

等离子喷涂镍基合金涂层的组织与耐蚀性*

吴向清, 胡慧玲, 谢发勤, 孙 黎

(西北工业大学 航空学院, 西安 710072)

摘 要: 采用等离子热喷涂技术在 N80 钢表面制备了镍基合金涂层, 利用 SEM/EDS 和 XRD 以及电化学测试、盐雾试验等方法, 对镍基合金涂层的微观组织和腐蚀性能进行了研究。结果表明: 镍基合金涂层由单质 Ni 相及固溶体 $\text{Cr}_{1.2}\text{Ni}_{2.88}$ 、 FeNi_3 、 MoO_2 和 CuO 组成。在 5% NaCl 溶液中, 镍基合金涂层的腐蚀电流密度为 $1.2823 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 仅为 N80 钢的 1/50。在饱和二氧化碳的地层水 + 3.5% NaCl 溶液的酸性环境中, 镍基合金涂层的腐蚀电流密度为 $1.074 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 仅为 N80 钢的 1/25。在两种腐蚀环境条件下, 镍基合金涂层的极化曲线均有明显的钝化趋势, 具有良好的耐蚀性能。在盐雾腐蚀环境中, 镍基合金涂层的腐蚀速率是 N80 钢的 1/3, 显著提高了基体的抗腐蚀性能。

关键词: N80 钢; 等离子喷涂; 镍基合金涂层; 耐蚀性

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)05-0013-05

Microstructure and Corrosion Properties of Plasma Arc Spraying Ni-based Coatings

WU Xiang-qing, HU Hui-ling, XIE Fa-qin, SUN Can

(School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: Ni-based coatings were made on N80 steel by plasma arc spraying. The microstructure, chemical composition and the corrosion resistance of Ni-based alloy coatings were investigated by SEM/EDX, XRD, electrochemical and salt-fog test. The results showed that Ni-based alloy coatings constituted of Ni, $\text{Cr}_{1.2}\text{Ni}_{2.88}$, FeNi_3 , MoO_2 and CuO . In 5% NaCl solution, the corrosion current density of Ni-based alloy coatings was $1.2823 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, and only 1/50 of the N80 steel. In CO_2 saturated water and 3.5% NaCl solution, the corrosion current density of Ni-based alloy coatings was $1.074 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, and about 1/25 of the N80 steel. In the above two corrosion environment, the electrochemical polarization curves of Ni-based alloy coatings showed obvious passivation trend and the corrosion resistance of Ni-based alloy coatings was excellent. The salt-fog test displayed that the Ni-based alloy coatings exhibited better resistance than that of N80 steel, and the corrosion rate of Ni-based alloy coatings was about 1/3 of that of N80 steel.

Key words: N80 steel; plasma arc spraying; Ni-based coating; corrosion resistance

0 引 言

在石油、天然气的开采过程中, 油套管的腐蚀现象极为严重, 造成的经济损失非常巨大^[1-2], 其中 CO_2 腐蚀问题是石油天然气工业中常见的腐蚀类型^[3-4]。目前, 国内外管材业普遍关注一种含 Mo、Cu 的 G3 镍基合金钢, 其具有优良的抗氧化和大气腐蚀能力、抗应力腐蚀开裂和较高的抗局部腐蚀(点蚀、缝隙腐蚀)能力。在高温、高酸性油气开采中, 是油井管的主要选材之一。但是, 长期以来, 我国高腐蚀性油气井用 G3 油管钢全部依靠进口, 价格高昂, 不利于我国石油工

业的快速发展^[5-6]。而热喷涂技术具有生产效率高, 制备的涂层质量好, 喷涂的材料范围广, 成本低等优势, 近几十年来得到广泛应用^[7]。因此, 文中利用热喷涂技术, 在 N80 油套管钢表面通过等离子喷涂获得新型镍基合金涂层, 使其合金涂层成分与新型 G3 镍基合金成分组成相近, 并对涂层的耐蚀性能进行分析研究, 以达到提高管道防腐的耐蚀性、运行的安全性, 并节约油气田开发生产成本的目的。

1 试验方法

1.1 材料成分

试验材料为 N80 钢, 尺寸为 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 其各成分的质量分数为(%): 0.42 C,

