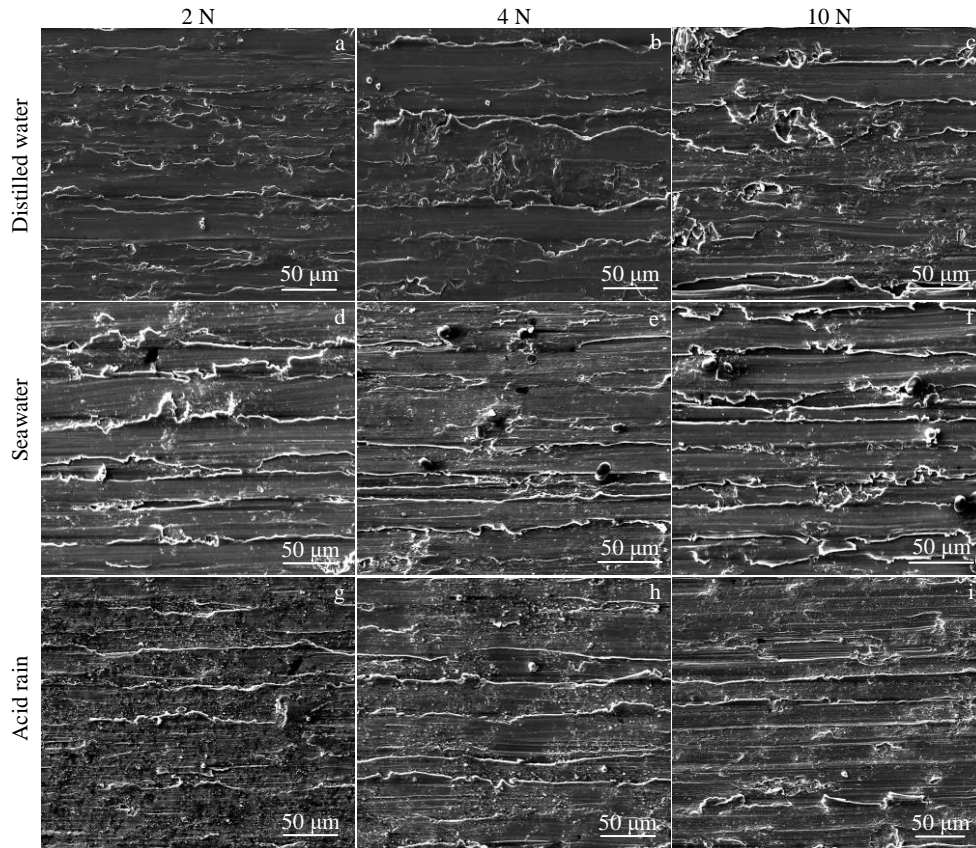


图 4 TC4 合金磨痕中心形貌

Fig.4 Wear morphologies of the center of TC4 alloy under different loads and media

在蒸馏水中, 载荷为 2 N 时 TC4 合金表现出明显的断续疲劳剥落和粘着磨损, 疲劳剥落边缘呈现亮白色, 表明发生塑性变形, 但磨痕内损伤均匀且塑性变形程度较低; 载荷为 4 N 时磨痕局部区域可见与相对运动方向一致整齐的较浅犁沟; 载荷为 10 N 时在材料疲劳剥落位置发现波浪形犁沟。蒸馏水中 TC4 合金磨损机制为疲劳粘着磨损和剥层伴随轻微犁削。由此可见, 载荷增加时磨痕局部产生凹坑和微裂纹, 疲劳剥层连续性增加, 犁削程度加重, 磨蚀区域逐渐扩展。

相较于蒸馏水, 人工海水中疲劳剥层更为严重, 表现出层错堆叠特性。载荷为 2 N 时磨痕中心局部区域可见聚集的白色颗粒物和轻微犁沟痕迹, 呈现出粘着磨损、磨粒磨损和疲劳剥层; 载荷增加时磨痕表面偶见零星状附着大磨屑颗粒, 局部区域在摩擦诱导腐蚀和重复剥落作用下出现小而浅的微孔及剥落坑。在周期性反复磨损、碾压作用下磨痕局部凸起区域产生塑性变形。腐蚀液中接触界面存在缺陷区域的腐蚀活性高于其他区域, 在磨损腐蚀正交互作用下腐蚀与材料流失速度同时加剧, 导致磨痕的局部位置形成腐蚀微孔^[10]。人工海水中 TC4 合金的磨损机制由粘着磨损、磨粒磨损和疲劳剥层向粘着磨损和疲劳剥层转变。

