

# Cr 对超音速火焰喷涂 WC-Co 涂层抗中性盐雾腐蚀性能的影响

邓春明<sup>1,2</sup>, 周克崧<sup>2</sup>, 刘 敏<sup>2</sup>, 伍超群<sup>1,2</sup>

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510640; 2. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

**摘要:** 研究了超音速火焰喷涂(HVAF)WC-Co 和 WC-CoCr 涂层的抗化学腐蚀性能。采用 XPS 对超音速火焰喷涂涂层的表面和内部进行了分析, 在中性 NaCl 溶液中对涂层进行了电化学分析。结果表明, WC-Co 中的粘结相 Co 主要呈金属单质, 而 WC-CoCr 涂层中粘结相分别呈单质 Co 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。电化学极化测试表明, WC-Co 涂层处理明显提高了基体的腐蚀电位, 而添加 Cr 后则进一步提高了腐蚀电位。400 h 中性盐雾腐蚀结果表明, WC-CoCr 涂层的抗化学腐蚀性能优于 WC-Co 涂层的。腐蚀后的 SEM 表明, 腐蚀介质先腐蚀涂层中的粘结相, 当腐蚀介质扩散到基体中则优先腐蚀基体。添加少量的 Cr 在粘结相中形成了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷钝化相, 有利提高 HVAF WC-Co 涂层的抗腐蚀性能。

**关键词:** 超音速火焰喷涂; WC-Co; WC-CoCr; 中性盐雾腐蚀

中图分类号: TG 178 文献标识码: A

超音速火焰喷涂(HVAF)因较低成本、高效而在工业中有广泛的应用。应用较为成功的有 WC 或 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 金属陶瓷, 具体包括 WC-Co、WC-CoCr、Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-NiCr 和 WC-Ni 涂层, 其中最常见的是 WC-Co 涂层。该涂层不仅应用在包装印刷、冶金等领域, 在航空工业中也有大量应用。这些涂层的主要功能都是抗磨损或耐腐蚀, 以提高材料的使用寿命。

近年来, 美国和加拿大等国根据其前期的工作, 认为 HVO/AF 喷涂 WC-Co 或 WC-CoCr 是比较合适的电镀硬铬替代涂层。HVO/AF 涂层替代电镀硬铬最典型的应用是飞机起落架<sup>[1]</sup>。空中形成的蒸汽, 特别是海洋环境中所形成的盐雾对飞机起落架的涂层有较大的腐蚀作用。HVAF 工艺具有粒子温度低、速度快等特点, 涂层具有较高的粘结强度, 并且较致密。在长期的使用过程中, 蒸汽或者盐雾可以通过涂层中少量的孔洞、粒子间界面渗透或者腐蚀粘结相而进入到基体中, 从而在界面上发生腐蚀, 造成基体的腐蚀<sup>[2~5]</sup>。提高 HVO/AF WC 涂层的抗腐蚀性能主要是提高其粘结相的抗腐蚀能力, 通常添加少量的 Cr 或

Mo 等元素来提高粘结相的抗腐蚀性能<sup>[6]</sup>。经高温火焰处理后, 涂层中添加这些元素对涂层抗腐蚀性能提高的作用机理还不太清楚。因此, 本文利用 XPS 对涂层内部的化学物质进行价态分析和涂层电化学分析, 研究 Cr 元素对 HVAF WC 涂层在中性盐雾中的抗腐蚀性能的影响。

## 1 试样制备与试验方法

300M 低合金钢具有较好的强度和韧性, 但其抗化学腐蚀性能较差。尺寸为  $\phi 150 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  的 300M 低合金钢板经超声除油、喷砂, 然后采用 Unique Coat 超音速火焰喷涂制备 WC-17Co 和 WC-10Co4Cr 涂层。涂层原料均来自于 H. C. Starky 公司, 粉末的制备工艺为团聚、烧结, 其粒径范围为  $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。喷涂工艺为: 主燃气压力 0.54 MPa, 次燃气压力 0.40 MPa, 空气压力 0.59 MPa, 喷距为 0.15 m。涂层厚度为  $100 \mu\text{m}$  左右, 抛光后涂层的厚度为  $75 \mu\text{m}$ 。

