

滚动轴承锈蚀机理分析

洛阳轴研科技股份有限公司 王子君

轴承是精密的机械零件，要求具有较高的精度和表面质量，由于种种原因导致的轴承锈蚀破坏了轴承精度，降低了使用寿命，致使轴承降级使用或报废，造成了极大的浪费。因此，必须高度重视轴承的防锈和保护工作，保证轴承质量。

轴承防锈工作是一项系统工程，贯穿产品生产和使用的全过程。轴承的防锈是一门多学科交叉的应用技术，要求从业者知识全面，分析能力强，工作作风严谨；轴承的防锈又是一项基础技术工作，要求企业有科学的分析试验手段，安全可靠的工作环境。轴承的锈蚀虽然难于避免，但可以有效防控。只要我们能深刻认识到造成轴承锈蚀的原因，采取有效的方法，按客观规律办事，就能防患于未然。

一、轴承锈蚀的基本概念

金属由于和周围介质发生化学或电化学反应而引起的破坏称为腐蚀。一般习惯上称金属在大气中的腐蚀为锈蚀，其腐蚀产物叫“锈”。而在高温下，空气对金属的腐蚀称为氧化，氧化产物叫“氧化皮”。在强烈的腐蚀介质中金属腐蚀仍称腐蚀而不叫生锈。因此我们认为轴承的金属零件大气环境中由于和周围介质发生化学或电化学反应而引起的破坏叫锈蚀。

二、金属在大气环境下的腐蚀机理

1、热力学的不稳定性和自由能的变化

金属为什么会生锈？为什么有的金属生锈快，有的金属生锈慢？其根本原因在于金属热力学的不稳定性。金属和金属的腐蚀产物相比较，金属具有较高的能量，处于不稳定状态，有自发地向低能量的腐蚀产物转化的倾向。即金属倾向于以它的离子状态或矿物状态存在。金属在自然界中，除金铂铀等少量贵金属外，绝大部分都是以矿物形式存在。人们用各种冶炼方法，消耗大量的能量从矿物中提炼了金属，破坏了这些金属的化合状态，使金属原子与化合的氧、硫和其它非金属元素分开，并使金属获得了较高的能量，造成了金属的不稳定性。因此，这些金属在合适条件下能与周围介质中的氧、硫、水、酸、碱等发生作用，自发地回到稳定的化合物状态，并伴随腐蚀过程放出能量，这种现象称为金属的热力学不稳定性。

表 1 金属在大气中腐蚀反应的自由能变化

金属	腐蚀产物	自由能变化 (千卡/克当量金属)
Mg	Mg(OH) ₂	-66.9
Al	Al(OH) ₃	-58.4
Zn	Zn(OH) ₂	-54.2
Cr	Cr ⁺⁺	-40.6
Fe	Fe ⁺⁺	-39.2
Cu	Cu ⁺⁺	-19.75
Ag	Ag ⁺	-9.2
Pt	Pt ⁺⁺	+2.7
Au	Au ⁺⁺⁺	+3.2

从上表可以看出,不同的金属在大气中腐蚀反应的自由能变化亦不相同。自由能降低值(-ΔF)愈大,表示金属腐蚀的自发倾向愈大。在大气中除金、铂比较稳定外,其它金属都有自发腐蚀的倾向。常用的轴承钢材料是由铁,铬,镍,碳等元素组成的合金,存在着锈蚀的可能性。

2、金属发生的化学腐蚀现象

化学腐蚀是金属和介质发生化学作用的结果。主要有两种形式:一种是金属在非电解液中的腐蚀。另一种是在干燥的气体介质中发生的气体腐蚀。

化学腐蚀的特点是腐蚀产生的膜直接生成在发生反应的金属表面。膜的厚度和紧密或疏松决定了能否对金属本体起保护作用。

(1) 形成挥发性腐蚀产物,即不能在金属表面形成保护膜,其腐蚀的速度仅取决于化学反应的速度,即氧化物的升华速度。

(2) 形成的反应膜疏松不完整(即膜有很多裂缝或气孔),介质容易通过反应膜与金属接触,此时介质的扩散速度不随膜的生成而改变。如果化学反应的速度不变,反应膜的生长速度也不变,其厚度随着时间的增长而增加,金属恒速地腐蚀着。

