

# 铁铬合金摩擦破损微电偶的形成及作用

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** 本文分析、研究了 1Cr18 合金材料在  $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的摩擦腐蚀过程中产生微电偶腐蚀的可能性及原因,并研究了微电偶对摩擦电化学行为的影响。研究结果表明:由于摩擦过程造成材料表面的电化学不均一性是产生微电偶作用的真正原因。未摩擦表面与摩擦表面的面积比显著地影响了摩擦电偶电位和摩擦电偶电流的大小。外加载荷的增大使未摩擦表面与摩擦表面间电化学不均一性加大,从而影响了摩擦电偶电位和摩擦电偶电流的大小。

**关键词** 钝性,金属材料,电偶作用

Thomas Edison 最先研究了材料的外加电极电位与摩擦系数之间的关系问题。Bockris 总结了有关这方面的工作,并称这种新兴的研究领域为摩擦电化学<sup>[1,2]</sup>。实践证明,材料的摩擦系数可以通过施加外电位而得到有效地控制。由此可见,摩擦电化学理论的研究具有很高的工业应用价值。

对同一种金属或合金,如其在电解质溶液中具有不同表面状态时,就会产生不同的电位。亦即其表面存在着电化学不均一性。比如在金属机械加工或构件装配过程中,由于金属各部分应力的不均匀性就可能引发局部微电池反应<sup>[3]</sup>,又如钝性合金材料在电解质溶液中发生的摩擦过程往往会造成局部表面与其余表面间的电化学不均一性,从而形成短路的微电池。在电解质溶液中,由于摩擦而发生的摩擦腐蚀过程非常复杂,它不仅涉及力学与摩擦学的研究领域,还与电化学理论和材料知识有关。尽管已进行了大量有关材料摩擦系数与外加电位方面的研究工作,但是人们尚未注意到:摩擦过程造成的材料被摩表面与未摩表面之间存在着电化学差异,况且在同种金属表面上存在的这种电化学不均一性将会形成表面微电偶作用。倘如相互接触的金属材料具有一定钝化特性,这种电化学不均一性尤为突出。表面微电偶作用的存在将影响到材料的摩擦电化学行为,特别是对于解释腐蚀与磨损间的交互作用非常重要。

本文从理论和实验两个方面,分析并验证了摩擦腐蚀过程中存在的表面微电偶作用,并分析了影响摩擦过程中表面微电偶作用的因素。类似电偶腐蚀的情况,把与摩擦微电偶过程相对应的混合电位和电流分别定义为摩擦电偶电位  $E_{\text{Tg}}$  和摩擦电偶电流  $I_{\text{Tg}}$ 。

## 1 实验

全部实验均在如图 1 所示的往复式摩擦电化学试验装置上进行。摩擦电化学试验装置由

本文 1997-7-28 收到,1997-10-05 收到修改稿; 金属腐蚀与防护国家重点开放实验室资助项目

\* 通讯联系人

有机电解池、圆柱形 SiC 磨头 ( $R = 3 \text{ mm}$ )、控速、换向、计数、加载装置组成。磨头往复运动距离在  $5 \text{ cm} \sim 22 \text{ cm}$  之间可调, 往复摩擦频率为  $0.033 \sim 0.333 \text{ Hz}$ , 加载范围为  $1 \sim 90 \text{ N}$ 。

为了检测出由摩擦造成的同种材料表面明显的电化学不均一性及随之产生的摩擦电偶电位  $E_{\text{Tg}}$  和摩擦电偶电流  $I_{\text{Tg}}$ , 在电解池内设计安置两块面积大小不同的金属材料试样, 其中面积较小的一块 (A 试样) 为工作电极, 其表面 (面积  $S_A$ ) 可保证与 SiC 磨头完全接触。在加载摩擦条件下, A 试样的表面膜全部被除去。另一试样 (C 试样) 被安置于距 A 试样  $5 \text{ cm}$  的地方, 不受摩擦, 其面积  $S_C$  可任意调整。二试样通过导线形成偶接。这样, 就可以人为地通过改变摩擦面积与摩擦面面积比的方法模拟合金在摩擦过程中的电偶作用。

