

# 钝性合金摩擦电化学性质的影响因素

孙冬柏\* 李 涛 俞宏英 杨德钧

(UNDP/国家科委-北京腐蚀与防护中心 冶金工业部腐蚀、  
磨蚀与表面技术开放研究实验室 北京科技大学 北京 100083)

**摘要** 研究了不同Cr含量的Fe-Cr合金在 $H_2SO_4$ 溶液体系中的摩擦腐蚀过程.重点考察了载荷、摩擦速度、Cr含量及 $H_2SO_4$ 溶液浓度对摩擦电流密度的影响.结果表明:当摩擦仅作用在金属部分表面时,在钝化电位区,外加载荷和摩擦速度对摩擦电流密度有较大的影响.合金材料耐蚀性的增加或溶液腐蚀性的降低,都将有利于降低Fe-Cr合金材料在 $H_2SO_4$ 溶液体系中的流失速度.

**关键词** 钝性,金属材料,摩擦电化学

钝性合金材料的摩擦电化学性质是力学与电化学过程共同作用的结果.在外加载荷的作用下,钝性合金的表面膜被去除,裸露出新鲜无膜的金属表面,并且使表面及亚表层产生不同程度的弹塑性变形,从而影响合金在体系中的摩擦电化学行为;同样,由于合金材料成分和腐蚀溶液成分的不同,材料的表面特性和钝化能力将有所不同,也会影响合金的摩擦电化学行为.

值得注意的是,发生在电解质溶液中的摩擦过程仅作用在合金部分表面时,在同种材料表面将会产生未摩表面与被摩表面间的电化学不均一性或电偶作用.这种表面电偶作用<sup>[1]</sup>对合金的摩擦电化学行为将产生影响,尤其是当金属材料处于钝化区电位范围内时,这种影响作用更明显.

本文就不同电位条件下,不同的力学和电化学因素对钝性合金摩擦电化学行为(摩擦电流)的影响进行了研究,以期揭示各种影响因素对摩擦腐蚀过程的作用机制.

## 1 实 验

图1为实验装置示意图.其中的往复式摩擦装置的一些参数(如载荷、摩速等)可以调控,详见文献[1].

为了考察摩擦过程中存在的未摩表面与摩擦表面间的差异对摩擦电流密度的影响,拟将

本文 1998-12-05 收到 冶金部基础研究资助项目

\* 通讯联系人

未摩表面与被摩表面分割开来.为此,在电解池内设计安置两块同种金属材料试样 A、C(其表面积分别为  $S_A$  与  $S_C$  且二试样相距 5 cm),其中 A 试样为被摩擦试样,C 试样作为未摩试样. A、C 试样通过导线形成偶接,其面积比  $S_C/S_A = 43$ . 在实验过程中对偶接的 A、C 试样施加外加电位,使其控制在相同的电位.通过 SHD-1 型双恒电位仪、YEW TYPE 3066 型台式记录仪或由 AD/DA 板及相应电化学测量软件构成的电化学测量系统检测摩擦过程中的电流响应信号.

实验中采用能在腐蚀溶液中发生钝化的合金:工业纯 Cr、1Cr13、1Cr18、1Cr25、1Cr18Ni9 合金为实验材料. A 试样机加工成尺寸为 4 mm × 2 mm × 2 mm 并镶入平面有机玻璃板中,用绝缘粘接剂封闭其边缘,确保摩擦过程中 A 试样的表面膜全部被去除. C 试样用环氧树脂固封. 实验溶液为 A<sub>1</sub> (0.1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、A<sub>2</sub> (0.2 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、A<sub>3</sub> (0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、B<sub>1</sub> (0.2 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.194 mol L<sup>-1</sup> 硫脲). 所有试样在实验前用 SiC 水砂纸打磨至 1000 号,蒸馏水冲洗,丙酮棉擦净,静置. 所有实验均在室温条件 (20 ± 2) 下进行.

通过测定合金在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液体系中的极化曲线,选择具有代表性的特征电位作为研究电位. 如 1Cr18 合金活化区: - 490 mV、活化-钝化过渡区: - 460 mV,而在 200 ~ 400 mV,合金材料均处于钝化区. (以上电位值均是相对于饱和甘汞电极的电位)

本实验中测得的外加电位条件下合金材料的摩擦电流密度~时间曲线均呈现出一个瞬间电流密度峰,取此电流密度峰值代表摩擦状态下,由阴极表面积为  $S_C$  与阳极表面积为  $S_A$  偶接时的合金材料的摩擦电流密度数值.