(3) 生成完整而紧密的反应膜,介质不易通过,此时介质的扩散作用小于化学反应的速度,膜愈厚,介质愈难通过,致使化学反应的速度不断减慢以至停止,腐蚀不再发生,反应膜起保护作用。铝在大气层条件下的反应膜即为紧密的氧化膜。

轴承金属零件在大气环境内发生化学腐蚀的速度很低,在有限的使用期限内观察不到明显的变化,不会对轴承性能造成影响,因此不是轴承防锈的重点研究内容。但对于特殊的化学腐蚀介质内使用的轴承,必须选择适宜的轴承材料才能满足使用要求,由于材料选用不当而导致的轴承锈蚀不属于本文讨论的范畴。

3、金属的电化学腐蚀过程

金属与电介质相互作用而发生的腐蚀称为电化学腐蚀。轴承金属零件在大气中的腐蚀主要是电化学腐蚀。电化学腐蚀的生成物一般不能在金属表面形成保护薄膜，因此，比化学腐蚀危害严重。电化学反应过程分为：

阳极过程：金属以水化离子的形式进入电解液中，并把当量电子留在金属中。

阴极过程：某种去极化剂（ H^+ 、 O_2 ）吸收出现在金属中的剩余电子。

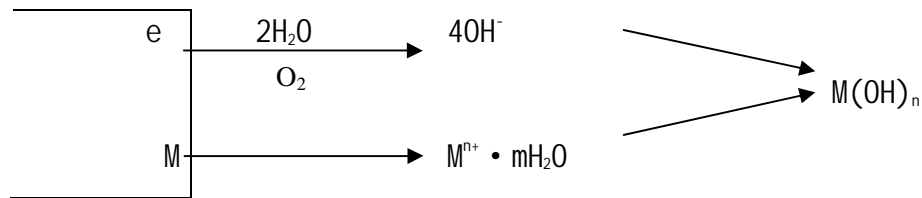
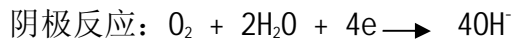
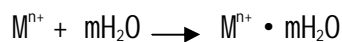
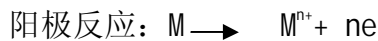


图 1

由图可知,当发生电化学腐蚀时,阳极区的金属原子发生离子化而转入介质中而成为金属离子 (M^{n+}) 并与水分子发生“水化作用”成为水化离子 ($M^{n+} \cdot mH_2O$), 金属在离子化过程中,把当量电子留在金属中,这时阴极区发生了阴极反应。溶解在水溶液当中的氧获得了电子而和水分子形成氢氧根离子。即:



生成的金属离子与氢氧根离子发生反应生成金属的腐蚀产物，而沉积在金属表面。

腐蚀产物反应:



金属的腐蚀产物只有在中性或碱性溶液中，当金属腐蚀产物的浓度超过了溶解度时，沉积才有可能。金属的腐蚀产物在酸性溶液中则不发生沉积，因此腐蚀速度更快。所以在轴承生产现场管理中要杜绝酸性介质对轴承零件产生腐蚀，酸洗探伤间要远离生产车间，严格管理酸液避免散失和挥发。

4、金属的电化学腐蚀机理

4.1 金属的电极电位

当均匀的纯金属插入电解液中时，金属与溶液的交界面即发生下列反应：金属以金属离子进入溶液中并与水作用成为水化离子，与此同时，在金属内部留下当量电子使金属带负电。在金属离子进入溶液中时，破坏了溶液的电中性而使溶液带正电。金属中的负电吸引了溶液中的阳离子，使靠金属表面形成双电层，在金属与溶液界面上产生了一定的电位差。（如图 2）

