

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190130002

Ni-WC 涂层在饱和 H₂S 溶液中的磨损和腐蚀行为

王亚楠, 刘 涛, 郭章伟, 陈海龔, 郭 娜, 赵倩玉, 潘 帅

(上海海事大学 海洋科学与工程学院, 上海 201306)

摘 要: 为了提高深海石油钻采工具的耐磨耐蚀性能, 利用等离子转移弧堆焊 (PTA) 在不锈钢表面制备了不同球形碳化钨 (WC) 含量的镍 (Ni) 基涂层, 并研究了该涂层在饱和硫化氢 (H₂S) 溶液中的耐磨损与腐蚀性能。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱仪等方法研究了涂层的表界面形貌和组成结构。利用显微硬度测试仪和摩擦磨损测试仪研究了涂层的耐磨损性能。通过极化曲线和 3D 光学轮廓仪等方法研究了涂层在 H₂S 溶液中的腐蚀速率和点蚀分布。结果显示, 球形 WC 粉末的 Ni 基合金颗粒经过离子转移电弧堆焊在合金钢表面形成的涂层, 其主要成分为 WC, W₂C, Ni 和 Ni₃Fe。但 WC 的体积分数对于涂层的耐磨耐蚀性能影响较大, 当 WC 的体积分数为 60% 时 (Ni-60%WC), 涂层在 H₂S 溶液中的耐磨与耐蚀性能均优于单纯的 Ni 基涂层和 Ni-30%WC 涂层。因此, 文中研究为深海石油钻采工具的表面防护提供了一种新的思路 and 选择。

关键词: 等离子转移电弧堆焊; Ni-WC 涂层; 耐磨性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG156.88; TB114.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)04-0063-11

Wear and Corrosion Behaviour of Ni-WC Coatings in Sulfuretted Hydrogen Medium

WANG Yanan, LIU Tao, GUO Zhangwei, CHEN Haiyan, GUO Na, ZHAO Qianyu, PAN Shuai

(College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: To improve the abrasion and corrosion resistance of deep-sea oil drilling tools, in this study, Ni-based coating containing different content of WC particles were coated on the stainless steel by plasma transferred arc (PTA). The abrasion and corrosion behaviors of the coating were studied in the saturated sulfuretted hydrogen medium. The morphology and composition of the coating were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy with an energy dispersive spectrometer, X-ray photoelectron spectroscopy. Micro-hardness test, friction and wear test were taken to value the hardness and wear resistance. Corrosion resistance and pitting distribution of the coating were studied by the potentiodynamic polarization and 3D optical profilometer. Results show that the Ni-WC coating, which is prepared by PTA process, is consisted of WC, W₂C, Ni and Ni₃Fe. However, the volume fraction of WC has a great influence on the abrasion and corrosion resistance of the coating. When the volume fraction of WC is 60%, Ni-60% WC coating exhibits higher wear and corrosion resistance in H₂S medium compared with the other groups (Ni alloy coating and Ni-30% WC). Therefore, it introduces a new perspective and an option for abrasion and corrosion control in deep-sea oil drilling environment.

Keywords: plasma transferred arc; Ni-WC coatings; wear resistance; corrosive resistance

收稿日期: 2019-01-30; 修回日期: 2019-07-14

通信作者: 刘涛 (1979—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 深海材料腐蚀与防护; Email: liutao@shmtu.edu.cn

基金项目: 上海市军民融合发展专项资金科技创新支持项目 (2019-jmrh1-kj45); 国家自然科学基金 (41976039); 上海市自然科学基金 (19ZR1422100)

Fund: Supported by Shanghai Special Fund for Integration of Military and Civilian Development (2019-jmrh1-kj45), National Natural Science Foundation of China (41976039) and Shanghai Natural Science Found (19ZR1422100)

引用格式: 王亚楠, 刘涛, 郭章伟, 等. Ni-WC 涂层在饱和 H₂S 溶液中的磨损和腐蚀行为[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 63-73.

WANG Y N, LIU T, GUO Z W, et al. Wear and corrosion behaviour of plasma transferred arc Ni-WC coatings in sulfuretted hydrogen medium[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 63-73.

0 引 言

深海石油和天然气开采工业的很多设备，例如扶正器，钻杆和高压泥浆管道，这些设备需要抵御包括固体颗粒和 H₂S 在内的磨蚀和腐蚀^[1-2]。在腐蚀性介质中，利用耐磨耐蚀涂层是保护材料的有效方法之一^[3]。等离子转移电弧堆焊 (PTA)，热喷涂和激光熔覆是用于制备金属基复合涂层 (MMCs) 的 3 种最常用的方法^[4-6]。低成本，效率高，易于表面预处理，以及涂层和基材之间的良好结合力使 PTA 成为 MMCs 中应用最广泛的一项技术^[7-9]。而 Ni 基高粘合强度和优异的耐磨性和耐腐蚀性，使得 Ni 基合金成为 MMCs 中最常见的合金材料^[10-13]。在 Ni 基合金中，通常会添加具有高硬度和高润湿性的 WC 颗粒，作为一种合适的增强相，其可以增强 MMCs 的硬度和耐磨性^[14-20]。但铸造的 WC 颗粒形状不规则，多为针状，片状，容易引起应力集中和裂缝。通过球化处理制备的结构均匀的球形 WC 粉末，克服了传统不规则形状 WC 粉末的性能缺陷，使涂层具有优异的耐磨性和韧性^[21-23]。

金属基涂层的腐蚀和磨损行为受到很多因素的控制，例如其中的碳化物颗粒的大小和分布，体积分数，相和硬度^[2,7,24-26]。已经证明，通过减小 WC 颗粒的大小可以提高 MMCs 的硬度^[27]。不同 WC 含量对涂层磨损行为的具有显著影响，但当 WC 含量超过一定量时，随着 WC 含量的增加，涂层的磨损行为没有改善。有人提出，在 Ni 基合金中 WC 颗粒的非均匀分布会引起这种现象^[28-30]。由于 WC 颗粒的溶解，游离碳被释放，并且冷却阶段，在 Ni 基合金和 WC 之间的钨迁移到 Ni 基合金中，这对腐蚀和磨损行为具有显着影响^[31-35]。

对于 Ni-WC 涂层的耐磨与耐蚀性，国内外报道较多并取得了丰富的研究成果，以往的 Ni-WC 涂层的研究都集中在干燥或 NaCl 液体环境中的磨损和腐蚀行为，且这些涂层中使用的 WC 的形状是不规则的，这对涂层的耐磨性是不利的^[28-30,36-38]。深海石油钻采过程中很多环境均含有大量的 H₂S，而球形 WC 增强的 Ni 基复合涂层在饱和 H₂S 介质中的磨损和腐蚀行为尚无研究。文中研究采用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD)，显微硬度测试仪，摩擦磨

损测试机和 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了不同球形 WC 含量的镍基复合涂层在饱和 H₂S 模拟海水中的磨损腐蚀特性。

1 试 验

1.1 材料

通过 PTA 工艺，将体积分数为 30% 和 60% 的球形 WC 粉末的 Ni 基合金颗粒堆焊在 304L 不锈钢上。等离子堆焊的粉末采用 Ni 基粉末 (Hoganas Co Ltd, 瑞典) 和球形铸造的 WC(HC Starck Inc, 德国)。等离子堆焊的设备为 PTA-PHE 型等离子转移弧堆焊机 (Saint-gobain, 法国)，其工艺参数：电流 130 A、电压 30 V、送粉速率 10 g/min 和速度 50 mm/min。Ni 基合金的化学成分示于表 1 中。

表 1 Ni 基合金组成

Table 1 Composition of the Ni-based alloy (w / %)					
Element	Cr	B	Si	Fe	Ni
Component	10.0	1.8	2.5	20	Bal.