人工酸雨中载荷为 2 N 时 TC4 合金的磨损机制主要为粘着磨损和磨粒磨损, 伴随轻微疲劳剥层; 载荷为 4 N 时 TC4 合金的磨损机制为磨粒磨损和疲劳剥层; 载荷为 10 N 时 TC4 合金的磨损机制为磨粒磨损、粘着磨损和疲劳剥层, 伴随轻微犁削效应。随着载荷的增加磨损面的疲劳剥层逐渐严重, 出现连续磨损坑, 磨损坑边缘有细小裂纹预示这部分材料即将脱落。磨损坑中填充有颗粒状物质, 表面散落的颗粒物明显增加。

综上, 3 种腐蚀介质下 TC4 合金的磨损机制为粘着磨损、疲劳剥层和犁削, 人工酸雨中伴随磨粒磨损。不同水基介质中磨损机制的表现明显不同, 人工海水中疲劳剥层最为严重, 蒸馏水中粘着磨损最为明显, 人工酸雨中磨粒磨损最为显著。

2.2 磨损轮廓分析

图 5 为 TC4 合金的磨痕的磨损轮廓、长度、宽度及深度随载荷和循环次数的变化。从图 5a 可以看出, 随着载荷增加 TC4 合金的磨损轮廓为 U 型, 且随着载荷的增加 U 型坑深度加深, 磨痕底部较为平缓, 边缘逐步向外扩张, 磨损边缘处出现爬坡现象, 累积损伤程度加深。人工酸雨中磨损长度、宽度和深度均大于人工海水和蒸馏水, 蒸馏水中的磨损长度、宽度和深度最小。人工酸

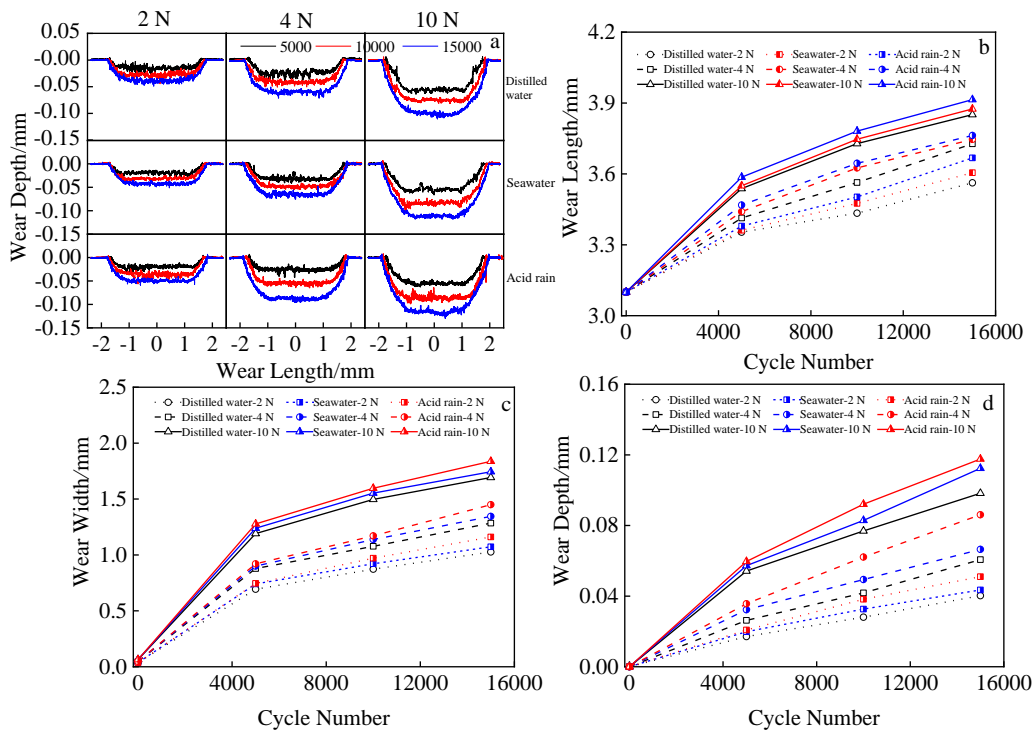


图 5 TC4 合金的磨痕的磨损轮廓、长度、宽度及深度随载荷和循环次数的变化

Fig.5 Variations of wear profile (a), length (b), width (c) and depth (d) of grinding mark on TC4 alloy under different loads and cycle numbers