将 300M 钢经 HVAF WC-10Co4Cr 和 WC-

17Co 处理后线切割成  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$  大小的试样, 进行 XPS 分析和电化学测试。XPS 测试采用 PHI-5600 ESCA 谱仪, 其中 X 射线源为 Mg/Al 双阳极, 发射电压 15 kV, 功率 300 W。XPS 均采用 Mg 的  $\text{K}\alpha$ (1253.6 eV) 射线进行分析; 采用  $\text{Ar}^+$  轰击, 涂层减薄 10 min 后, 对涂层进行 XPS 分析。

电化学测量采用 EG&G PARC M263 恒电位仪, 采用标准三电极体系在 25°C、质量浓度为 3.5% NaCl 溶液中进行动电位极化曲线测试, 其中工作电极为 300M 低合金钢以及 5 种涂层试样, 工作面积为  $1\text{ cm}^2$ , 除工作面外, 其余各面用环氧树脂封装。电化学测试前工作电极在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 0.5 h。参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂电极。动电位扫描范围为  $-200\sim+350\text{ mV}$ (相对于自腐蚀电位), 扫描速率为  $1\text{ mV/s}$ 。另外还采用 MC-952C 型盐雾试验机

进行中性盐雾腐蚀测试, 测试时间为 400 h, 采用 ASTM B537-70 标准, 根据不同的表面缺陷面积下的保护率来评定盐雾腐蚀的等级。采用 JSM5910 扫描电镜对腐蚀前后涂层进行显微分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XPS 分析

HVAF WC-Co 和 WC-CoCr 涂层内部的 XPS 分别如图 1 和图 2 所示。可以看出, HVAF WC-17Co 涂层中主要为金属 Co 和 WC(图 1); 而对于 HVAF WC-10Co4Cr 涂层(图 2), 涂层中的 Co、W 和 Cr 元素分别主要以金属 Co、WC 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  态以及少量金属 Cr 形态存在。涂层中形成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  钝化膜对提高 HVAF WC 涂层的抗腐蚀性能是有利的。