抛光涂层，然后在丙酮中通过超声处理，去除试样表面的油污，并在空气中干燥。使用 25% HNO₃ 和 75% HCl 溶液做刻蚀液，对试样表面进行化学蚀刻，进行涂层金相微观结构观察。因为 WC 粉的比重比镍粉要大，所以在堆焊过程中 WC 会沉积到涂层下部，为了测试含碳化钨镍基涂层的耐磨与耐腐蚀性能，样品需要用砂纸打磨至刚刚露出碳化钨，并保证涂层厚度的一致性。后续各种电化学和摩擦性能测试，涂层样品都是利用这种方法进行打磨。

1.2 微观结构观察

使用 SEM(JEOL, JSM-7500F)，在背散射模式下进行显微结构观察，并使用能谱仪 (EDS) 分析元素分布。使用显微硬度测试仪测试覆盖层的横截面硬度，其中载荷 200 g。在进行磨损和腐蚀行为测试之前，通过 X 射线衍射仪 (PANalytical X'Pert PRO XRD) 在 40 kV、10 mA、Cu K α 辐射源和 2 θ =(10°~80°) 扫描确认涂层的物相组成。使用具有 Al K α 激发源的 XPS 来分析涂层表面的腐蚀产物组成。

1.3 电化学测试

介质由模拟海水 (3.5% NaCl 溶液) 和饱和

H₂S 组成,测试温度为 25 ℃。利用 PGSTAT 302N (AUTOLAB) 电化学工作站进行开路电位 (OCP) 和动电位极化测试。用环氧树脂密封样品表面,测试面大小为 1.00 cm²。使用 Pt 片作为对电极,饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极的标准三电极电池。将试样浸泡在介质中 3 h,以确保在动电位极化测量之前获得稳态条件。在稳定的 E_{oc} 值下记录不同涂层表面的 OCP 曲线,范围为 ± 0.001 mV。根据 ASTM G5 标准,在 $-0.5V(E_{oc})$ 至 $+1V(E_{oc})$ 的电位扫描范围内以 1 mV/s 进行动电位极化测量。获得腐蚀电位 (E_{corr}),腐蚀电流密度 (I_{corr}) 和其他参数的值。

1.4 摩擦磨损试验

根据 ASTM G99 的标准,使用摩擦磨损试验机 (Bruker, UMT-3) 来进行磨损试验。实验介质由模拟海水 (3.5% NaCl 溶液) 和饱和 H₂S 组成。测试温度为 25 ℃。其中载荷 50 N,滑动幅度为 5 mm,在 2 Hz 的往返速率下进行磨损实验。将具有 8 mm 直径的 WC(94HRA) 球用作对磨体。在磨损测试之后,用乙醇冲洗磨损的表面并干燥。通过 SEM 和 EDS 研究磨损表面的形态和化学组成。磨痕的轮廓由光学轮廓仪测定。

1.5 浸泡测试

将涂层浸泡在饱和 H₂S 介质中 30 d,通过 XPS 和光学轮廓仪研究涂层表面腐蚀产物组成及形貌。

2 结果与讨论

2.1 涂层微观结构及组成

颗粒直径分布如图 1 所示,镍基合金颗粒直径大约分布在 55~90 μm 之间,而球形碳化物大部分颗粒直径为 150 μm 左右。

Ni-30% WC 涂层和 Ni-60% WC 涂层的截面 SEM 如图 2 所示,WC 由于密度较大,在堆焊时容易沉降到涂层底部。在后续电化学和摩擦性能测试前,将用砂纸打磨至刚好露出 WC 颗粒,并保证涂层厚度的一致性。

利用 SEM 的 BSE 模式进行涂层的微观结构观察,如图 3 所示。Ni 基固溶体是图 3(a) 中 Ni 基涂层微观结构的主要成分。

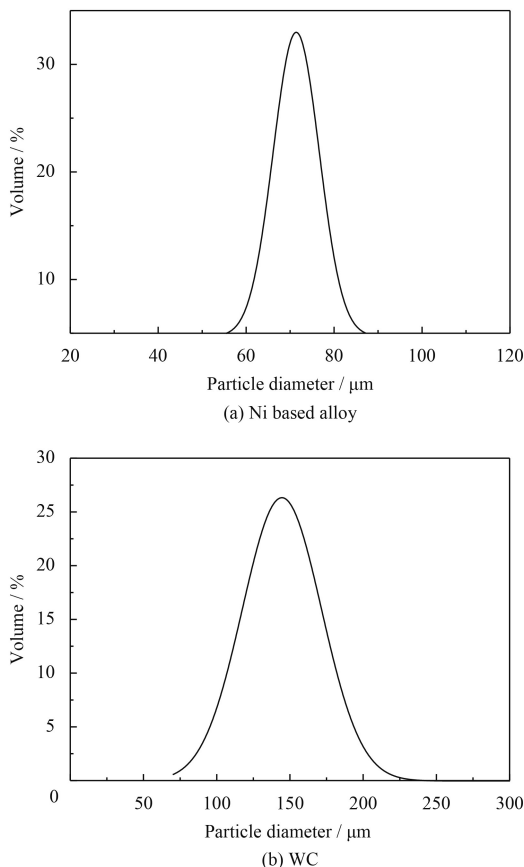


图 1 Ni 基合金和 WC 颗粒的直径分布

Fig.1 Diameter distribution of Ni based alloy particles and WC particles

Ni-30% WC 和 Ni-60% WC 涂层的微观结构由富 Ni 的枝晶间共晶组织,含有 W 的树枝状 Ni 基固溶体,和堆焊过程形成的沉淀 WC 组成。所有的球形 WC 颗粒都嵌在 Ni 合金基质中。相对于 Ni-30% WC 涂层, Ni-60% WC 涂层具有较小的晶粒尺寸。而较小晶粒尺寸会导致涂层表面更加坚硬。在 Ni-30% WC 和 60% WC 涂层中除了独立的 WC 相,还含有 Ni 和 W 形成的固溶体及未完全熔化的 WC 和 W₂C 增强相。这是由于 PTA 的高加热速度,使得小部分球形 WC 颗粒熔化。通过快速凝固, Ni 和 W 形成固溶体,这些固溶体分布在镍基树枝状晶体之间使得基体得到强化^[39]。