雨中 TC4 合金损伤最严重，人工海水次之，蒸馏水中损伤最轻微。当载荷较小时接触界面间接触应力和接触面积较小，磨屑很容易在接触区域积累，通过 GCr15 球反复研磨-迁移-压实形成第 3 体层，从而隔绝上下试样直接对磨，第 3 体层起到缓冲垫作用减弱磨损效果使得磨损程度减轻；载荷增大时接触界面间应力增加，接触面积增大，磨屑容易被上试样带出界面，再加之溶液持续进入也会带走一部分磨屑，此时上下试样始终处于金属-金属对磨，磨损严重，但由于溶液在接触界面间起到抑制金属直接黏着形成“弹性垫”，使磨痕底部波动逐渐平缓。

2.3 摩擦系数

图 6 为 GCr15/TC4 在不同介质和载荷下的摩擦系数曲线。由图 6 可知，3 种水基介质中 GCr15/TC4 的摩擦系数曲线大致可分为初期和稳定 2 个阶段。试验开始后摩擦系数数值急剧攀升至最大值，后又下降稳定在一个范围内反复波动直至试验结束，曲线呈锯齿形波动。相比其他 2 种水基介质，蒸馏水中 GCr15/TC4 磨损达到稳定阶段的时间较长，前期波动幅值比较大；人工酸雨中摩擦系数曲线波动跃变幅度较小，达到稳定阶段的时间缩短。同一介质下在一定区间摩擦系数呈现 $\mu_{4N} > \mu_{2N} > \mu_{10N}$ 的趋势。在大载荷作用下，阴离子诸如 Cl^- 、 NO_3^- 、

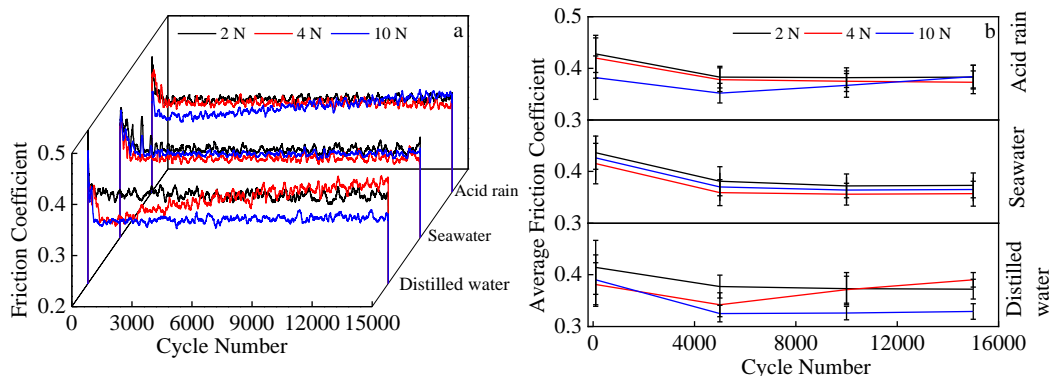


图 6 GCr15/TC4 在不同介质和载荷下的摩擦系数曲线

Fig.6 Variations of friction coefficient (a) and average friction coefficient (b) of GCr15/TC4 under different media and loads

SO₄²⁻ 等快速渗入 TC4 合金表面生成腐蚀膜, GCr15 球在反复滑动过程中逐渐瓦解接触表面的腐蚀产物和钝化膜, 生成更多的磨屑充斥到接触区域, 由二体磨损过渡为三体磨损, 摩擦系数减小。但因为载荷为 4 N 时 GCr15/TC4 处于弹塑性临界阶段, 接触状态不稳定, 反复在弹性-弹塑性-塑性波动, 磨损过程不稳定, 导致摩擦系数在某一区间过大。

人工海水和人工酸雨中所得的摩擦系数曲线略低于蒸馏水中的, 这是因为腐蚀液具有润滑性和流动性将产生的磨屑冲刷出接触区域, 同时接触区在摩擦闪温和活性阴离子作用下导致 TC4 表面产生钝化膜和腐蚀产物, 在 GCr15 球往复运动过程中平铺、覆盖在接触界面, 降低接触面粗糙度, 减少微凸体数量, 导致摩擦系数降低。GCr15/TC4 在酸雨中的摩擦系数波动最平缓, 蒸馏水中的摩擦系数波动最为剧烈。由于摩擦系数的波动程度可以反映摩擦界面稳定性, 故人工酸雨中 GCr15/TC4 的接触界面相较人工海水和蒸馏水的磨损状态更加稳定。GCr15/TC4 在磨蚀的过程中酸雨可以最大程度的“涂抹”掉接触区的粗糙微凸体, 使接触界面的粗糙度降低, 类似“酸洗抛光”效果使摩擦界面更加平滑, 摩擦界面相对稳定^[21]。