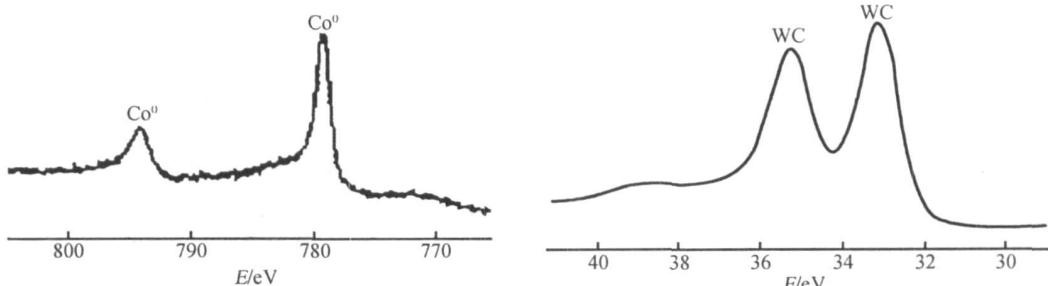


图 1 HVAF WC-17Co 涂层内部 XPS 图谱

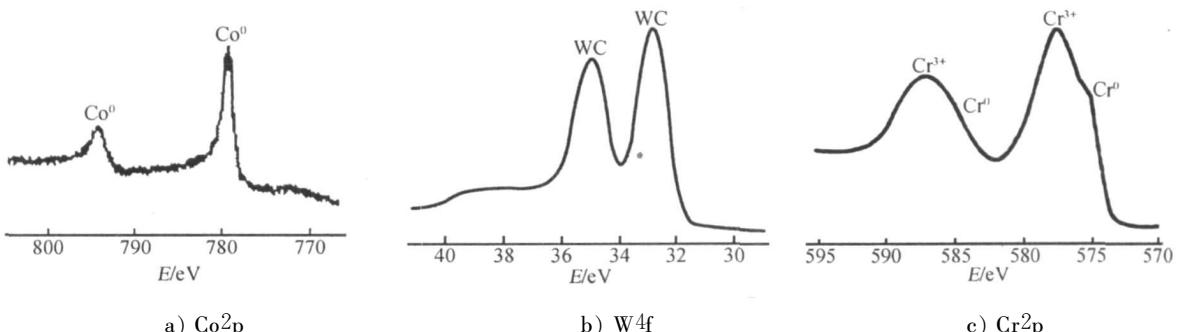


图 2 HVAF WC/10Co4Cr 涂层内部的 XPS 图谱

### 2.2 电化学性能

图 3 为两种 HVAF WC 涂层处理 300M 钢及未处理的 300M 钢在中性 NaCl 溶液中的电化学极化曲线。图中表明, 基体的腐蚀电位最低, 为  $-626\text{ mV}$ 。经 HVAF WC-17Co 涂层处理后, 其腐蚀电位升到  $-588\text{ mV}$ , 而 WC-Co 中添加少量的 Cr 后使腐蚀电位由  $-580\text{ mV}$  升到  $-444\text{ mV}$ , 提高了 HVAF

WC-Co 涂层的抗腐蚀能力。两种 HVAF WC 涂层的腐蚀电位存在较大的差别, 这可能与涂层中粘结相和 WC 有关。C. Monticelli 等<sup>[2]</sup>认为, 在中性 NaCl 溶液中, WC 的腐蚀电位为  $500\text{ mV}$  左右, 可以和涂层中的 Co 基粘结相发生微电偶腐蚀, 导致 Co 粘结相的腐蚀。对 Tafel 区拟合可知, 涂层的腐蚀电流密度,  $I_{\text{HVAF WC-10Co4Cr涂层}} < I_{\text{HVAF WC-17Co涂层}}$ , 因为腐

蚀电流密度和腐蚀速度成正比,因此 HVAF WC-10Co4Cr 涂层处理 300M 钢的抗电化学腐蚀能力较 HVAF WC-17Co 涂层的强。

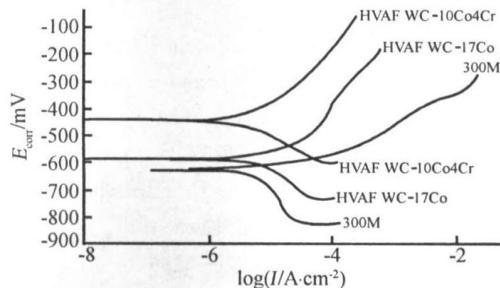


图 3 涂层处理 300M 钢的极化曲线

### 2.3 盐雾腐蚀行为

图 4 为两种 HVAF WC 涂层处理 300M 钢及未经涂层处理的 300M 钢盐雾腐蚀评级。盐雾腐蚀 24 h, 300M 钢即发生明显的腐蚀,说明 300M 钢抗化学腐蚀能力差。涂层处理后盐雾腐蚀能力得到了明显提高。涂层的抗腐蚀能力由强至弱依次为:HVAF WC-CoCr>HVAF WC-Co>300M 钢。