在 PTA 工艺之前, WC 颗粒和镍基颗粒已经完全混合均匀。然而, WC 的密度 (9.5 g/cm³) 和 WC 的熔点 (2870 ℃) 均高于 Ni 基合金,导致 PTA 后涂层中 WC 的分布不均匀,球形 WC 颗粒在涂层底部富集,图 2 中的 Ni-WC 涂层截面图可

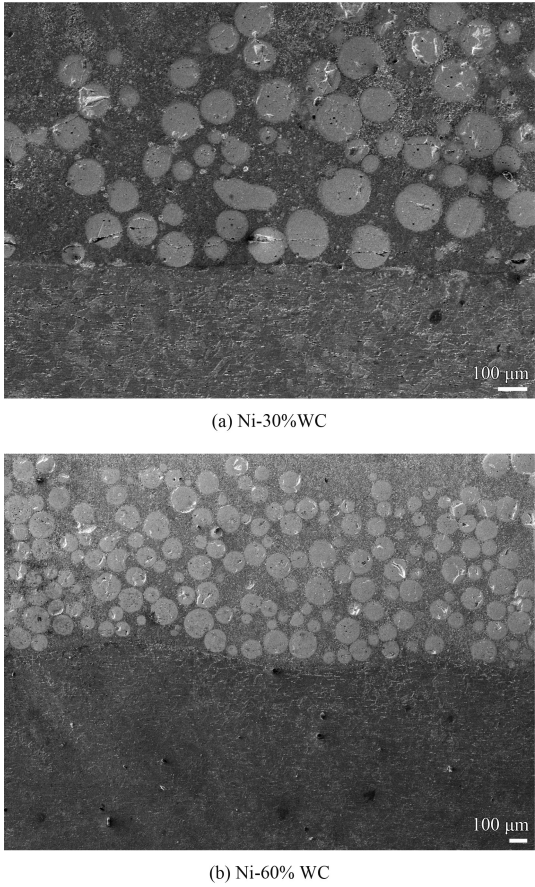


图2 Ni-30%WC 和 Ni-60%WC 涂层的截面形貌
Fig.2 Cross section morphologies of Ni-30% WC and Ni-60% WC coatings

以看到这一现象，这是由于复合涂层中不同材料的密度差异造成的，在实际涂覆过程中很难避免，这会在一定程度上造成涂层耐磨耐蚀性能的不均匀性。但是，WC 的沉积也会增强涂层-合金钢界面处的耐磨耐蚀性能。将涂层统一打磨到露出 WC 相，从而减少了 WC 沉降所带来的影响。

3 种涂层的显微硬度分布如图 4 所示。WC 的硬度约为 1980 HV，这是 Ni 基相硬度的两倍以上。Ni-60%WC 的硬度大于 Ni-30%WC，这是由于沉淀碳化物和树枝状富 W 的 Ni 基固溶体的增加引起的。涂层的底部具有更高的硬度，因为 WC 在底部的沉积导致更高的 WC 和 W₂C 硬质相分布^[25]。热影响区的厚度约为 250 μm。

图 5 为 3 种涂层表面的 XRD 图谱。Ni 基涂层的主要物相是 γ-Ni 和 Ni₃Fe。铬 (Cr) 和硼 (B) 元素主要形成 CrB。Cr 溶解在 γ-Ni 相中。与 Ni 基涂层相比，Ni-WC 涂层中出现 WC 和 W₂C 的峰，这会改善 Ni-WC 涂层的显微硬度和耐磨

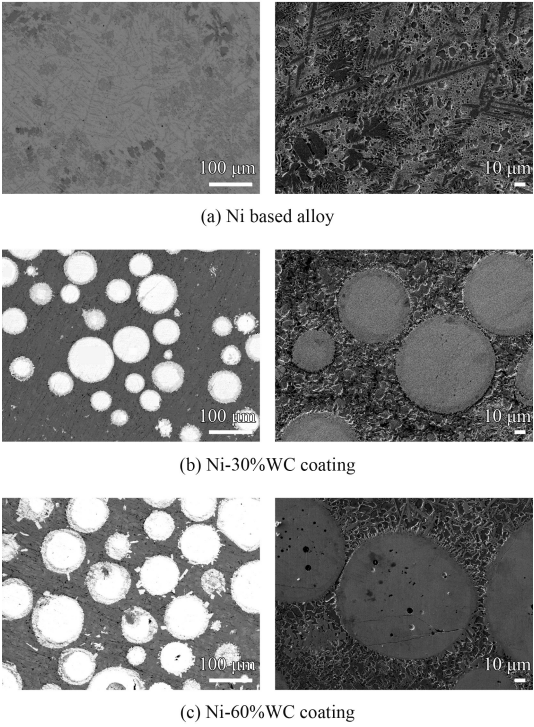


图3 3 种涂层的表面微观组织
Fig.3 Surface microstructure of three coatings

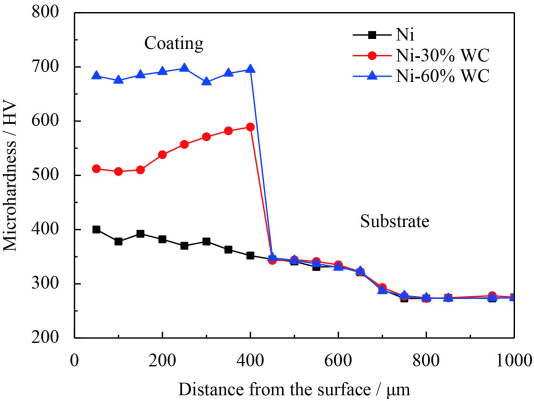


图4 Ni 基合金、Ni-30% WC 和 Ni-60% WC 涂层的显微硬度
Fig.4 Microhardness of Ni-based, Ni-30% WC, and Ni-60% WC coatings

性^[40-42]。吉布斯自由能计算表明，熔池中的 CrB₂ 在热力学条件下可以自发成核，液相中的 Cr 和 B 以及 CrB₂ 颗粒通过扩散反应沉淀形成 Cr₃B₂。在 Ni-60% WC 涂层中存在 Cr₃B₂ 也可以增强其耐腐蚀性和耐磨性^[42-43]。Ni-30% WC 涂层中 Ni 基合金颗粒的含量为 70%，而 Ni-60% WC 涂层中的含量为 40%。Ni 元素含量越高，Ni₃Fe 的形成越多，Ni-30% WC 涂层中 Ni 和 Ni₃Fe 的峰值比 Ni-60% WC 涂层更高。

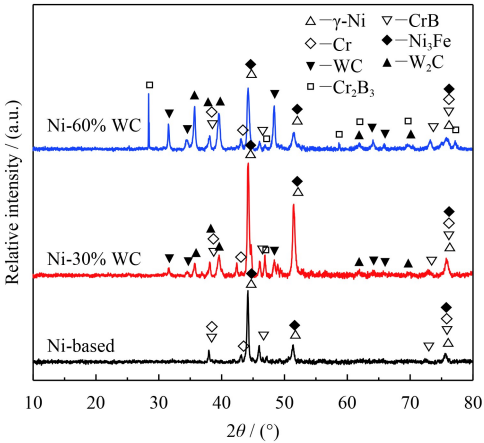


图 5 Ni 基合金、Ni-30% WC 和 Ni-60% WC 涂层的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of Ni-based, Ni-30% WC and Ni-60% WC coatings