2.4 磨损体积

图 7 为 TC4 合金在不同载荷和介质下的磨损体积。由图 7 可知, 同一载荷下相较蒸馏水, TC4 合金在人工海水和人工酸雨中所获得的磨损体积均有所增加。随着载荷的增加 TC4 合金的磨损体积大致呈线性增加, 同一载荷、循环周次下 3 种介质中 TC4 合金的磨损体积为 V_{Acid rain} > V_{Seawater} > V_{Water}。摩擦过程中产生的摩擦热也会加剧接触区氧化反应, 促进 TC4 合金表面生成钝化膜和腐蚀物, 导致 TC4 合金磨损体积增加。人工海水和酸雨具有蒸馏水的润滑性, 其中含有的 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 等具有腐蚀作用, TC4 合金表面的 TiO₂ 氧化膜^[11]

会被破坏导致腐蚀速度增加, 但磨屑中的 Fe³⁺ 与活性离子反应在上试样碾压下形成流体膜起到润滑、阻隔作用^[8], 二者在磨蚀过程中交替产生, 最终导致人工海水和人工酸雨中的磨损体积大于蒸馏水。人工酸雨中因含有 NO₃⁻、SO₄²⁻ 等致使腐蚀作用显著, TC4 合金表面能够产生更多、更粗糙、更疏松的腐蚀产物, 由此在往复磨蚀过程中更容易被刮伤形成更多磨屑, 造成 TC4 合金材料流失严重^[4]。表明溶液中有效离子的成分和含量、腐蚀产物的致密性及活性离子的敏感性与 TC4 合金的磨蚀程度有关, 反映出 TC4 合金对不同活性离子的敏感性不同。

2.5 摩擦耗散能系数

摩擦耗散能系数表征摩擦副磨损过程的稳定性, 定性给出磨损过程中能量损耗变化。图 8 为 TC4 合金在不同载荷和介质下的磨损耗散能系数。由图 8 可知, 随着载荷的增加 GCr15/TC4 的摩擦耗散能系数降低, 磨蚀过程趋向于稳定, 结合图 2、图 3 可知磨痕界面从无序态转变为有序态。根据公式 (7) 可以发现, 摩擦耗散能系数与位移幅值、载荷、摩擦系数成反比, 与磨损体积增量成正比, 但与循环次数无必然联系。当载荷为 10 N、循环周次为 15 000 次时, GCr15/TC4 在 3 种介质中达到最小的摩擦耗散能系数。磨蚀初期接触面在上试样挤压下表面钝化膜被破坏露出新鲜金属, 微凸体的数量增加, 使得损伤表面缺陷增加; 活性阴离子得以被大量吸附生成腐蚀膜, 二者使得接触表面处于高度无序状态; 随着上下试样进一步挤压, 大量微凸体被削平与破碎的腐蚀膜和金属基体颗粒一起形成磨屑, 形成磨粒磨损导致磨损加剧, 但液体持续灌入又导致部分磨屑被冲出接触区, 空气和液体中活性离子和氧气在 TC4 合金表面重新生成新的腐蚀产物和钝化膜以减缓磨蚀进程。上试样往复滑动过程中部分磨屑颗粒经历聚集-碾压-烧结形成块、片状磨屑扮演“缓冲垫”形成上试样/磨屑床/下试样的三体磨损, 在磨蚀的中后期达到动态平衡。接触