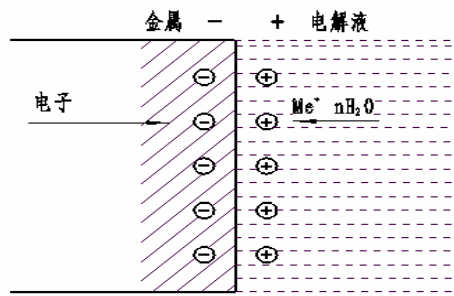


图 2. 双电层示意图

金属愈活泼，即金属离子化倾向愈大，进入溶液中的金属离子就愈多，双电层电位差就愈大。如果没有外界作用，这一过程很快就达到平衡，这时金属离子从金属上溶解于溶液中的速度和金属离子沉积于金属表面的速度相等，即建立了物质的动态平衡与电荷平衡。这种动态平衡建立时，金属表面（双电层）所形成的电位差称作该金属的平衡电极电位。它不仅取决于所形成的双电层的性质，还与这种金属离子在溶液中的有效浓度有关。金属的种类，状态，电解液性质都会影响金属的平衡电极电位值。

金属的电极电位的数值负值越大，表明金属转入介质中成为离子的趋势越大，金属受腐蚀的可能性就越大。相反，电极电位数值正值越大，表明金属离子化倾向越小，金属就更稳定，也就是耐蚀性越强。

4.2 腐蚀原电池的作用

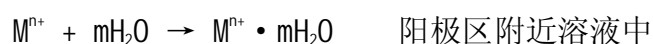
以上讨论对象是均匀的纯金属在电解质溶液中的现象，现实的轴承用金属材料却是成分和组织不均匀的合金材料，在加工过程中产生了不同的应力，在与电解液接触时不可能达到金属离子电离与沉积的动态平衡，在金属表面发生的原电池反应是轴承锈蚀的主要原因。

金属的热力学不稳定性，离子化倾向不同和金属内部的不均匀性造成了金属的电化学不均匀性。三个因素导致了轴承金属表面腐蚀原电池的形成，电化学腐蚀的发生有三个必要条件：

- ① 金属各部分存在着电极电位差。
- ② 有电极电位差的各部分金属被电导体连接。
- ③ 具有电极电位差的各部分金属处在互相连通的电解液中。

电化学腐蚀过程由下面三个环节组成：

- ① 阳极区发生氧化反应，金属不断变为离子，留下电子，发生腐蚀：



- ② 释放出的电子从阳极流到阴极：

ne 阳 → ne 阴

③ 在阴极区发生还原反应，即流出来的电子被吸收电子的物质吸收。吸收电子的物质因电解液性质不同而不同。

在酸性溶液中： $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

在中性或碱性溶液中： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 4\text{OH}^-$

总的来说，电化学腐蚀过程是阳极反应、电子流动、离子迁移、阴极反应四个环节组成。根据原电池的作用原理，在电解质的溶液中，任何两种电极电位不同的金属相连接都可以构成原电池，而使电极电位较负的金属成为阳极而被腐蚀。

由于轴承钢本身含有各种杂质和其它金属元素，以及钢材零件本身的物理性质和化学性质的不均匀性，当轴承在大气中吸附一层水膜的时候，就在轴承的表面形成了很多微小的原电池，造成轴承的腐蚀。

钢铁在大气中吸附了一层水膜时，由于钢铁本身含有铁和其它各种合金元素及杂质，形成了钢铁表面的不均匀性，因此在表面不同部位出现了电位差，构成了原电池作用过程。如图 3