## 2 结果与讨论

局部摩擦过程将造成合金表面发生不同程度的弹塑性变形<sup>[2]</sup>,碳化硅磨头与合金试样接触过程中,随着载荷的增大,合金材料的局部表面将产生弹塑性变形,并且其电位负向移动. 电位的移动与应力值大小密切相关. 合金摩擦表面的电位变化表征着摩擦改变了合金的表面状态,使其阳极溶解动力学行为明显地不同于未摩表面. 因此,当未摩表面与摩擦表面共存时,二者之间就会产生明显的电化学不均匀性,即形成表面电偶作用. 并且,随着载荷的增加,将会使得这种表面电偶作用更加强烈,从而加速摩擦表面材料的流失. 图 2 示出在不同电位下,1Cr18 合金的摩擦电流密度随载荷的变化关系. 由图可见,1Cr18 合金的摩擦电流密度在活化

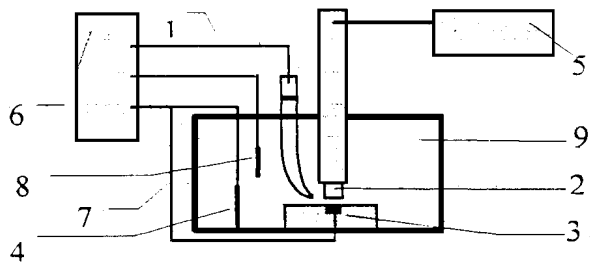


图1 往复式摩擦实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram for reciprocating friction testing apparatus

- 1) Reference electrode; 2) SiC stylus; 3) Working electrode (A sample); 4) Galvanic electrode (C sample); 5) Automatic control apparatus; 6) SHD-1 Bi-potentialstatic; 7) Wire; 8) Counter electrode (Pt); 9) Cell

区及活化-钝化过渡区电位控制下受载荷变化的影响不大. 这是由于在这两个电位区域, 材料表面基本处于活化状态, 摩擦与未摩擦的材料表面的电化学特性差异较小. 而在钝化区电位控制下, 摩擦使合金表面钝化膜遭到破坏, 此时合金表面电化学性质明显有别于钝态表面, 载荷越大, 表面差异越明. 因此, 摩擦电流密度随载荷的增加呈现明显的变化. 上述结果反映了表面电偶作用的差异对材料摩擦电化学行为的影响.

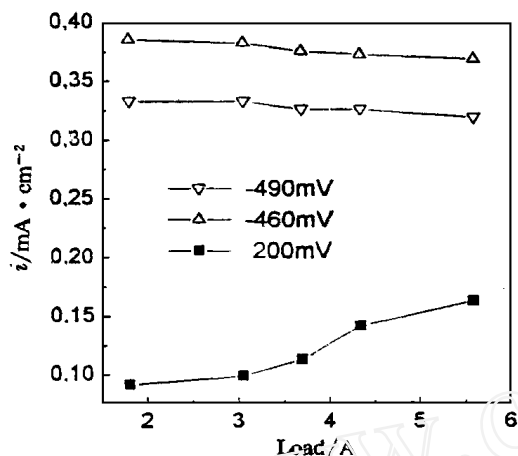


图2 0.2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 1Cr18 合金在不同电位下, 摩擦电流密度与载荷的关系

Fig. 2 The relationship between the friction current density and load for 1Cr18 alloy in 0.2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at different potential; friction speed: 2.0 cm/s

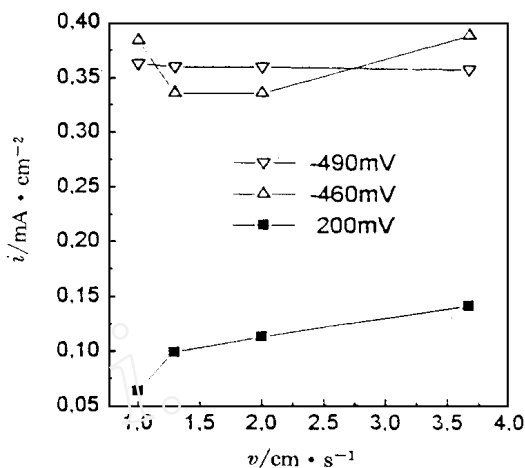


图3 0.2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 1Cr18 合金在不同电位下, 摩擦电流密度与摩擦速度的关系

Fig. 3 The relationship between the friction current density and friction speed for 1Cr18 alloy in 0.2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at different potential; load: 3.7 N

同样, 摩擦速度的改变也可以影响表面电偶的作用. 特别是对于钝性表面, 摩擦速度增加, 使得作用在合金表面的剪切应力增加, 不仅使表面膜被快速去除, 同时, 使表面及亚表层产生较大的弹塑性变形, 应变能增加, 形成的表面电化学差异 (与未摩表面相比) 越明显. 这样, 表面电偶作用越明显. 图3为在不同电位区电位控制下, 摩擦速度对合金摩擦电化学行为的影响. 从图中可明显看出对于活化表面 (活化区与活化-钝化过渡区电位控制), 由于摩擦与未摩擦表面状态的差异较小, 曲线变化相对不明显. 而在钝化电位控制下, 摩擦电流密度变化较大. 这说明了表面电化学不均一性是这些变化的主要影响因素.