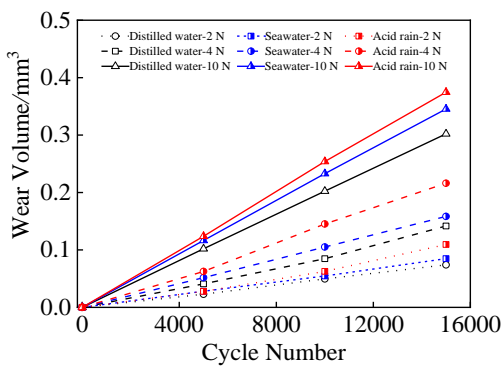


图 7 TC4 合金在不同载荷和介质下的磨损体积

Fig.7 Variations of wear volume of TC4 alloy under different loads and media

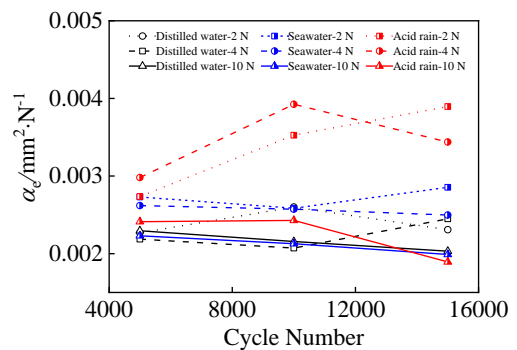


图 8 TC4 合金在不同载荷和介质下的摩擦耗散能系数

Fig.8 Variations of frictional dissipation energy coefficient of TC4 alloy under different loads and media

界面介质的冷却、润滑导致磨蚀过程趋向动态稳定、接触界面有序化。

3 分析讨论

3.1 腐蚀磨蚀交互作用及腐蚀率

表 4 为 TC4 合金在不同介质中的腐蚀量和腐蚀率。由表 4 可知, 3 种水基介质中 TC4 合金腐蚀率大小为 $\lambda_{\text{Acid rain}} > \lambda_{\text{Seawater}} > \lambda_{\text{Water}}$ 。人工海水和酸雨中存在大量活性阴离子, 如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 等很容易吸附在 GCr15/TC4 接触面生成不稳定的软质流体膜或可溶性盐膜^[22], 在磨损过程中被破碎后和 TC4 合金磨屑构成磨屑层, 一定程度加剧磨损。腐蚀与润滑在磨损中以同时或交替的形式加速磨蚀进程; 人工海水和酸雨是水基介质具有润滑性和流动性, 将磨屑带出接触面减缓了粘着磨损的进展。在该试验条件下磨蚀过程中成膜体系溶液的活性离子加速材料流失的作用显著于未成膜体系。结合 SEM 照片可知人工海水磨痕中附着大量的颗粒物, 在磨蚀过程中破坏流体膜的稳定性和连续性使得人工海水的润滑性不如人工酸雨^[23-24], 且由于不同润滑膜的承载力和致密性的不同, 导致人工海水和人工酸雨中腐蚀率有差异。

腐蚀磨蚀的交互作用比率表征 TC4 合金磨蚀行为的复杂性, 改变 TC4 合金的磨蚀机制及接触状态。由表 5 可知, 3 种水基介质中 TC4 合金腐蚀磨蚀交互作用比率总体呈现 $\gamma_{\text{Acid rain}} > \gamma_{\text{Seawater}} > \gamma_{\text{Water}}$ 趋势。蒸馏水中交互作用比率小于其他 2 种介质, 表明蒸馏水中 TC4 合金腐蚀磨蚀交互量占比较少。蒸馏水对 TC4 合金的腐蚀并不明显、润滑性显著, 摩擦副材料在磨蚀过程中材料流失由机械因素主导; 人工海水和酸雨中材料流失则由腐蚀磨蚀交互作用与机械因素一起主导。随着载荷增加蒸馏水中腐蚀交互作用比率依次降低, 表明腐蚀交互作用的占比持续下降, 机械-力学因素对磨蚀的影响逐渐显著。

人工酸雨和蒸馏水中的 γ 均为正值, 说明在这 2 种介质中腐蚀与磨损相互促进。磨损对腐蚀促进的机制如下: 结合图 3、图 4 可知, 摩擦会导致接触面产生塑性变形和冷作硬化^[25], 形成断续具有亮白色边界的犁沟形貌, 此时接触区局部的变形缺陷(位错、空位)急剧增加^[26]导致应力集中加剧, 局部缺陷给活性离子的渗

表 4 TC4 合金在 3 种介质中的腐蚀量和腐蚀率

Table 4 Corrosion quantities (ΔM_c) and corrosion rates (λ) of TC4 alloy in three media

Property	Distilled water	Seawater	Acid rain
$\Delta M_c/g$	0.0007	0.00042	0.00063
$\lambda/\times 10^{-13} \text{ g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	1.09	6.54	9.82