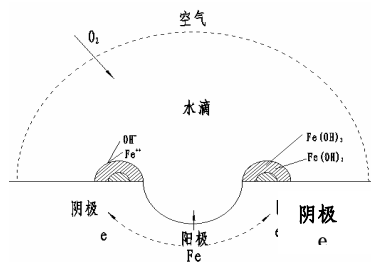


图 3. 金属腐蚀过程示意图

在阳极发生阳极反应： $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ （氧化）

在阴极发生阴极反应： $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$ （还原）

随着腐蚀的进行， Fe^{2+} 与 OH^- 又发生反应，生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$

氢氧化亚铁又被溶解在水中的氧进一步氧化成为氢氧化铁：

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

一般大气中常见的铁锈，就是氢氧化铁、氢氧化亚铁的混合物，且含有水分，可用下式表示：

$m\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot n\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$

其中 m、n、p 的数值随条件的不同而有很大差异。铁锈具有疏松结构，不能阻止水和气体进一步侵入，因此不能起保护作用，腐蚀将继续进行。并且铁的溶解是在阳极进

行的，阴极元素不溶解，因此铁锈是不均匀的。轴承在大气中的锈蚀就属于这一类。

三、影响轴承锈蚀的主要原因

轴承在大气中的腐蚀现象主要是由于金属与大气间所发生的电化学反应造成的，因此，影响金属生锈的因素包括金属本身和大气间的各种因素。

1、轴承金属材料本身的影响

钢材金属化学成分差别很大，钢号种类很多，金属和非金属类夹杂物不同，耐腐蚀性有很大差别。不锈钢耐蚀性最好，低合金钢次之，碳素钢最差。

金属金相组织不同或不均匀，其耐蚀性亦不同。同样化学成分的钢材由于热处理过程不同，耐蚀性就不同。轴承钢退火后的组织为珠光体，即铁素体与碳化物混合的两相组织，是不均匀的，其耐蚀性差。经过淬火后，变成了马氏体组织，是碳化物在铁素体中的固溶体，组织较均匀，其耐蚀性增强。

金属材料还因铸、锻、焊等热加工过程造成热应力分布不均匀或热加工造成晶粒变形。又由于拉、弯、压等变形，冷加工过程引起应变力及应力的不均匀等都将引起内部电极电位的差异而加速腐蚀。

2、大气的因素

2.1 大气中相对湿度的影响

相对湿度是指在某一温度下，空气中的水蒸气的含量 (g_0) 与在该温度下空气中所能容纳的水蒸气的最大容量 (g_1) 的比值。

空气中相对湿度的大小是金属腐蚀的最重要因素，因为它影响金属表面水膜的形成和保持的时间。天气越潮湿，大气中相对湿度越高，则金属生锈也越快；当相对湿度增大到一定程度时，金属腐蚀的速度突然上升，这个相对湿度的数值称为临界相对湿度。而临界相对湿度是随各种金属的种类及其表面状态而有所不同的。一般来说，钢铁生锈的临界相对湿度是 75%。

空气中相对湿度越高，吸附在金属表面的水膜越易形成并且越厚。金属表面水膜厚度与腐蚀速度的关系如图 4 所示。

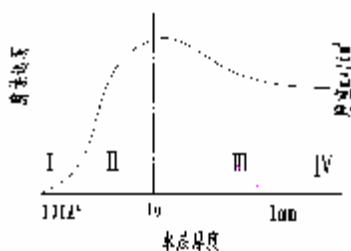


图 4. 水膜厚度与腐蚀速度的关系

图中区域 I，金属表面上水膜极薄，腐蚀速度很小；区域 II、III 之间，腐蚀速度最大；区域 III 中，实际上金属浸入水中，腐蚀速度并不是最大的。这是因为水膜薄时，氧易透过水膜，腐蚀速度大，但在水膜超过一定厚度时，氧透过水层到金属表面速度慢，腐蚀速度因此变慢了。