2.2 摩擦磨损试验

摩擦因数 (μ) 为切向摩擦力 (F_T) 与施加的法向力 (F_N) 之间的比值^[44]。图 6 为 3 种涂层在硫化氢介质条件下的摩擦因数 (COF)。Ni 基涂层的 COF 增加至 0.35, 然后在 0.3~0.35 之间变化。Ni-30% WC 涂层 COF 增加到 0.3, 然后在 0.2~0.25 之间变化。Ni-60% WC 涂层 COF 增加到 0.3, 然后迅速下降到 0.2 且在 0.2~0.25 之间变化。由于粘着磨损, Ni 基涂层具有最大的 COF 值。其磨损机理与 Ni-WC 涂层磨损机制不同, 后者在添加 WC 颗粒后变为磨料磨损。对于 Ni-30% WC 和 Ni-60% WC 涂层, COF 值最初增加是由于镍基体耐磨性差, 所以基体首先脱落, COF 值增加。

与干滑动相比, 3 种涂层的 COF 值下降, 这归因于介质的润滑效果^[45]。通常, 涂层表面和 WC 球不均匀, 并且存在大量凸起阻碍相对运动。摩

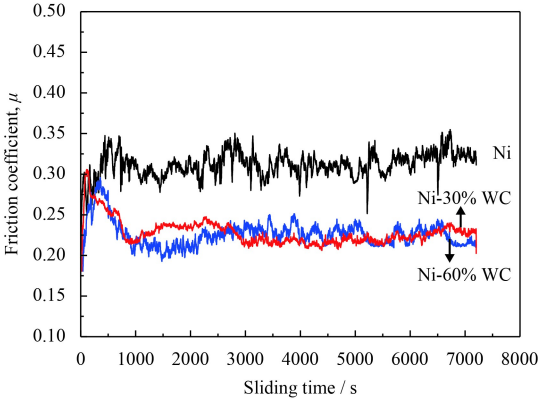


图 6 3 种涂层的摩擦因数随时间的变化
Fig.6 Variation between friction coefficient of three coatings and sliding time

擦副之间的接触面积在初始摩擦中相对较小, 并且载荷将导致涂层的塑性变形, WC 球和涂层表面将通过破坏凸起来棘轮以克服障碍物。在此阶段, COF 迅速增加, 磨损能力大, 产生大量碎屑, 显示出典型的磨合期特征。随着摩擦和磨损的进行, COF 减少, 这是因为涂层表面上碎屑的配合介质的润滑作用。然后摩擦磨损接触面积增大, 碎屑会起到磨料的作用, 使 COF 增加并逐渐变平, 摩擦变为稳态。

图 7 和表 2 表明, 添加 WC 后, 显微硬度的

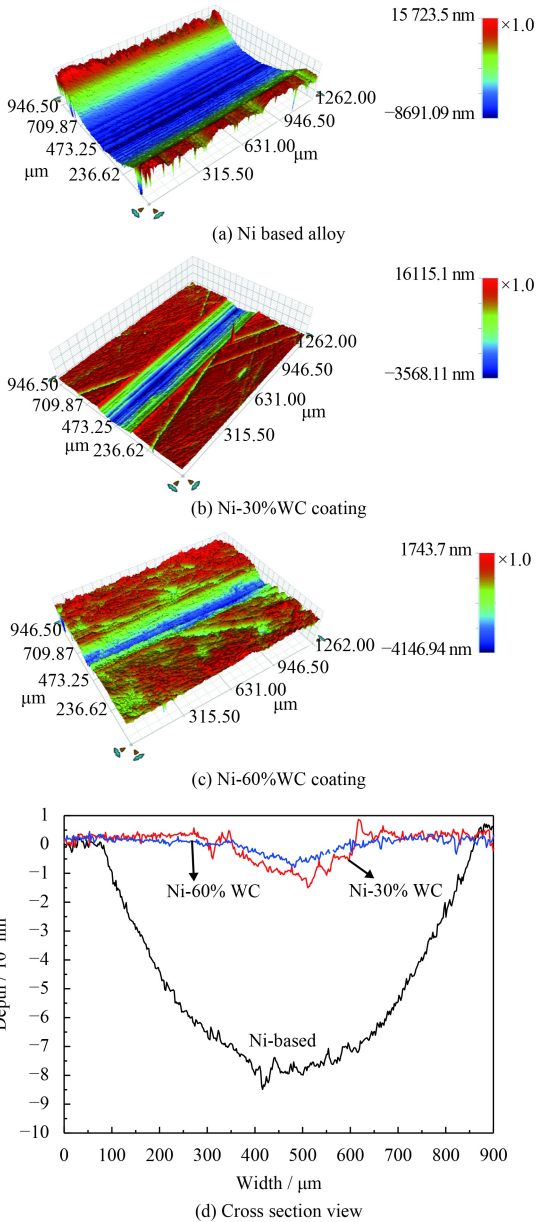


图 7 3 种涂层在 H₂S 溶液介质中磨损后的 3D 磨痕形貌及截面磨痕深度
Fig.7 3D profiles of wear tracks and cross section depth for three coatings after tribological test in a sulfuretted hydrogen medium

增加改善了涂层的耐磨性。Ni-60%WC 涂层具有最低的 COF 和磨损量。通过研究磨痕的形状来计算涂层的磨损率，图 7 显示了磨痕的 3D 表面形态。

Ni 基涂层上的磨痕最大、最深。Ni-60%WC 涂层具有最浅的磨痕，这表明 Ni 基合金的耐磨性通过 W 和树枝状碳化物固溶体得到了增强。

表 2 显示了根据磨痕的 2D 数据计算的磨损率，如公式 (1) 所示：

$$W=V/(L\times S)$$

(1)

其中 W 是磨损率，V 是磨损量，mm³；L 是载荷，N；S 是滑动距离，m。

Ni-WC 涂层磨损率低于 0.281×10⁻⁶ mm³ N⁻¹·m⁻¹，表明 Ni-WC 涂层的耐磨性能显著提高。硬度、微观结构、塑性变形能力、抗裂纹成核和扩展以及涂层的杨氏模量都会影响它们的磨损性能^[46]。通常硬度被认为是有助于提高耐磨性的主导因素。然而，由于不同的磨损机制，涂层的硬度具有复杂的影响效果。WC 体积分数对耐磨性具有很大

表 2 3 种被测涂层的磨损率及磨损速率

Coating	Ni	Ni-30% WC	Ni-60% WC
Average width of wear scar/μm	11.029	2.065	1.378
Average depth of wear scar/μm	303.01	136.04	54.23
Wear volume/10 ⁻³ mm ³	3.334	0.281	0.075
Wear rate/10 ⁻⁶ (mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹)	1.667	0.141	0.038