收稿日期: 2011-04-28; 修回日期: 2011-08-10

基金项目: * 陕西省科学技术研究发展计划(2008K01-31)

作者简介: 吴向清(1968—), 女(汉), 福建莆田人, 副教授, 博士。

0.24 Si, 1.55 Mn, 0.012 P, 0.004 S, 0.051 Cr, 0.18 Mo, 0.034 Ni, 0.005 V, 0.010 Ti, 0.06 Cu, 余量 Fe。

1.2 涂层制备

试验选用喷涂粉末及配比为(质量分数): 44%~45% Ni, 20.5%~21.5% Cr, 8%~9% Mo, 17%~18% Fe, 2.5%~2.6% Cu 和 4%~5% Co。粒度为 38~58 μm 。利用 JB25 型电动搅拌机均匀搅拌 10 h, 使粉末充分混合。

等离子喷涂镍基合金涂层(简称“镍基合金涂层”)的主要工艺参数有工作电流、电压、送粉速度及流量和喷涂距离等。利用 GP-80 型高效大气等离子喷涂机制备涂层, 喷涂工艺参数为: 电压 55 V, 电流 500 A, 主气压 0.6 MPa, 次气压 0.6 MPa, 送粉量 12 g/min, 喷涂距离 120 mm, 厚度 300 μm 。工艺流程为: 丙酮对工件表面净化→表面喷砂粗化→工件预热→喷涂合金涂层。

利用 SRJX-8-13 型高温箱型电阻炉对涂层进行扩散热处理。温度 600 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间 1 h, 然后随炉冷却, 取出工件。

1.3 涂层性能评价

利用 SJM-5800 型扫描电子显微镜(SEM/EDX)观察分析涂层的微观形貌, 采用日立 D/MAX-570C 型 X 射线衍射仪分析涂层物相。

电化学性能试验利用 M2273 电化学综合测试系统, 采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 用控制电位法进行测试, 测试过程以电位为自变量, 电流为因变量。扫描速度 0.166 mV/min。试样工作面积 1 cm^2 , 试验腐蚀介质分为两种, 中性腐蚀环境为 5% NaCl 水溶液。酸性腐蚀环境为饱和二氧化碳的地层水+3.5% NaCl 溶液, 地层水中各离子浓度为: Na^+ 11.99 g/L, Mg^{2+} 1.05 g/L, Ca^{2+} 0.39 g/L, Cl^- 19.00 g/L, SO_4^{2-} 1.14 g/L, HCO_3^- 0.60 g/L, CO_3^{2-} 0.12 g/L, pH 为 3.0 ± 0.2 , 恒温水浴控温 $(35 \pm 2) ^{\circ}\text{C}$, 测试时间均为 40 min。

中性盐雾加速腐蚀试验采用 SY/Q 湿热盐雾试验箱, 溶液组成为 5% NaCl 溶液。试验条件及喷雾方法按 ISO3768-1976 标准进行, 即连续喷雾 8 h, 停止喷雾 16 h, 24 h 为一周期, 停止喷雾时间内不加热, 关闭盐雾箱, 自然冷却, 每一个周期取出试样进行观察, 采取定时称重并观测腐蚀形貌和产物, 利用失重法分析涂层的耐蚀性。

2 结果与讨论

2.1 形貌与组织

N80 钢工件表面等离子喷涂镍基合金涂层后, 所得涂层表面粗糙度较大但没有明显缺陷。图 1 为镍基合金涂层表面和截面的微观形貌。由图 1(a)可见, 喷涂粉末加热到熔融或高塑性状态后, 在高速等离子焰流的载引下, 高速撞击到工件表面后产生变形, 晶粒呈圆形扁平状紧密排列。由涂层的截面形貌可见(如图 1(b)), 涂层中无数变形粒子相互交错呈波浪式堆叠在一起形成层状组织结构, 与基体结合紧密。