表 5 GCr15/TC4 在 3 种介质中的腐蚀交互比率

Table 5 Synergistic factor (γ) of GCr15/TC4 alloy in three media

Load/N	Cycle	Distilled water	Seawater	Acid rain
2	5000	4.91	18.34	17.62
	10000	3.64	-0.20	23.35
	15000	4.32	18.88	47.70
4	5000	1.55	21.00	34.58
	10000	1.35	17.98	47.05
	15000	0.80	-7.11	19.55
10	5000	0.25	12.43	17.58
	10000	0.26	13.81	22.94
	15000	0.26	11.30	17.26

入提供通道形成多个微观“应变差异电池”, GCr15/TC4 中 Ti 和 Fe 之间的电位差为 1.186 V 可能存在电偶腐蚀效应^[23], 也会加速腐蚀的进程。腐蚀对磨损的促进作用为: 腐蚀液随上试样的运动起到搅拌作用促进阴极反应过程同样也会加速磨损。磨痕界面上存在腐蚀剥落坑和粘着平铺的第 3 体层, 说明接触面的材料发生了疲劳脱落, 部分区域形成微裂纹汇聚导致材料疲劳脱落。剥落坑及裂纹附近具有高腐蚀活性, 腐蚀介质会从其中渗入, 加速裂纹扩展和材料剥落。

人工海水的腐蚀磨蚀交互作用比率在某一阶段会出现负值。由公式(9)~(11)可知, 该阶段海水中磨损体积增量小于蒸馏水介质下的, 导致交互作用比率出现“负”值, 表明腐蚀一定程度抑制了磨损, 且腐蚀产物在磨蚀过程中连续性和承载力的优劣对其也有影响。在人工海水中腐蚀对磨损的加速、抑制作用交替出现, 接触面产生的流体膜和腐蚀产物被 GCr15 球破坏、碾碎后以第 3 体磨屑的形式参与磨损过程, 微切削、犁削产生的材料破坏被抑制, 改变了 GCr15/TC4 的磨蚀机制^[22]。对比 3 种水基介质下的腐蚀磨蚀交互作用机制可知, 其他工况条件相同情况下不同腐蚀介质对 TC4 合金腐蚀磨损的正交互作用具有较显著的影响, 即活性离子对其的作用机制不可忽略。

3.2 腐蚀与氧化分析

图 9 为磨痕 OM 形貌、O 元素 EDS 面分布及 EDS 成分分析结果。从图 9 可知, 摩擦磨损的过程中磨痕边缘位置承受挤压发生塑性变形产生宏观隆起。通过 OM 及 EDS 发现磨损轮廓周边出现不同程度的颜色改变, 在人工海水中磨痕周边 0.3 mm 及酸雨中磨痕 0.05 mm 范围内发现明显的氧化物堆积。文献[27-28]认为该现象是致密且难溶于水的氧化物导致 TC4 表面颜色改变。EDS 表明人工海水及酸雨中界面并未存在大量聚集的 S、Cl 元素。3 种介质中磨损界面均发生氧化且形成钝化膜, 氧元素含量占比为人工海水>酸雨>蒸馏水。不

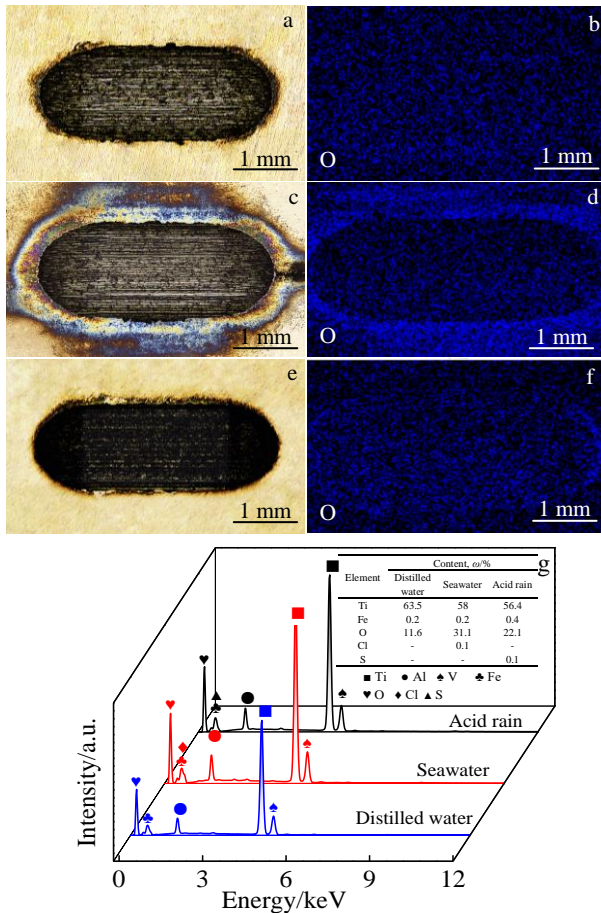


图9 磨痕 OM 形貌及氧元素的 EDS 面分布和 EDS 成分分析结果
Fig.9 OM morphologies (a, c, e), O element EDS mappings (b, d, f), and EDS analysis result (g) of grinding mark