的影响^[46-47]，耐磨性随着 WC 含量的增加而增加^[48]，与研究中的发现较高的 WC 含量导致了涂层具有更好的耐磨性的结论相符。

如图 7 和图 8 所示，通过磨痕的表面形态研究磨损机理。磨损可归因于粘着磨损，分层和塑性变形^[49]。WC 颗粒的体积分数决定了涂层的耐磨性^[50]。Ni 基涂层中磨痕最深，主要是由较软 Ni 基合金的磨损引起的，该涂层的磨损率高于含有 WC 的涂层。在图 8(a) 的磨痕处检测到氧化物，该磨痕来自 Ni 基合金的氧化物。这表明 Ni 基涂层的磨损是由于 Ni 氧化物的脱层。等离子堆

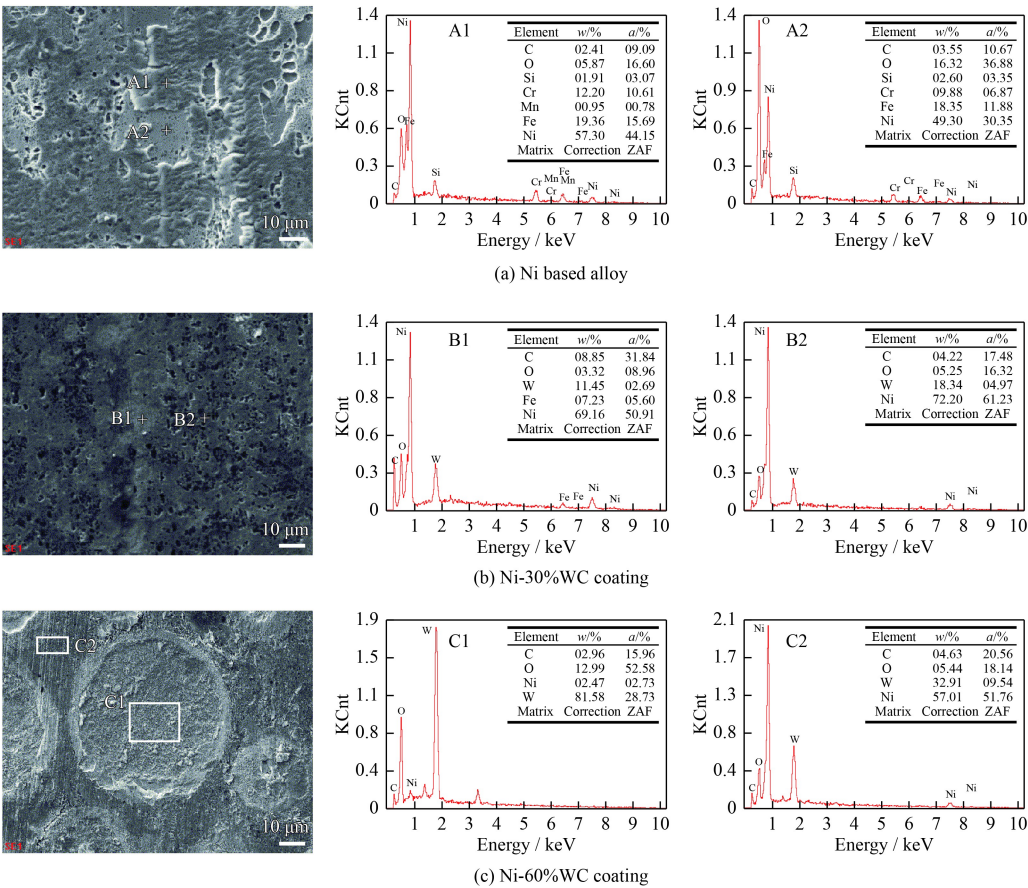


图 8 3 种涂层在 H₂S 溶液介质中经摩擦磨损后的形貌及 EDS 分析

Fig.8 SEM images and EDS analysis of three coatings after tribological test in a sulfuretted hydrogen medium

焊涂层具有层间结构, 具有层间缺陷, 这导致层间结合力变小。当用 WC 球研磨 Ni 基涂层时, 粘附效应可能导致微裂纹沿着夹层缺陷扩展, 导致涂层剥离。由于 Ni 基涂层的硬度低于 WC 球, Ni 基涂层的塑性变形是由 WC 球的挤压形成。在摩擦过程中, 在溶液中 O₂ 的作用下, 大部分碎片在剥离前被氧化成 Ni₂O₃。对 Ni 基涂层接触面的 EDS 分析表明, 剥离层含有高 O 元素, 结合摩擦后涂层的形貌, 可以推测磨损机理主要是塑性变形, 粘着磨损和氧化磨损。

在添加 WC 颗粒之后磨损机制改变为磨料磨损。在图 8(b) 的摩擦过程中, Ni-30%WC 涂层中的 WC 颗粒被损坏, 这是磨料磨损的证据。除此之外, 仍存在氧化和粘着磨损^[26, 51]。

随着 WC 质量分数的增加, 磨料磨损开始在 Ni-60%WC 涂层中占主导地位。粘着磨损和氧化磨损仅发生在早期阶段。在图 8(c) 中, 残留的碎片是小的 WC 颗粒。Ni-60%WC 涂层由磨料磨损形成磨痕。WC 球, 涂层和微小 WC 颗粒的共同作用将 Ni-60%WC 涂层的磨损机制转变为三体磨料磨损。

2.3 电化学测试

开路电位和动电位极化曲线被用于研究不同 Ni-WC 涂层在 H₂S 溶液中的腐蚀。图 9 中所示的 3 种涂层的 OCP(*E*_{oc}) 曲线, 随着浸渍时间的增加, *E*_{oc} 先正移后负移, 一段时间后趋于稳定。但总体来说, 添加了 WC 之后, 开路电位负移。开始阶段, *E*_{oc} 的正移是由于 H₂S 导致的阳极溶解, 在涂层表面上沉积硫化物膜, 影响了阳极反应。随着时间的延长, 表面上形成的黑色腐蚀膜, *E*_{oc} 变得稳定。WC 体积分数影响最终的 OCP。加入 30% 体积份数的 WC 后, *E*_{oc} 有负移, 可能是由于 WC 的掺杂, 使得 Ni 和 WC 之间发生电偶腐蚀。但是, 随着 WC 含量的增加 (60%), 复合材料的主要成分由金属镍变成了自腐蚀电位更正的碳化钨, 导致 *E*_{oc} 的正向移动^[52]。

在图 10 中, 极化曲线显示工作电极的阳极和阴极腐蚀动力学, 其相应的电化学参数如表 3 所示。结果显示 Ni-30% WC 涂层腐蚀最为严重, 其 *i*_{corr} 为 2.6×10⁻⁶ A/cm²。Ni 基涂层和 Ni-60% WC 涂层的腐蚀电流密度较小, 分别为 1.6×10⁻⁶ A/cm² 和 1.5×10⁻⁶ A/cm²(表 3)。这是由于镍基涂层受到钝化膜的保护。而在 Ni-30% WC 涂层中, 由于少量 WC 的添加, 使得 Ni 基合金由于电偶腐蚀优先溶解, 这是造成较为严重腐蚀和点蚀