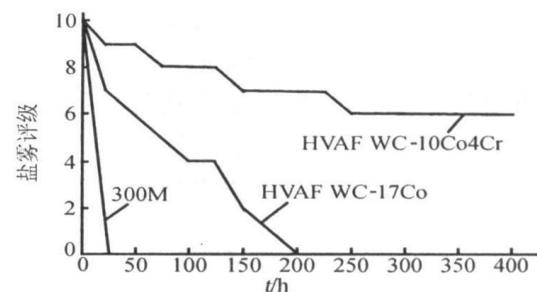
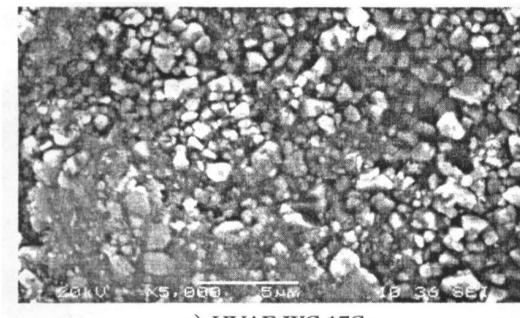


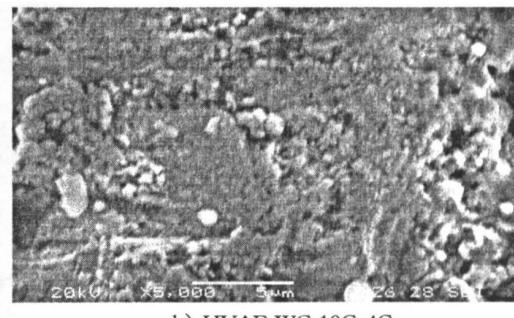
图 4 涂层处理 300M 钢的盐雾腐蚀评级

### 2.4 盐雾腐蚀机理

400 h 中性盐雾腐蚀后的表面形貌如图 5 所示。HVAF WC-17Co 涂层表面粘结相发生了明显的腐蚀,使 WC 颗粒凸现;而 HVAF WC-10Co4Cr 涂层中粘结相仍与 WC 相紧密粘结,表明 HVAF WC-10Co4Cr 涂层抗电化学腐蚀能力较强,这点与前面的电化学极化测试的结果一致。XPS 分析也说明,在 WC-Co 粉末中添加的 Cr 少量在高温喷涂过程中形成了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷钝化相,提高了粘结相的电化学腐蚀电位。



a) HVAF WC-17Co



b) HVAF WC-10Co4Cr

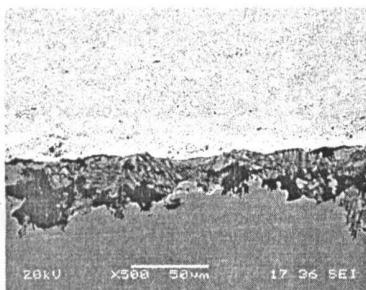
a) HVAF WC-17Co

b) HVAF WC-10Co4Cr

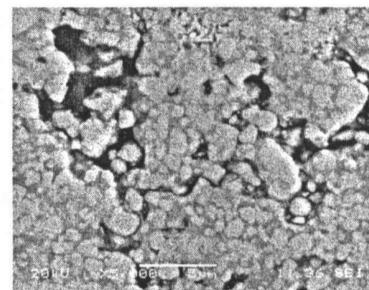
图 5 400h 中性盐雾腐蚀后的表面形貌

图 6 为 400 h 盐雾腐蚀后的 SEM 断面图,可以看出, HVAF WC-17Co 处理 300M 钢的基体中有明显的腐蚀,而 HVAF WC-10Co4Cr 处理 300M 钢的基体则保持良好,说明在 400 h 盐雾腐

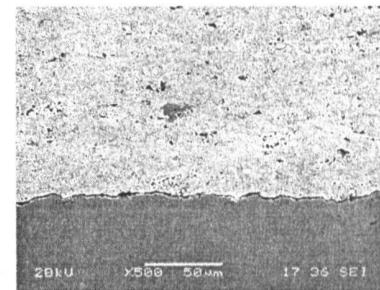
蚀下,前者的腐蚀介质已扩散到界面,导致基体腐蚀。图 6c) 说明了 HVAF WC-17Co 涂层中有明显的腐蚀,这是由于涂层内部粘结相和 WC 颗粒间存在电位差,导致粘结相腐蚀。当腐蚀介质通



a) WC-17Co 涂层



b) a) 中断面局部放大图



c) WC-10Co4Cr 涂层

图 6 400h 盐雾腐蚀后的断面图

过粘结相扩散到界面时,由于基体的腐蚀电位更低,基体被优先腐蚀。WC-10Co4Cr 比 WC-17Co 涂层的抗化学腐蚀能力强,这是由于引入的 Cr 形成了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷钝化相,提高了粘结相的电化学腐蚀电位,延缓了腐蚀介质向基体中的扩散。