利用能谱分析可得涂层元素组成, 如表 1 所示。涂层中镍元素含量超过 40%, 铬元素含量次之。喷涂过程中未造成涂层的污染, 涂层元素与设计元素基本一致。

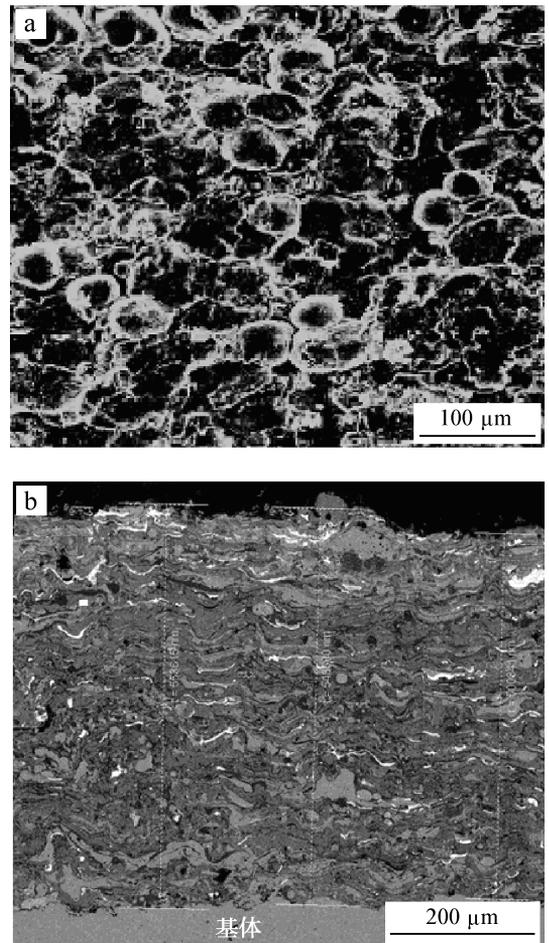


图 1 镍基合金涂层表面和截面的 SEM 形貌

Fig. 1 Surface and cross section morphology of Ni-based alloy coatings

表 1 喷涂材料喷涂前后成分对比(质量分数/%)

Table 1 The composition of spraying material before and after spraying (w/%)

成分	Ni	Cr	Mo	Fe	Cu	Co	其它
粉末	45	21.5	8	18	2.5	5	<0.15
涂层	41.24	27.93	6.73	14.34	3.53	5.83	<0.1

图 2 的等离子喷涂镍基合金涂层的 XRD 分析表明,涂层主要由单质 Ni 及固溶体 Cr_{1.2}Ni_{2.88}、FeNi₃、MoO₂ 和 CuO 组成。

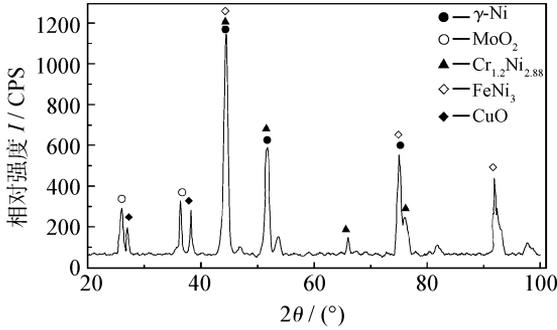


图 2 镍基合金涂层的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of Ni-based alloy coatings

2.2 电化学性能测试

2.2.1 中性腐蚀环境

图 3 为 N80 钢和镍基合金涂层在 5% NaCl 溶液中的极化曲线,运用 Tafel 极化曲线外推法计算各个试样的腐蚀电流和开路电位,结果如表 2 中所示。

由图 3 可知,镍基合金涂层相对 N80 钢为阴极性涂层,在 5% NaCl 溶液中,N80 钢的自腐蚀电位

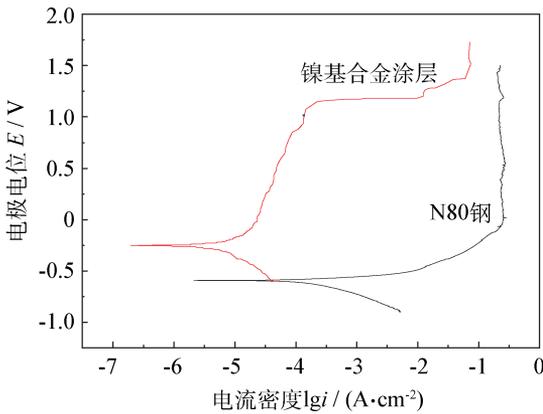


图 3 N80 钢和镍基合金涂层在 5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of N80 steel and Ni-based coatings in 5% NaCl solution