临界相对湿度的概念对于评定大气腐蚀活性和确定长期储存条件是十分有用的。当大气的湿度超过金属的临界湿度时，金属就易生锈。因此，在潮湿的区域或季节应采取可靠的防蚀方法。若在轴承生产现场采取措施，使空气中的相对湿度低于临界相对湿度时，就能有效减少轴承腐蚀的产生。

2.2 温度和相对湿度变化的影响

温度和相对湿度变化是影响大气腐蚀的重要因素。影响着水的蒸发和凝聚、水膜中气体和盐类的溶解度、电化学反应的速度等。

一般来说，温度高，金属腐蚀加快，但是它与相对湿度的大小及其变化有很大的关系，只有在高温又是高湿的条件下，金属最易生锈。然而高温不是高湿的情况，金属是不易生锈的。如沙漠地区，钢铁并不易生锈。温度和相对湿度同时对金属腐蚀的影响可用下式表示：

$$A = \frac{(H - 65) \times 1.054T}{10}$$

A—锈蚀率（比较用数据）；H—空气中的相对湿度（%）；T—表示温度（℃）

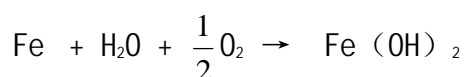
当相对湿度为 65% 时，A=0；当相对湿度低于 65% 时，无论温度变化多大，从公式看，都不会引起腐蚀；只有在相对湿度大于 65%，金属有腐蚀的情况下，温度每升高 10 度，锈蚀率提高一倍。

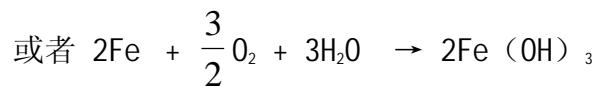
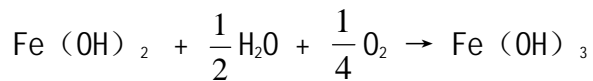
温度更大的影响表现在有较大的变化时，引起金属表面的凝露，如昼夜温差大，或气温的突然下降，冬季产品由暖室搬到室外，都将引起金属表面产生凝露现象，特别是周期地产生凝露，腐蚀最为严重。为有效地控制轴承锈蚀，在生产现场和库房要同时控制温度和湿度以及温度的变化。

2.3 氧气的影响

空气中的氧气体积占 1/5，大气中吸附在金属表面的水膜很薄，氧易渗透到金属表面，使氧的阴极去极化作用加速，腐蚀不断进行。

通常我们用以下的反应式简单地表示生锈：





从反应式可以看出，如果没有氧气参与金属是不会生锈的。研究资料表明，在脱氧的海水中，铁钉泡在里面数十年能保持光泽而不腐蚀。轴承套圈重叠时锈蚀发生在重叠面的周围边缘部分，这主要是因为氧气在边缘处的电解液中溶解浓度高而引起的所谓的浓差腐蚀。因此轴承及零件在采取可靠的防锈处理前不能长时间重叠放置，在工序间尤其要引起重视。

2.4 大气中其它因素的影响

大气成分对腐蚀速度影响很大，当大气中含有二氧化硫（SO₂）、硫化氢（H₂S）、氯化钠盐分及灰尘等物质时，就加速腐蚀。

海水中含有盐分，随海风卷入沿海地区的大气层，或由于某些化工厂也可使氯气进入大气层，其中 Cl⁻ 半径很小，可以自由地透过水膜而进入金属表面，并能置换钝化层的氧离子，形成可溶性的氯化物，引起金属阳极过程溶解速度的加快。

大气中二氧化硫主要来自含硫燃料的燃烧，其加速腐蚀的作用：一是因为它溶解于水中变成亚硫酸（H₂SO₃）；二是因为金属表面多少有些触媒作用，二氧化硫被氧化成三氧化硫，而三氧化硫吸湿性强，吸水后生成硫酸（H₂SO₄）。亚硫酸和硫酸都是强酸。因此，加速了对钢铁和其它金属的腐蚀。据资料介绍，1 分子 H₂SO₄ 至少可使 100 个铁原子腐蚀。空气中的含硫化合物对活性较低金属银产生明显的腐蚀，使之很快生成银的硫化物而变色，影响表面质量和使用性能。