对于不同的合金材料, 其摩擦电化学行为是不同的. 当各种合金材料均处于钝化电位区范围内 (400 mV), 其静态腐蚀电流较小. 但在摩擦条件下, 由于钝化膜破损, 阳极溶解电流或摩擦电流显著升高. 图4给出了不同 Cr 含量的材料在钝化电位下的摩擦电流密度值. 由图可见, 铬含量增加摩擦电流密度几乎呈线性下降. 这是由于合金含铬量的提高, 表面膜的化学成份趋近于合金本体成份, 耐蚀性增加. 相同铬含量的 1Cr18 合金与 1Cr18Ni9 合金相比, 由于 Ni 元

素的加入,提高了其钝化能力,因此含 Ni 合金比相应的 1Cr 系列合金耐摩擦腐蚀能力更强。

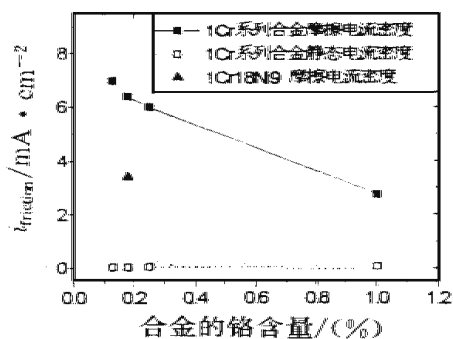


图4 400 mV 外加电位条件下,含 Cr 钝性合金在 0.2 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中的摩擦电流密度与合金成分间的关系

Fig. 4 At 400 mV, the relationship between the friction current density and alloy composition for Cr containing alloy in 0.2 mol/L  $H_2SO_4$  solution; friction speed: 2.0 cm/s, load: 3.7 N

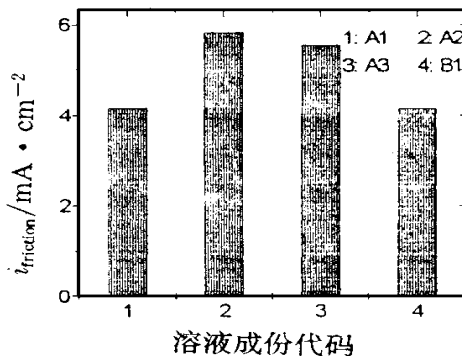


图5 400 mV 外加电位条件下,1Cr18 合金在不同  $H_2SO_4$  溶液中摩擦电流密度大小关系

Fig. 5 At 400 mV, the friction current density of 1Cr18 alloy in different  $H_2SO_4$  solution; friction speed: 2.0 cm/s, load: 3.7 N

图5是1Cr18合金在不同浓度的 $H_2SO_4$ 溶液中的摩擦电流密度的相对比较.溶液腐蚀性的增强、无膜表面溶解速度的增大,使得摩擦电流密度有较大幅度的提高.当在 $H_2SO_4$ 溶液中加入缓蚀性物质硫脲时,由于表面吸附作用,降低了无膜表面的反应活性,从而使摩擦电流密度有所降低.

### 3 结 论

1) 在摩擦腐蚀过程中,外加载荷和摩擦速度将对摩擦电流密度值产生较大的影响.在钝化电位区,外加载荷和摩擦速度的增加,都会使摩擦电流密度产生较大的增加.而在活化区,外加载荷和摩擦速度对摩擦电流密度的影响较小.

2) 外加载荷和摩擦速度对合金在钝化区的摩擦电流密度产生较大的影响,其原因在于未膜表面与摩擦表面间存在着明显的电化学不均匀性.

3) 合金中 Cr 含量的增加将使摩擦电流密度降低.

4) 合金耐蚀性的增加或加入缓蚀剂均能降低摩擦造成的材料流失速度.

# The Influential Factors on the Triboelectrochemical Behaviors of the Passive Alloys

Sun Dongbai \* Li Tao Yu Hongying Yang Dejun

( *The Corrosion、Erosion and Surface Technology Laboratory  
of the Ministry of Metallurgy Industry of China*

*Department of Surface Technology and Corrosion Engineering,  
Univ. of Science & Technology Beijing, Beijing 100083)*

**Abstract** The tribocorrosion process of Fe-Cr alloys with different Cr content in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution was investigated. The influence of applied load, friction velocity, Cr content and concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in solution on the triboelectrochemical behaviors of the alloys was analyzed. It is shown that applied load and friction velocity have significant influence on the tribocurrent density in passive region when friction process occurs on part of the surface of alloy. Increasing the corrosion resistance of alloys or decreasing the aggressive of the solution can reduce the alloy removal velocity.

**Key words** Passivity, Metallic material, Triboelectrochemistry

## References

- 1 孙冬柏,李涛等.钝性金属材料摩擦电池的形成和作用.电化学,1998,4(3):307~213
- 2 孙冬柏.金属擦伤裸表面的活性.再钝化及影响因素的研究:[博士学位论文].北京:北京科技大学,1992,41~68