为-0.643 V,腐蚀电流密度为 8.129×10⁻⁵ A/cm²,且腐蚀过程中没有明显的钝化特征,腐蚀速度较快。镍基合金涂层电位较基体电位发生明显正移,自腐蚀电位为-0.2567 V,腐蚀电流密度仅为 1.2823×10⁻⁶ A/cm²,极化曲线有明显的钝化趋势,腐蚀速率明显降低,具有良好的耐蚀性。

表 2 中性腐蚀环境下,N80 钢和镍基合金涂层的自腐蚀电位与腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion ecorr and corrosion current density of N80 steel and Ni-based coatings in 5% NaCl solution

试样	N80 钢	镍基合金涂层
自腐蚀电位/V	-0.643	-0.2567
腐蚀电流密度/(A·cm ⁻²)	8.129×10 ⁻⁵	1.2823×10 ⁻⁶

2.2.2 酸性腐蚀环境

在酸性腐蚀环境中,N80 钢和镍基合金涂层的电化学极化曲线如图 4 所示,腐蚀电流和开路电位如表 3 所示。

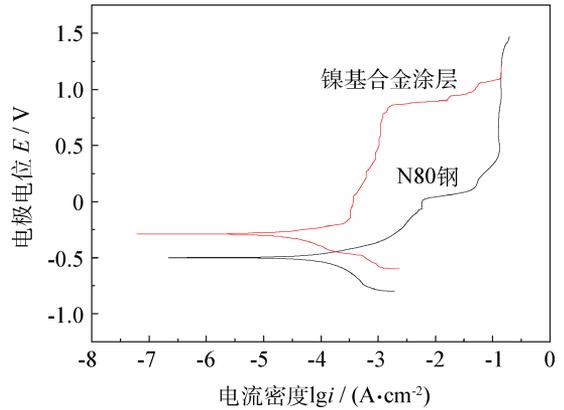


图 4 酸性条件下 N80 钢和镍基合金涂层的极化曲线
Fig. 4 Polarization curves of N80 steel and Ni-based coating in acidic solution

表 3 酸性腐蚀环境下,N80 钢和镍基合金涂层的自腐蚀电位与腐蚀电流密度

Table 3 Corrosion ecorr and corrosion current density of N80 steel and Ni-based coating in acidic solution

试样	N80 钢	镍基合金涂层
自腐蚀电位/V	-0.593	-0.262
腐蚀电流密度/(A·cm ⁻²)	2.88×10 ⁻⁵	1.074×10 ⁻⁶

由图4可知,在酸性腐蚀环境下 N80 钢没有钝化趋势,腐蚀电流较大,腐蚀较为严重。由于镍基合金涂层中含有 γ -Ni 以及 $\text{Cr}_{1.2}\text{Ni}_{2.88}$ 、 FeNi_3 等固溶体(图2),固溶体中 Cr 元素在腐蚀时能够形成 Cr_2O_3 膜层^[8],有效的阻碍腐蚀的继续发生,减缓腐蚀速率,镍基合金涂层的自腐蚀电位较基体电位发生明显正移,腐蚀电流密度仅为 N80 钢的 1/25,从极化曲线上看,镍基合金涂层有明显的钝化趋势,在钝化区域形成了 Cr_2O_3 膜层保护区。同时 MoO_2 和 CuO 弥散分布在涂层中,提高了涂层的耐蚀性。