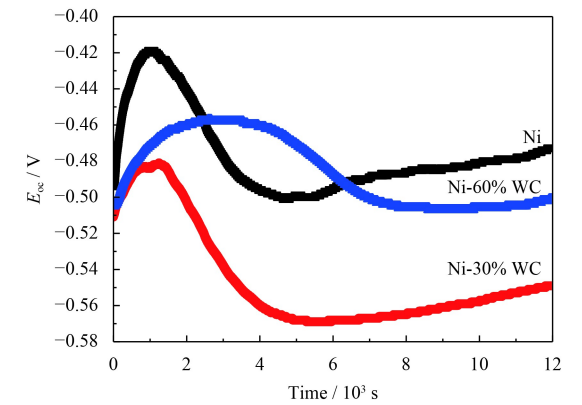


图 9 Ni 基合金、Ni-30% WC 和 Ni-60% WC 涂层在饱和 H₂S 溶液介质中的开路电位

Fig.9 Open circuit potential (*E*_{oc}) of the Ni-based, Ni-30% WC, and Ni-60% WC coatings in a sulfuretted hydrogen medium

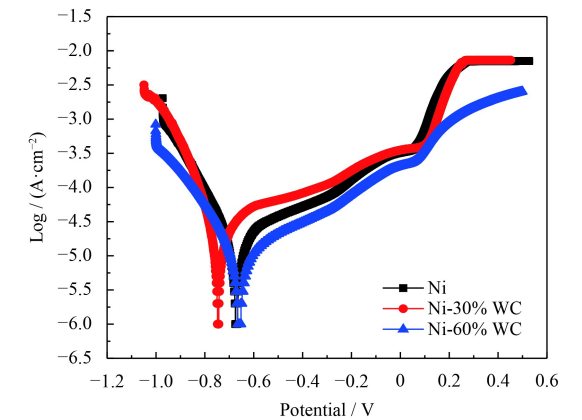


图 10 3 种涂层在饱和 H₂S 溶液介质中的动电位极化曲线

Fig.10 Potentiodynamic polarization curves of three coatings in a sulfuretted hydrogen medium

表 3 3 种涂层在 H₂S 溶液中的动电位极化拟合结果

Table 3 Corresponding electrochemical parameters of three coatings in a sulfuretted hydrogen medium						
Sample	<i>E</i> _{corr} /V	<i>i</i> _{corr} / A·cm ⁻²	<i>R</i> _p / Ω	<i>ba</i> / (V·dec ⁻¹)	<i>bc</i> / (V·dec ⁻¹)	C. Rate / (mm·y ⁻¹)
Ni	-0.6684	1.601 × 10 ⁻⁶	4112	0.038	0.033	1.860 × 10 ²
Ni-30% WC	-0.7472	2.610 × 10 ⁻⁶	2191	0.033	0.035	8.324 × 10 ²
Ni-60% WC	-0.6601	1.542 × 10 ⁻⁶	5965	0.047	0.022	1.791 × 10 ²

的原因^[53-54]。然而，当 WC 的质量分数达到 60% 时，复合涂层的基体相变为 WC，WC 纳米或微米颗粒可以改变微观结构并为腐蚀提供惰性物理屏障。由于 WC 微粒的形成，Ni-60% WC 涂层具有比 Ni-30% WC 涂层更低的腐蚀电流密度。

图 11 显示了浸泡试验后 3 种涂层的形态，表明 Ni 基涂层和 Ni-30%WC 涂层均发生了较为严重的点蚀，而 Ni-60%WC 涂层中点蚀相对较少。Ni-60%WC 涂层的耐腐蚀性优于其他两种涂层。这与电化学极化所测得的电流密度趋势一致。

浸泡试验后，XPS 被用于研究腐蚀产物的组成。W 和 Ni 存在于 XPS 光谱中(图 12)。W 4f 和 Ni 2p 的高分辨谱用于更好地理解 3 种涂层的不同腐

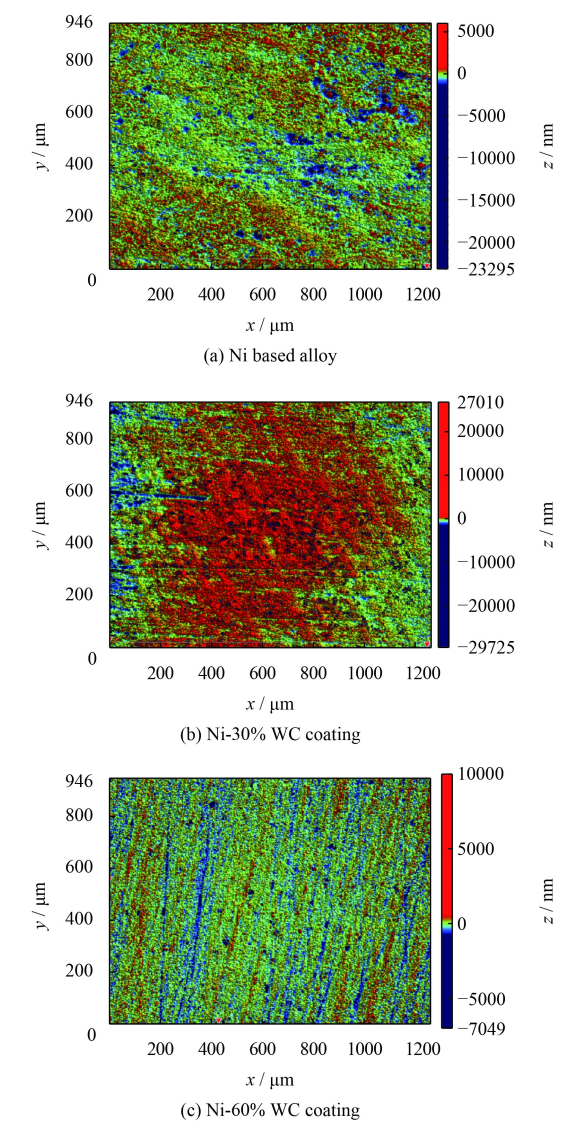


图 11 3 种涂层在饱和 H₂S 模拟海水中浸泡后表面腐蚀形貌
Fig.11 Corroded surface images of three coatings in a sulfuretted hydrogen medium