实验过程均在不施加外加电位的条件

下进行。摩擦电偶电位  $E_{\text{Tg}}$  和摩擦电偶电流  $I_{\text{Tg}}$  由 CR-3 多功能腐蚀测量仪检测, 并通过 YEW TYPE 3066 型台式记录仪或由 AD/DA 及相应电化学测量软件进行记录。

为了能明显地反映出表面的微电偶作用, 选择能在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中发生钝化的 1Cr18 合金材料为实验材料。将 1Cr18 合金 (成份如表 1 所示) 机加工成尺寸为  $4 \times 2 \times 2 (\text{mm})$  的 (A 试样), 并镶入平面有机玻璃板中。这样可确保磨头在试样上于低阻状态下滑动, 并能将 A 试样的表面膜全部除去。

表 1 1Cr18 合金成份

Tab. 1 Composition of the 1Cr18 alloy

(wt %)

C	Cr	Si	Mn	P	S	Fe
0.15	18.53	0.67	0.26	0.10	0.01	balance

A、C 试样在实验前用 1000 号 SiC 水砂纸打磨, 用蒸馏水冲洗, 并用丙酮棉擦净, 静置, 使其表面在摩擦前达到准稳定状态。实验溶液为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。所有实验均在室温条件 ( $20 \pm 2$ ) 下进行, 往复摩擦频率为  $0.167 \text{ Hz}$ 。

## 2 实验结果

1Cr18 合金是一种钝性金属材料, 其表面可形成铬的氧化物钝化膜。当 A 试样受到 SiC 磨头摩擦时, 其表面钝化膜将被除去, 裸露出基体表面, 电位迅速负移。此时, 它与带有完整钝化膜的 C 试样之间产生强烈的电化学不均一性, 从而形成电偶, 且其摩擦电偶电位迅速达到最

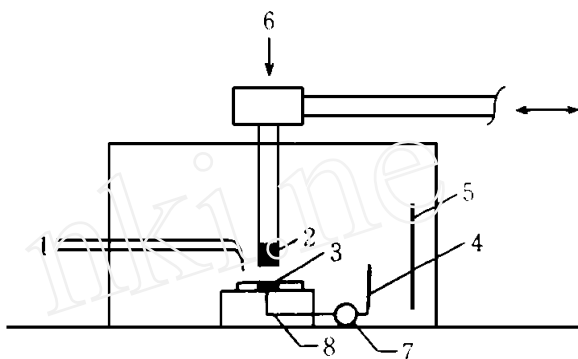


图 1 往复摩擦实验装置简图

Fig. 1 Schematic of the reciprocal friction Apparatus

- 1) Reference Electrode 2) Pin (SiC) 3) Working Electrode (Sample A) 4) Coupled Electrode (Sample C) 5) Load 6) Measuring Point 7) Wire

负值  $E_{Tg, \max}$ . 由于合金本身所具有的钝化性能, A 试样表面将发生再钝化过程, 并迅速生成钝化膜, 其表面状态趋于带膜 C 试样. 因此相应的摩擦电偶电位又将逐渐正移, 恢复到带膜表面电位, 如图 2 (a) 所示. 同样, 摩擦过程中, A、C 试样间的摩擦电偶电流也将在达到最大值  $I_{Tg, \max}$  后, 逐渐减小, 直至变化到零, 如图 2 (b) 所示.