散落在大气中的灰尘对腐蚀的作用可分三类：

① 灰尘本身是活性物质，如（NH₄）₂SO₄ 溶解于水膜，提高了电解质的电导率，提高了酸度，加速腐蚀进行。

② 灰尘本身不是活性物质，但吸附了活性物质。如碳粒吸附了 SO₂，加速腐蚀。

③ 灰尘本身不是活性，又没吸附活性物质。如砂粒等，由于易使水分凝结，造成了浓差电池腐蚀。

从以上分析可见轴承生产环境对防锈的重要性，生产场地尽量避免临近火力发电厂等大量燃煤的企业，产生或使用氯硫产品的化工厂，避开风沙尘土严重地区。

3、轴承生产加工过程中的锈蚀及防护

轴承零件加工过程复杂，周期长，造成腐蚀的因素很多，以下介绍轴承的生产过程

中常见的一些锈蚀因素和防护措施。

3.1 残盐

轴承零件车加工后，为提高硬度，改变金相组织，需进行淬火处理，若采用盐浴淬火，淬火后的零件表面残盐未清洗干净，由于 Cl⁻ 的存在，常会造成大量锈蚀。可以利用具有防锈功能的水剂清洗剂进行多道清洗彻底去除盐分，消除锈蚀。

3.2 酸洗、酸印液

轴承零件经酸洗或酸印后，由于清洗不净，中和不彻底，造成生锈。如果这些零件直接进行磨加工，还将引起冷却液的变质而造成大批量锈蚀。可以把酸洗或酸印后的零件用碱液中和处理，清洗干净消除锈蚀。

3.3 手汗

手汗中含有乳酸、氯化钠等腐蚀物质，赤手取放工件，又未清洗干净，会引起“指纹锈蚀”。特别是在夏季手汗引起的锈蚀较多。主要的方法是减少手对轴承零件的接触，采用自动生产线和装配线，操作工佩戴手套拿取产品。特殊岗位挑选手汗轻的人员操作。

3.4 残磁

在加工过程中，零件和轴承被磁化，如果退磁不尽，就会吸附铁末灰尘，又不易清洗干净，极易吸潮，引起电化学腐蚀。磨加工中增加退磁次数和强度，确保将零件的残磁退尽。

3.5 煤烟、灰尘

煤烟中含有大量的二氧化硫（SO₂）、二氧化碳（CO₂）等物质，引起生锈。灰尘落在产品上，极易吸潮，成为腐蚀的媒介，或者其本身就有强腐蚀的作用。改善工作环境，车间禁用燃煤加热或取暖，消除烟尘。

3.6 凉风和潮气

夏季使用通风设备，空气中的大量潮气和腐蚀物质被送到工件或轴承面上，并由于温度下降，加大“凝露”现象，而造成锈蚀。加强车间温湿度控制，有条件的企业建造恒温除湿装配间可以提高产品质量，减少锈蚀风险，这也是精密轴承生产的必备条件。

3.7 生产与现场管理

在生产过程中，由于加工过程衔接不畅通，产品在车间停放时间过长而又不及时防锈；操作人员随便在冷却水或清洗液中洗手、洗抹布等脏物，造成冷却水和清洗液变质、失效等，引起轴承零件产生锈蚀。