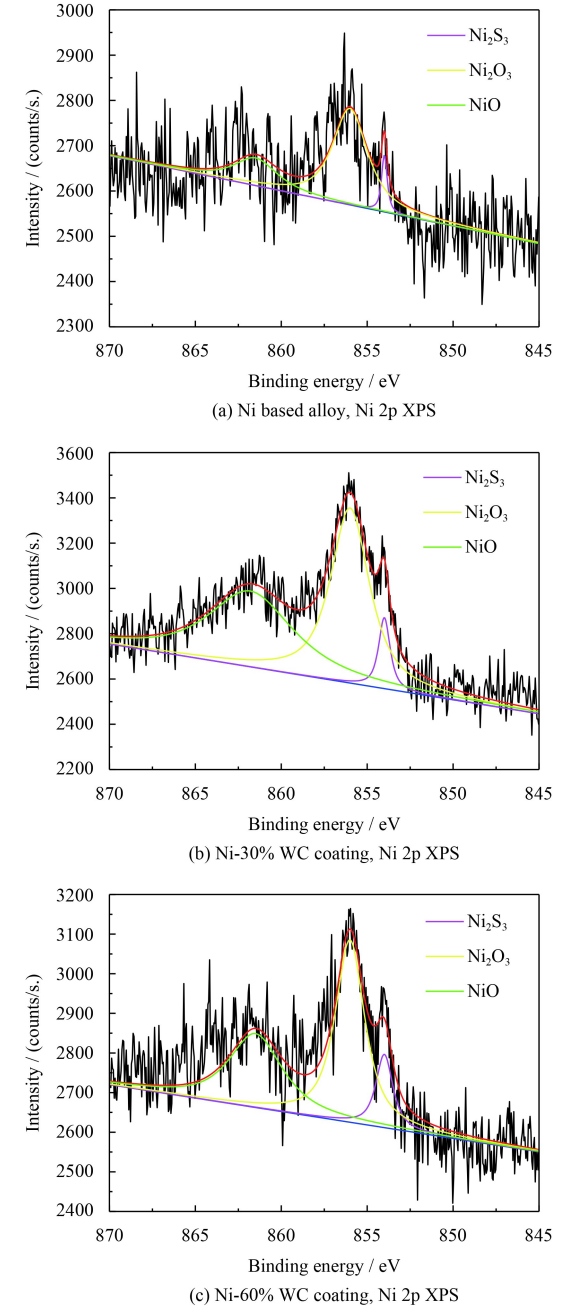
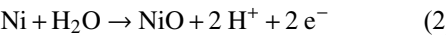
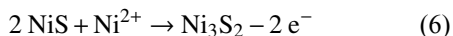
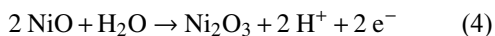


图 12 3 种涂层在饱和 H₂S 模拟海水中浸泡后表面 XPS 对比
Fig.12 Comparison of XPS spectra for three coatings in a sulfuretted hydrogen medium

蚀机理。Ni 2p 的光谱由 3 个峰组成，归因于 Ni₂S₃ (854.0 eV)，Ni₂O₃(856.0 eV) 和 NiO(861.5 eV)。Ni-30%WC 涂层具有最多的 Ni₂S₃，这表明其耐腐蚀性最差。W 4f 光谱中存在 WS₂(32.4 eV)，WC (34.1 eV) 和 WO₃(36.2 eV)。根据 Ni 2p 和 W 4f 光谱，按照以下反应确定氧化物和硫化物是腐蚀产物的主要组成：





3 结 论

研究了具有不同含量球形 WC 含量的镍基涂层的微观结构, 及其在 H₂S 介质中磨损和腐蚀行为。

(1) 采用 PTA 在 304L 不锈钢上成功制备了不同 WC 含量的 Ni-WC 涂层。

(2) Ni-WC 涂层主要由 WC、W₂C、Ni 和 Ni₃B 相组成。涂层的微观结构由枝晶和共晶颗粒组成。

(3) Ni-60% WC 涂层显示出比 Ni 基和 Ni-30% WC 涂层更好的耐磨性, 这可通过较低的 COF 和磨损率得到验证。

(4) 电化学结果表明, 在 H₂S 介质中, Ni-60% WC 涂层显示出比 Ni 基和 Ni-30% WC 涂层更好的耐蚀性能。

参考文献

- [1] MOUSTAFA S F, ABDEL-HAMID Z, BAHEIG O G, et al. Synthesis of WC hard materials using coated powders[J]. *Advanced Powder Technology*, 2011, 22(2): 596-601.
- [2] NEVILLE A, REZA F, CHIOVELLI S, et al. Erosion-corrosion behaviour of WC-based MMCs in liquid-solid slurries[J]. *Wear*, 2005, 259(1-6): 181-195.
- [3] ROBERGE P R. *Handbook of corrosion engineering*[M]. New York: Mc Graw-Hill, 2000: 1128-1129.
- [4] VEINTHAL R, SERGEJEV F, ZIKIN A, et al. Abrasive impact wear and surface fatigue wear behaviour of Fe-Cr-CPTA overlays[J]. *Wear*, 2013, 301(1-2): 102-108.
- [5] BITZER M, RAUHUT N, MAUER G, et al. Cavitation-resistant NiTi coatings produced by low-pressure plasma spraying (LPPS)[J]. *Wear*, 2015, 328-329: 369-377.
- [6] Fu Z K, DING H H, WANG W J, et al. Investigation on microstructure and wear characteristic of laser cladding Fe-based alloy on wheel/rail materials[J]. *Wear*, 2015, 330-331: 592-599.
- [7] DEUIS R L, YELLUP J M, SUBRAMANIAN C. Metal-matrix composite coatings by PTA surfacing[J]. *Composites Science and Technology*, 1998, 58(2): 299-309.
- [8] MIRACLE D B. Metal matrix composites-from science to technological significance[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(15-16): 2526-2540.
- [9] KATSICH C, BADISCH E. Effect of carbide degradation in a Ni-based hardfacing under abrasive & combined impact/abrasive conditions[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(6): 1062-1068.
- [10] RODRIGUEZ J, MARTIN A, FERNANDEZ R, et al. An experimental study of the wear performance of NiCrBSi thermal spray coatings[J]. *Wear*, 2003, 255(7-12): 950-955.
- [11] FLORES JF, NEVILLE A, KAPUR N, et al. An experimental study of the erosion-corrosion behavior of plasma transferred arc MMCs[J]. *Wear*, 2009, 267(1-4): 213-222.
- [12] SHARMA S P, DWIVEDI D K, JAIN P K. Effect of La₂O₃ addition on the microstructure, hardness and abrasive wear behavior of flame sprayed Ni based coatings[J]. *Wear*, 2009, 267(5-8): 853-859.
- [13] CHALIAMPALIAS D, VOURLIAS G, PAVLIDOU E, et al. Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(6): 3605-3612.
- [14] NIRANATLUMPONG P, KOIPRASERT H. Phase transformation of NiCrBSi-WC and NiBSi-WC arc sprayed coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(2-3): 440-445.
- [15] ZHOU S F, DAI X Q. Laser induction hybrid rapid cladding of WC particles reinforced NiCrBSi composite coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(14): 4708-4714.
- [16] SERRES N, HLAWEKA F, COSTIL S, et al. Microstructures and mechanical properties of metallic NiCrBSi and composite NiCrBSi-WC layers manufactured via hybrid plasma/laser process[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(12): 5132-5137.
- [17] LU S P, KWON O Y, GOU Y. Wear behavior of brazed WC/NiCrBSi (Co) composite coatings[J]. *Wear*, 2003, 254(5-6): 421-428.
- [18] GOU C, ZHOU J S, CHEN J M, et al. Effects of WC-Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(8-9): 2064-2071.
- [19] YUAN J H, ZHAN Q, HUANG J, et al. Decarburization