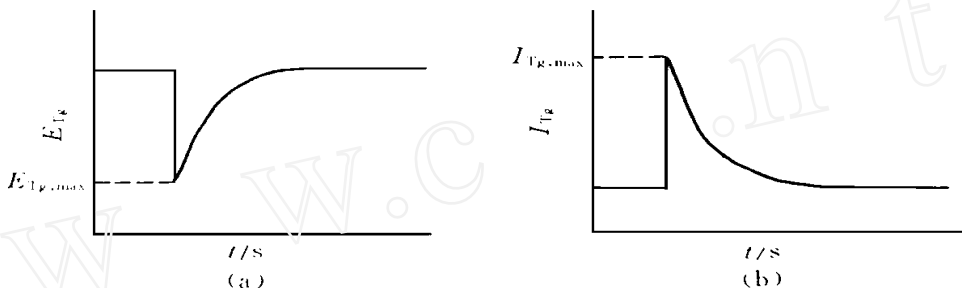


图2 摩擦过程中, 摩擦电偶电位  $E_{Tg}$  和摩擦电偶电流  $I_{Tg}$  随时间  $t$  的变化关系

Fig. 2 Variation of the tribogalvanic potential  $E_{Tg}$  (a) and current  $I_{Tg}$  (b) with time during friction process

改变 A、C 试样面积比 ( $S_C/S_A$ ) 将对  $E_{Tg, \max}$  和  $I_{Tg, \max}$  产生较大的影响. 图 3、图 4 分别是  $E_{Tg, \max}$  和  $I_{Tg, \max}$  随试样面积比  $S_C/S_A$  的变化关系. 由图可见, 随着偶对试样面积比 ( $S_C/S_A$ ) 增大,  $E_{Tg, \max}$  与  $S_C/S_A$  呈现对数上升关系, 而  $I_{Tg, \max}$  则基本保持线性增大的变化趋势.

摩擦过程中, 法向作用力对摩擦表面电化学反应活性有较大的影响. 图 5、图 6 示出外加载荷对  $E_{Tg, \max}$  和  $I_{Tg, \max}$  的影响. 可见, 随着外加载荷的增大,  $E_{Tg, \max}$  迅速下降, 而  $I_{Tg, \max}$  快速增长, 二者随外加载荷呈现出明显变化.

### 3 讨论分析

通常情况下, 钝性金属材料在电解质溶液中表面均覆盖着一层钝化膜. 此时, 被测材料的稳定电位 (或开路电位、腐蚀电位) 实质上是膜/溶液界面 (F/S) 的电位, 这个电位与金属材料/溶液界面 (M/S) 的电位是不一样的. 一般来说, 后一电位值要低于前一电位值. 当摩擦过程使得钝性材料表面上某一部分的钝化膜被除时, 就会形成二种界面, 由此而存在两种界面电位, 即  $E_{F/S}$  和  $E_{M/S}$ , 从而产生电位差  $E = E_{M/S} - E_{F/S}$ . 对于钝性金属材料来说, 由于本身具有再钝化能力, 所以, 这个电位差是时间的函数  $E(t)$ . 即随时间延长,  $E(t)$  逐渐变小, 有可能趋近于零. 正是由于  $E(t)$  的存在, 使得在同种材料表面形成了电化学不均一性, 材料表面必然产生电偶电流. 由于电解质中发生的摩擦过程也可导致产生类似的电化学不均一性, 因此, 必然引起摩擦电偶腐蚀. 上述实验结果证实了摩擦腐蚀过程中摩擦电偶电位与摩擦电偶电流的存在, 以及它们与时间的相关性.

通常, 在电偶腐蚀过程中, 偶接电极面积效应对电偶电位、电偶电流有很大影响. 实验中改变未摩试样与被摩试样的面积比, 所得结果如图 3、图 4 所示. 即随  $S_C/S_A$  增加,  $E_{Tg}$ 、 $I_{Tg}$  上升. Mansfeld<sup>[4]</sup> 曾根据电偶对面积比与极化率等关系分析推导了电偶腐蚀中电偶电流、电偶电位