同介质中磨痕表面氧元素的分布是不同。蒸馏水时氧元素均布于磨痕界面及周边, 人工海水时聚集于周边, 酸雨时主要集中于磨痕内部。蒸馏水中含有的腐蚀性离子较少, 故磨损中氧化均匀发生在 TC4 合金表面; 人工海水中存在的活性离子和摩擦闪温共同造成上下试样的氧化、损伤且在接触界面及周边形成钝化膜^[29], 磨痕内部的钝化膜在磨损过程中遭到破坏, 部分会被上试样带到周边聚集, 裸露的 TC4 合金新鲜表面又会被重新氧化修复, 但在磨损中钝化膜的破坏速度大于修复速度, 最终导致磨痕内部氧含量小于周边。结合图 5 可知, 由于酸雨造成的磨痕深度最深, 在磨损的过程中破碎的钝化膜很难外溢, 溶液的冲刷作用有限, 导致钝化膜在上试样的挤压下只能在磨痕内部反复发生破坏-自修复-堆积, 最终导致氧元素在磨痕内部聚集。

4 结论

1) 3 种水基介质中 TC4 合金的磨痕整体呈现椭圆形。载荷增加时磨痕从瘦长型向圆润型转变, 损伤程度

加重。载荷增加时 TC4 合金的磨损轮廓由 U 型向深 U 型转变, 磨损体积呈线性增长。酸雨中磨痕长度、宽度、深度和磨损体积均大于人工海水和蒸馏水中。GCr15/TC4 对酸雨最为敏感, 在酸雨中损伤程度最为严重。

2) 3 种介质下 TC4 合金的磨损机制为粘着磨损、疲劳剥层和犁削, 酸雨中伴有磨粒磨损; 不同水基介质中 TC4 合金磨损机制的表现显著性不同, 人工海水中疲劳剥层最为严重, 蒸馏水中粘着磨损最为明显, 人工酸雨中磨粒磨损最为显著。蒸馏水中 GCr15/TC4 磨损达到稳定阶段的时间较长, 前期波动幅值比较大, 摩擦系数波动最为剧烈; GCr15/TC4 在酸雨中的摩擦系数波动的跃变幅值较小曲线最为稳定。

3) 载荷增加时 GCr15/TC4 的摩擦耗散能系数随之减小, GCr15/TC4 磨损过程趋向于稳定, 接触界面从无序态转变为有序态, 摩擦耗散能系数表征 GCr15/TC4 的接触界面的稳定性。

4) 3 种水基介质中 TC4 合金腐蚀磨损交互作用比率为 $\gamma_{\text{Acid rain}} > \gamma_{\text{Seawater}} > \gamma_{\text{Water}}$ 。蒸馏水中 GCr15/TC4 的材料流失由机械因素主导, 人工海水和酸雨中材料流失由腐蚀磨损交互作用与机械因素一起主导。蒸馏水中氧元素均布于磨痕界面及周边, 人工海水中主要聚集于周边, 酸雨中则主要集中于内部。

参考文献 References

- [1] He Qian(何倩), Sun Deen(孙德恩), Zeng Xianguang(曾宪光). *China Surface Engineering* (中国表面工程)[J], 2018, 31(1): 74
- [2] Zhou Kai(周恺), Xie Faqin(谢发勤), Wu Xiangqing(吴向清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 2831
- [3] An Chen(安晨), Cheng Zhi(程智), Huang Xu(黄旭) *et al. Transactions of Beijing Institute of Technology*(北京理工大学学报)[J], 2022, 42(2): 128
- [4] Zhu Lufa(朱禄发). *Study on the Tribocorrosion Behavior of 316L Stainless Steel and 2205 Duplex Steel in Seawater* (316L、2205 不锈钢的海水腐蚀磨损行为研究)[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016
- [5] Luo Y, Yang L, Tian M C. *Journal of Bionic Engineering*[J], 2013, 10(1): 84
- [6] Chen J, Zhang Q. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(4): 1011
- [7] Anandan C, Mohan L. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2016, 25(10): 4416
- [8] Zhen Chao(郑超), Wei Shicheng(魏世丞), Liang Yi(梁义) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2018, 42(10): 1018