- mechanisms of WC-Co during thermal spraying: Insights from controlled carbon loss and micro-structure characterization[J]. *Materials Chemistry Physics*, 2013, 142(1): 165-171.
- [20] ZHAN Q, YU L G, YE F X, et al. Quantitative evaluation of the decarburization and microstructure evolution of WC-Co during plasma spraying[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(19-20): 4068-4074.
- [21] LI Y, HE Y, CHEN C. Preparative technology of spherical cast tungsten carbide powder[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2006, 15(11): 323-330.
- [22] LI X, LIU C, GAO Y. The two-body abrasive wear of WC particle reinforced steel matrix composites[J]. *Foundry*, 2006, 125(34): 482-486.
- [23] LI X, FANG L, GAO Y. The three body abrasive wear of WC particle reinforced steel matrix composites[J]. *Foundry Technology*, 2007, 3(28): 316-322.
- [24] SOUZA V A, NEVILLE A. Corrosion and erosion damage mechanisms during erosion-corrosion of WC-Co-Cr cermet coatings[J]. *Wear*, 2003, 255(1-6): 146-156.
- [25] BARRKOWSKI D, MLYNARCZAK A, PIASECKI A, et al. Microstructure, microhardness and corrosion resistance of Stellite-6 coatings reinforced with WC particles using laser cladding[J]. *Optics & Laser Technology*, 2015, 68: 191-201.
- [26] FERNANDEZ M R, GARCIA A, CUETOS J M, et al. Effect of actual WC content on the reciprocating wear of a laser cladding NiCrBSi alloy reinforced with WC[J]. *Wear*, 2015, 324-325: 80-89.
- [27] STEWART D A, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G. Abrasive wear behaviour of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC-Co coatings[J]. *Wear*, 1999, 225-229: 789-798.
- [28] XU J S, ZHANG X C, XUAN F Z, et al. Microstructure and sliding wear resistance of laser clad WC/Ni composite coatings with different contents of WC particle[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2012, 21: 1904-1911.
- [29] WU P, DU H M, CHEN X L, et al. Influence of WC particle behaviour on the wear resistance properties of Ni-WC composite coatings[J]. *Wear*, 2004, 257(1-2): 142-147.
- [30] ACKER VAN K, HOYWEGHEN VAN D, PERSOONS R, et al. Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings[J]. *Wear*, 2005, 258: 194-202.
- [31] GASSMANN R C. Laser cladding with (WC+W₂C)/Co-Cr-C and (WC+W₂C)/Ni-B-Si composites for enhanced abrasive wear resistance[J]. *Material Science and Technology*, 1996, 12(8): 691-696.
- [32] JONES M, WAAG U. The influence of carbide dissolution on the erosion-corrosion properties of cast tungsten carbide/Ni-based PTAW overlays[J]. *Wear*, 2011, 271(9-10): 1314-1324.
- [33] MA Q, LI Y, WANG J, et al. Investigation on cored-eutectic structure in Ni60/WC composite coatings fabricated by wide-band laser cladding[J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2015, 645: 151-157.
- [34] WENTZEL E J, ALLEN C. Erosion-corrosion resistance of tungsten carbide hard metals with different binder compositions[J]. *Wear*, 1995, 181-183: 63-69.
- [35] KULU P. Selection of powder coatings for extreme erosion wear conditions[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 4: 392-399.
- [36] JIMÉNEZ H, OLAY J J, ALFONSO J E, et al. Corrosion resistance of Ni-based WC/Co coatings deposited by spray and fuse process varying the oxygen flow[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(7): 1708-1719.
- [37] 郭华锋, 孙涛, 李菊丽, 等. TC4 钛合金表面等离子喷涂 Ni 基 WC 涂层的组织及性能分析[J]. *中国表面工程*, 2013, 26(2): 21-26.
- GUO H F, SUN T, LI J L, et al. Microstructure and performance of Ni-based WC coatings prepared by plasma spraying on TC4 titanium alloy surface[J]. *China Surface Engineering*, 2013, 26(2): 21-26 (in Chinese).
- [38] STACK M M, MATHEW M T, HODGE C. Micro-abrasion-corrosion interactions of Ni-Cr/WC based coatings: Approaches to construction of tribo-corrosion maps for the abrasion-corrosion synergism[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(24): 8249-8259.
- [39] JUNG J, KANG S. Effect of ultra-fine powders on the microstructure of Ti (CN)_x WC-Ni cermets[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 1379-1386.
- [40] LIU N, XU Y, LI Z, et al. Influence of molybdenum addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets with nano-TiN modification[J]. *Ceramics International*, 2003, 29: 919-925.
- [41] GU Q, KRAUSS G, STREURER W. Transition metal borides super hard versus ultra-incompressible[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20: 3620-3626.
- [42] LEVINE J B, TOLBERT S H, KANER R B. Advancement in the search for super hard ultra-incompressible metal borides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19: 3519-

- 3533.
- [43] TELLE R, SIGL L S, TAKAGI K. Boride-based hardmaterials[M]. Handbook of Ceramic Hard Materials, Weinheim: Wiley, 2000: 113-114.
- [44] SINGH R, KUMAR M, KUMAR D, et al. Erosion and corrosion behavior of laser cladded stainless steels with tungsten carbide[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2012, 21(11): 2274-2282.
- [45] RENA S F, MENG J H, WANG J B. Tribocorrosion behavior of Ti₃SiC₂ in the dilute and concentrated sulfuric acid solutions[J]. *Wear*, 2010, 269(1-2): 50-59.
- [46] COLCAO R, VILAR R. Abrasive wear of metallic matrix reinforced materials[J]. *Wear*, 2003, 255: 643-650.
- [47] OCELIK V, MATTHEWS D, HOSSON M D, et al. Sliding wear resistance of metal matrix composite layers prepared by high power laser[J]. *Surface & Coating Technology*, 2005, 197: 303315.
- [48] SHARMA S. Wear study of Ni-WC composite coating modified with CeO₂[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2012, 61: 889-900.
- [49] SHARMA S P, DWIVEDI D K, JAIN P K. Abrasive wear behaviour of continuously compacted thermal-sprayed Ni base alloy powder coatings in different conditions[J]. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 2008, 2(3-4): 240-246.
- [50] BENEÀ L, BASA S, DANAILA E, et al. Fretting and wear behaviors of Ni/nano-WC composite coatings in dry and wet conditions[J]. *Materials and Design*, 2015, 65: 550-558.
- [51] GUO C, CHEN J, ZHOU J. Effects of WC-Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206: 2064-2071.
- [52] FARAHMAND P, KOVACEVIS R. Corrosion and wear behavior of laser cladded Ni-WC coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 276: 121-135.
- [53] HUMAN A M, EXNER H E. The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1997, 15: 65-71.
- [54] WANG K L, ZHANG Q B, SUN M L, et al. Microstructure and corrosion resistance of laser clad coatings with rare earth elements[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43: 255-267.