2.3 中性盐雾腐蚀试验

图5为不同试样经过 480 h 盐雾腐蚀后的表

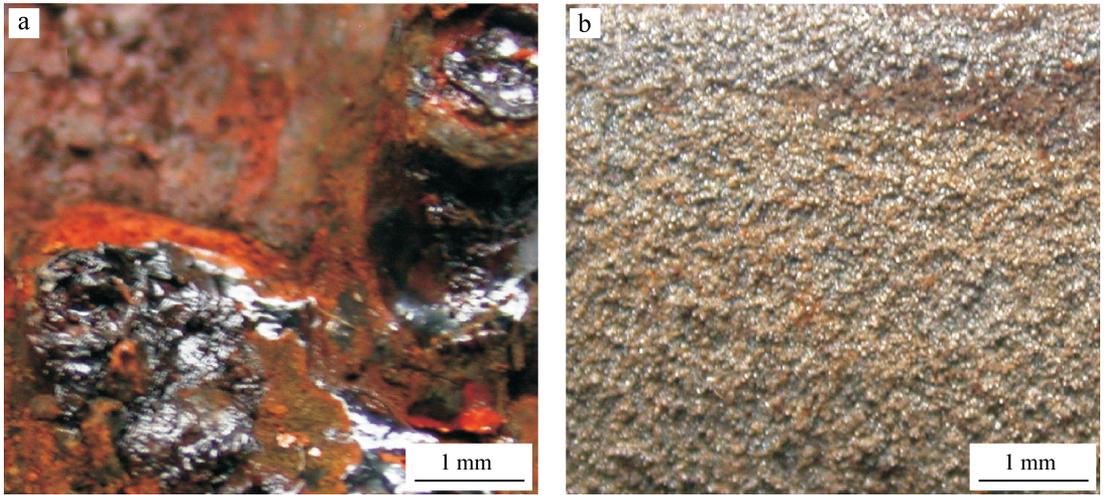


图5 盐雾腐蚀后不同试样的表面形貌 (a)N80 钢 (b)镍基合金涂层

Fig. 5 Surface morphology of different samples after salt spray test (a)N80 (b)Ni-based coating

表4 N80 钢和镍基合金涂层的盐雾腐蚀试验结果

Table 4 The result of N80 steel and Ni-based alloy coatings after salt-fog test

试样	原始质量 / g	腐蚀后重量 / g	腐蚀速率/ $(\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2})$	出现红锈时间/h
N80 钢	8.8429	8.6771	3.83796×10^{-5}	24
镍基合金涂层	9.7408	9.6958	1.04167×10^{-5}	408

3 结论

(1) 等离子热喷涂镍基合金涂层主要由单质 Ni 相及固溶体 $\text{Cr}_{1.2}\text{Ni}_{2.88}$ 、 FeNi_3 以及 MoO_2 和 CuO 组成。

(2) 在 5%NaCl 溶液中,镍基合金涂层的腐蚀电流密度是 N80 钢的 1/50。在饱和和二氧化碳的地层水+3.5%NaCl 溶液中,镍基合金涂层的

面形貌。N80 钢和镍基合金涂层经过 480 h 盐雾腐蚀后。N80 钢表面腐蚀严重。而制备的镍基合金涂层试样仅有部分红色锈迹附着于涂层表面,没有出现严重的腐蚀。

表4给出了不同试样在盐雾腐蚀试验中的腐蚀速率和开始出现红锈的时间。结果表明,制备镍基合金涂层试样出现红锈的时间为 408 h。腐蚀速率仅仅是 N80 钢腐蚀速率的 1/3。由于在镍基合金涂层中含有 Ni、Cr、Mo 等元素,Cr 可以在涂层表面形成致密的 Cr_2O_3 ,阻挡基体与腐蚀气氛的接触。而 Ni、Mo 的存在也可增强对 Cl^- 的抗腐蚀性^[9]。因此,多元镍基合金涂层对含有 Cl^- 的腐蚀环境具有很好的耐蚀效果。

腐蚀电流密度是 N80 钢的 1/25。在两种腐蚀环境中,镍基合金涂层自腐蚀电位都较 N80 钢基体电位发生正移,极化曲线有明显钝化趋势。

(3) 在盐雾腐蚀环境中,镍基合金涂层的腐蚀速率为 N80 钢腐蚀速率的 1/3。

(4) N80 钢表面制备的镍基合金涂层为层状组织结构与基体结合紧密,电化学测试和盐雾试验结果表明能够明显提高 N80 钢的耐腐蚀性能。

参考文献

[1] 孙海礁, 叶帆. 塔河油田油套管内壁的腐蚀与防护 [J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(5): 383-386.