- [9] Ferreira D F, Almeida S M A *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2019, 8(2): 1593
- [10] Wang Linqing(王林青), Zhou Yongtao(周永涛), Wang Junjun(王军军) *et al. Tribology*(摩擦学学报)[J], 2019, 39(2): 206
- [11] Jiang Luyao(蒋璐瑶), Guo Yongyi(郭勇义), Huang Weijiu(黄伟九) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(5): 209
- [12] Feyzi M, Fallahnezhad K, Taylor M *et al. Tribology Letters*[J], 2022, 70(3): 83
- [13] ASTM International, D1141-98[S]. 2021
- [14] JBT 7901-1999[S]. 1999
- [15] Fouvry S, Kapsa P, Vincent L. *Wear*[J], 1996, 200(1-2): 186
- [16] Garcin S, Fouvry S, Heredia S. *Wear*[J], 2015, 330-331: 145
- [17] Arnaud P, Fouvry S, Garcin S. *Wear*[J], 2017, 376-377: 1475
- [18] Fouvry S, Arnaud P, Mignot A *et al. Tribology International*[J], 2017, 113: 460
- [19] Jiang Xiaoxia(姜晓霞), Li Shizhuo(李诗卓), Li Shu(李曙). *Corrosive wear of Metals*(金属的腐蚀磨损)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 214
- [20] Wang Zhigang(王志刚), Li Jiuqing(李久青), Wu Yinshun(吴荫顺). *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2000(2): 138
- [21] Wen Huaixing(文怀兴), Sun Jianjian(孙建建), Chen Wei(陈威). *Materials Review*(材料导报)[J], 2016, 30(15): 85
- [22] Ding Hongyan(丁红燕), Dai Zhendong(戴振东). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 778
- [23] Chen Jun(陈君), Yan Fengyuan(阎逢元), Wang Jianzhang(王建章). *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2012, 32(1): 1
- [24] Peng Chengzhang(彭成章), Peng Zhaowei(彭昭玮). *Nonferrous Metals Engineering*(有色金属工程)[J], 2022, 12(1): 8
- [25] Li Xumin(李旭敏), Fang Feng(方峰), Jiang Jianqing(蒋建清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(10): 3379
- [26] Wang Zhensheng(王振生), Yang Shuangshuang(杨双双), Peng Zhen(彭真) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2015, 29(8): 595
- [27] Zhang X, Liu X Y, Odneval W I *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 103: 20
- [28] Yu Xiangyu(于翔宇), Sheng Xiaofei(盛晓菲), Zhou Tao(周涛) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2021, 31(5): 1143
- [29] Zhao P P, Song Y W, Dong K H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 858: 157 708

Synergistic Factor Between Corrosion and Wear of TC4 Alloy in Artificial Seawater and Artificial Acid Rain

Dong Longlong¹, Yu Shurong¹, Li Shuxin², Song Wei¹

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Using GCr15/TC4 as friction pairs and distilled water, artificial acid rain, and artificial seawater as corrosion media, the effects of different media on the corrosion mechanism and corrosion wear interaction of TC4 alloy were studied by the TRB³ pin-disk friction wear tester. The results show that the wear mechanisms of TC4 alloy in three water-based media are significantly different. Adhesive wear is the most pronounced in distilled water, and the fatigue delamination dominates in artificial seawater. However, the abrasive wear is the most significant in acid rain. The wear length, width, depth and volume of the wear profiles in acid rain are greater than those in artificial seawater and distilled water. The wear volume of TC4 alloy in artificial acid rain is larger than that in artificial seawater and distilled water, and it is increased linearly with increasing the number of cycles and normal loads. GCr15/TC4 is the most sensitive to acid rain, and it suffers the most serious damage. In these three media, the synergistic factor of TC4 corrosion and wear in descending order is artificial acid rain, artificial seawater, and distilled water. The wear loss of TC4 alloy in distilled water is dominated by mechanical factors, whereas in artificial seawater and acid rain, it is dominated by corrosion-wear interaction and mechanical factors. The synergistic factor is decreased with increasing the load increases, and the influence of mechanical factors on corrosion wear becomes more significant.

Key words: TC4 alloy; corrosion wear; fatigue damage; synergistic factor; oxidation

Corresponding author: Yu Shurong, Ph. D., Professor, College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973728, E-mail: yusr@lut.edu.com