另外，如清洗、防锈、包装材料选择和使用不当，防锈操作工艺不合理，或者防锈材料质量不合格，甚至错用了材料等，都会造成锈蚀。这是生产管理造成的问题，目

前成为防锈工作中的重点和难点。该工作贯穿到生产和质量管理的全过程，需要相关人员提高认识和能力，严格按照工艺程序操作。

四、常见的轴承锈蚀现象

1、片状黄锈

片状黄锈的特点是面积大、深度浅、容易发现。造成这种锈蚀的主要原因是轴承零件没进行防锈处理或不充分，由大气中的水分、二氧化硫（SO₂）、硫化氢（H₂S）、氧气（O₂）、二氧化碳（CO₂）或灰尘等引起。在夏季炎热和潮湿的情况下，特别是空气流动较大的地方存放的轴承或零件容易产生这种锈蚀。

2、蜂窝状孔锈

特点是锈蚀处呈较大的块状，表面突出，色黄疏松，表层黄锈容易擦去，下面是呈蜂窝状的黑色锈坑。这种锈蚀主要是残盐清洗不净、零件表面带有水滴或环境大气中Cl⁻含量大所造成的。

3、指纹锈

所谓“指纹锈”是指轴承表面的锈蚀形状呈指纹印状，能明显分辨出指纹的形状。这是赤手取放轴承或零件时手汗引起的锈蚀，特别是多汗的夏季容易产生。

4、黄印锈

其特点是深度浅，用砂布很容易擦掉，擦后没有锈坑和伤痕。堆垛的套圈端面产生的黄色油印；使用不合格的防锈油在轴承表面堆积成斑状油痕，在沾防锈油较厚的地方都容易出现这样的黄印锈。其主要原因是防锈材料重叠防锈性能不好，在充气不均匀的情况下引起的浓差腐蚀。

5、黑印锈

这种黑印锈刚开始可以擦掉，时间久了产生锈坑疤，是由于化学腐蚀产生的。主要原因是用酸液写字后中和不完全，或不小心把酸沾在产品上。也可能因为轴承包装材料防锈性差，内含腐蚀性成分，在与轴承的接触处产生黑印锈。

6、黑点锈

黑点锈的特点是面积小、深度大，不易察觉、不易去除。主要是由于零件带有残磁或清洗不净，表面沾有砂轮屑后引起的。

7、碰、划伤引起的锈蚀

锈蚀发生在划碰处，呈不规则黑色。其主要原因是碰、划处发生了电位改变，这些部位表面变得粗糙更易吸附水和腐蚀性物质，加速电化学腐蚀过程。

五、轴承锈蚀机理和防护方法总结

1. 轴承锈蚀的内在原因是金属的自由能高，存在着转化为低自由能的化合物的趋势；在大气环境中轴承的腐蚀机理主要是电化学腐蚀，并伴随化学腐蚀。

2. 轴承锈蚀的速度与环境条件密切相关，温度高及温差大，相对湿度大，腐蚀性物质，灰尘等因素均会加速轴承的锈蚀。

3. 轴承的腐蚀情况取决于金属材料的本身和环境条件两方面的因素。防止轴承锈蚀要从材料和环境着手，轴承的防锈措施概括如下：

3.1 提高轴承用材料的耐腐蚀性：选择不易与周围介质发生反应的金属材料，在轴承表面覆盖金属或非金属保护层；改善金属的组织，选取适当的加工工艺提高轴承用材料的一致性。

3.2 控制环境因素对轴承的腐蚀作用：控制工作环境中空气的相对湿度、温度及其变化可有效降低轴承锈蚀；严禁轴承及零件接触腐蚀性物质，加强生产现场管理，避免偶发因素引起轴承的锈蚀。

3.3 在生产和使用过程中采取有效防锈措施：目前主要是采用防锈油脂在轴承表面形成致密完整的保护膜，用钝化剂在轴承表面生成钝化保护膜，破坏轴承表面发生电化学腐蚀所必需的基本条件，保护轴承零件免受环境中各种腐蚀因素的影响，满足轴承正常的使用要求。

（王子君：教授级高工，洛阳轴研科技股份有限公司化工材料开发部部长，中轴协技委会防锈润滑专委会主任委员）

BEARING • 2010

2010 上海国际轴承峰会演讲之二十二（2010/9）