[2] Fu Chaoyang, Zheng Jiashen, Zhao Jingmao, et al. Application of grey relational analysis for corrosion failure of oil tubes [J]. Corrosion Science, 2001, 43: 881-889

[3] 熊颖, 陈大钧. 油气田 CO₂ 腐蚀的防护技术研究 [J]. 全面腐蚀控制, 2007, 21(4): 2-4.

[4] Cui Z D, Wu S L, Li C F, et al. Corrosion behavior of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide [J]. Materials Letters, 2004, 58: 1035-1040.

[5] 王宝顺, 罗坤杰, 张麦仓, 等. 油井管用镍基耐蚀

合金的研究与发展 [J]. 世界钢铁, 2009, 5: 42-49

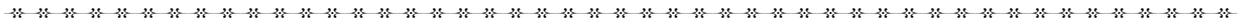
[6] 李鹤林, 张亚平, 韩礼红. 油井管发展动向及高性能油井管国产化(上) [J]. 钢管, 2007, 36(6): 1-6

[7] 戴达煌, 周克崧, 袁镇海. 现代材料表面技术科学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.

[8] 樊自拴, 孙冬柏, 俞宏英等. 等离子喷涂钼基非晶-纳米晶复合涂层的组织与性能 [J]. 材料热处理学报, 2005, 26(2): 90-93.

[9] 姜超平. 等离子热喷涂铝及其合金工艺研究 [D]. 西安: 长安大学硕士学位论文, 2006.

作者地址: 西安市友谊路 127 号 727 信箱 710072
 西北工业大学 航空学院
 Tel: (029) 8849 2344
 E-mail: wxqwsy@nwpu.edu.cn



• 学术动态 •

《中国机械工程技术路线图》面世

由中国机械工程学会组织编写的《中国机械工程技术路线图》于 2011 年 8 月正式出版,再制造技术重点实验室作为国内引领再制造研究的权威单位,负责了再制造章节的撰写任务。该书对未来 20 年机械工程技术发展进行了预测和展望,是面向 2030 年我国机械制造技术如何实现自主创新、重点跨越、支撑发展、引领未来的战略路线图。路线图力求引领我国机械工程技术和产业的创新发展,进而为我国建设创新型国家,实现由制造大国向制造强国的跨越,提升综合国力和国际竞争力发挥积极作用。

再制造作为未来机械制造领域的重要技术支撑在路线图中被予以高度重视和体现,路线图重点介绍了未来 20 年影响再制造产业发展的再制造拆解与清洗技术、再制造损伤检测与寿命评估技术、再制造成形与加工技术和再制造系统规划设计等技术的发展趋势,这些技术的突破将提升我国再制造产业发展,从而进一步影响我国制造业未来的发展。

(史佩京 供稿)

第九届全国表面工程学术会议征文通知

中国科学院宁波材料技术与工程研究所承办的第九届全国表面工程学术会议暨第四届青年表面工程学术论坛将于 2012 年 10 月 26 日~28 日在宁波举行,将为我国相关专业领域的学术交流和学术界与沿海企业的对接提供一个重要的平台。值此二年一届的表面工程盛会筹备之际,现面向国内表面工程领域的专家、学者和企业界人士征集会议论文。

征文范围包括表面工程基础理论、表界面科学、物理气相沉积和化学气相沉积薄膜技术、电/化学沉积、阳极/微弧氧化等液相表面处理技术、喷涂及自动化表面工程技术、化学表面热处理、三束材料表面改性技术、氮化、渗碳、三束等材料表面改性技术、功能薄膜(光、电、磁功能薄膜)、有机涂层技术、分子薄膜、微纳表面工程、摩擦、磨损与润滑、腐蚀与防护技术、生物表面工程以及其它表面工程相关研究。

本届会议论文将出版论文集,会议组织委员会正在与美国 Scientific Research Publishing(SRP)公司商讨会议论文 ISTP 和 EI 收录检索事宜,具体结果将在第二轮通知中公布。报告题目和摘要中英文版截稿日期为 2011 年 12 月 31 日,论文全文截稿为 2012 年 5 月 31 日。会议统一投稿邮箱:bmgc@nimte.ac.cn

(王文宇 供稿)