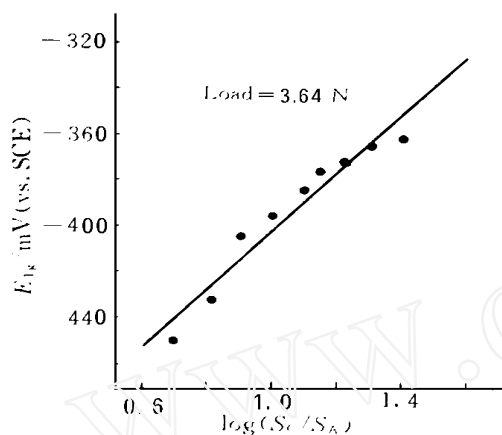


图3 1Cr18合金在  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中摩擦电偶电位  $E_{Tg}$  与  $S_C / S_A$  的关系

Fig. 3 The relation between tribo-galvanic potential  $E_{Tg}$  and  $S_C / S_A$  for 1Cr18 alloy in  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

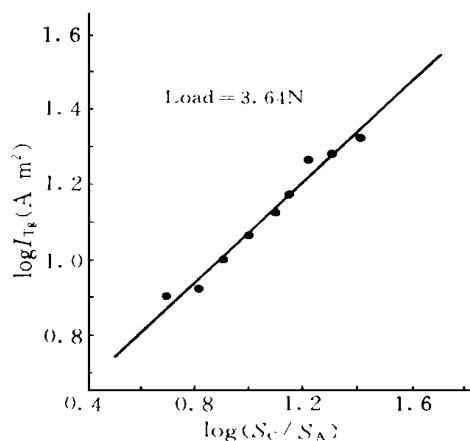


图4 1Cr18合金在  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中摩擦电偶电流  $I_{Tg}$  与  $S_C / S_A$  的关系

Fig. 4 The relation between tribo-galvanic current  $I_{Tg}$  and  $S_C / S_A$  for 1Cr18 alloy in  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

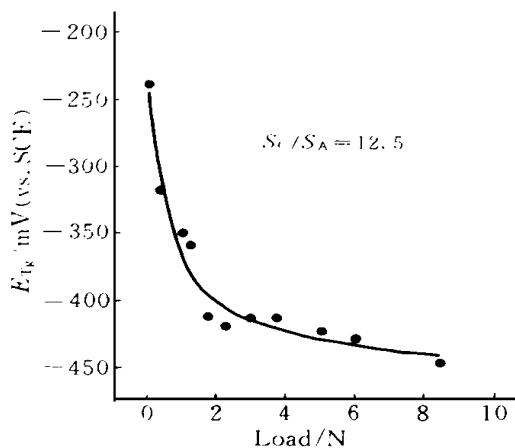


图5 1Cr18合金在  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中摩擦电偶电位与载荷的关系

Fig. 5 The relation between tribo-galvanic potential  $E_{Tg}$  and load for 1Cr18 alloy in  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

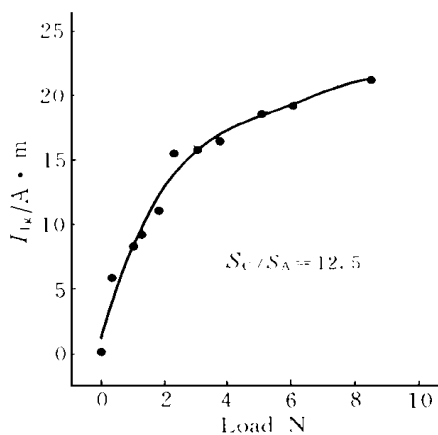


图6 1Cr18合金在  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中摩擦电偶电流与载荷的关系

Fig. 6 The relation between tribo-galvanic current  $I_{Tg}$  and load for 1Cr18 alloy in  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

与偶接面积比的关系:

$$\lg I_g^A = k_1 + \frac{b_c}{b_a + b_c} \lg \frac{S_C}{S_A} \quad (1)$$

$$E_g = k_2 + \frac{b_c \cdot b_a}{b_a + b_c} \lg \frac{S_C}{S_A} \quad (2)$$

式中  $k_1$ 、 $k_2$  为常数,  $E_g$ 、 $I_g^A$  分别为电偶电位、电偶电流,  $S_C$ 、 $S_A$  分别为阴、阳极面积,  $b_a$ 、 $b_c$  分别为以十对数为底的阳极和阴极 Tafel 直线斜率. 由公式(1,2)可知:  $I_g$  与  $S_C/S_A$  呈现正比关系,  $E_g$  与  $S_C/S_A$  的对数成正比关系. 这与本实验得到的结果(图3、图4)基本是一致的. 这进一步说明,在摩擦腐蚀过程中,不仅确实存在着由摩擦导致的微电偶腐蚀作用,而且摩擦微电偶的属性与电偶腐蚀是相一致的.

摩擦过程中,力学因素对材料表面的电化学反应活性有重要的影响. 研究已表明<sup>[5]</sup>:在局部接触应力条件下,由于外加载荷的增加,将使无膜表面产生弹塑性变形. 其结果是无膜表面电化学反应活性增加,电位下降. 且其电位下降的幅值( $E$ )与无膜表面的应变能( $U_0$ )成正比. 这样,就造成了表面偶和电位值( $E_{Tg,max}$ )的降低. 本实验中,随着外加载荷的增大,摩擦面的应变能增加,使得摩擦面与未摩擦面间的电位差增大,增加了未摩擦表面与摩擦表面间的电化不均一性. 而这种材料表面产生的电化不均一性正是实验测得的摩擦微电偶电流的推动力. 可见材料表面弹塑性变形对摩擦电偶电流  $I_{Tg,max}$  的增大起到了很重要的作用.

从实验结果来看,摩擦电偶电流具有较大的数值. 因此,在摩擦腐蚀过程中,摩擦微电偶的存在对材料的流失有可能具有很大的作用,是一个不容忽视的重要因素,其中的相互关系还有待进一步研究.

## 4 结 论

基于上述实验和分析,可得出如下结论:

- 1) 钝性金属材料在电解质中局部表面受到摩擦作用时,将在同种材料表面产生摩擦微电偶作用. 摩擦微电偶作用的产生来源于因材料表面钝化膜破损造成的电化不均一性.
- 2) 摩擦微电偶行为与未摩擦表面和摩擦表面的面积比( $S_C/S_A$ )有关,摩擦电偶电位  $E_{Tg}$  与  $S_C/S_A$  的对数值成正比;摩擦电偶电流  $I_{Tg}$  与  $S_C/S_A$  成线性关系.
- 3) 外加载荷的增加,将使摩擦表面产生弹塑性变形,电化学反应活性增大,加剧了摩擦面与未摩擦面间的电化不均一性. 相应的,摩擦电偶电流增大,摩擦电偶电位降低.

## Formation and Effect of Tribo-Cell for Fe-Cr alloy

Sun Dongbai \*    Li Tao    Yu Hongying    Yang Deji

( UNDP/ NSTC-Beijing Corrosion & Protection Centre

Beijing Univ of Sci & Tech. , Beijing, 100083)

**Abstract** The micro-galvanic corrosion of 1Cr18 alloy and its effects on the triboelectrochemical behavior were investigated and analyzed in this article. It is shown that the micro-galvanic corrosion is due to the electrochemical inhomogeneity on the surface of the alloy during the friction process. Like galvanic corrosion, the micro-galvanic corrosion behaviors are greatly affected by the area ratio of unrubbed to rubbed surface. The load effects on electrochemical behavior of 1Cr18 alloy are also attributed to existence of electrochemical inhomogeneity on the surface of material.

**Key words** Passivity, Fe-Cr alloy, Galvanic effect

## References

- 1 Bockris J O M et al. Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 4. New York: Plenum Press, 1981:463 ~ 471
- 2 Bockris J O M. Surface electrochemistry. New York and London: Plenum Press, 1993:831 ~ 833
- 3 刘永辉,张佩芬.金属腐蚀学原理.北京:航空工业出版社,1993:33 ~ 34
- 4 Mansfeld, Florian. Area relationships in galvanic corrosion, Corrosion, 1997, 27 (10): 436 ~ 439
- 5 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,1992:64 ~ 97