### 3 结论

(1) HVAF WC-17Co 涂层中的金属元素主要以金属 Co 和 WC 状态存在;而 HVAF WC-10Co4Cr 涂层则主要以 Co、WC 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 态以及少量金属 Cr 存在。涂层中形成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷钝化膜对提高 HVAF WC 涂层的抗腐蚀性能有利。

(2) HVAF WC-Co 涂层提高了 300M 钢的腐蚀电位,而在 WC-Co 涂层中添加 Cr 后其腐蚀电位有明显的提高,腐蚀电流减小。

(3) 300M 钢和涂层处理 300M 钢的抗盐雾腐蚀顺序依次为:WC/10Co4Cr>WC/17Co>300M 钢。

(4) HVAF WC 涂层的腐蚀机理是腐蚀介质不断腐蚀涂层中的粘结相,扩散到界面,并造成基体腐蚀,其抗腐蚀性能主要取决于粘结相,添加少量的 Cr 对 WC-Co 涂层的抗腐蚀性能有益。

### 参考文献:

- [1] Irons G, Kratochvil W. Thermal spray alternatives for electroplated chrome [J]. Journal of Thermal Spray, 1996, 5(1): 41~44.
- [2] Monticelli C, Frignani A, Zucchi F. Investigation on the corrosion process of carbon steel coated by HVAF WC/Co cermets in neutral solution [J]. Corrosion Science, 2004, 46(5): 1225~1237.
- [3] Collazo A, Novoa X R, Perez C. Corrosion behavior of cermet coatings in artificial seawater [J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(24): 4289~4296.
- [4] Perry J M, Neville A, Wilson V A, et al. Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr HVAF coating in static and liquid-solid impingement saline environments [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 137(1): 43~51.
- [5] Souza V A D, Neville A. Corrosion and synergy in a WC-Co-Cr HVAF thermal spray coating—understanding their role in erosion-corrosion degradation [J]. Wear, 2005, 259(1~6): 171~180.
- [6] Cho J E, Hwang S Y, Kim K Y. Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment [J]. Surface and Coating Technology, 2006, 200(8): 2653~2662.

## Influence of Cr on Corrosion Resistance of HVAF WC-Co Coats to Neutral Salt Spray

DENG Chun-ming<sup>1,2</sup>, ZHOU Ke-song<sup>2</sup>, LIU Min<sup>2</sup>, WU Chao-qun<sup>1,2</sup>

(1. Materials and Energy College, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** Corrosion resistance of high-velocity-air-fuel (HVAF) WC-Co and WC-CoCr coats was investigated in this paper. The coats were characterized by XPS and electrochemical analysis. XPS analysis showed that the chemical states of adhesive phase in HVAF WC-Co coat was simple substance Co and in WC-CoCr coat were Co and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Electrochemical polarization showed that the corrosion potential of steel substrate was improved after HVAF WC-Co treatment; while the potential was further improved when adding Cr into WC-Co. Neutral salt spray for 400h displayed that WC-CoCr coat exhibits better corrosion resistance than WC-Co coat. The SEM observation revealed that the adhesive phase is preferentially corroded due to micro-electrochemical corrosion and when the corrosion medium comes to interface, corrosion of the substrate occurs. For HVAF WC coat, the corrosion were governed by corrosion of adhesive phase, pervasion of corrosion medium and final corrosion of interface between HVAF WC coatings and substrate. Cr exists as Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passive phase, which is beneficial to the corrosion resistance of HVAF WC-Co coat.

**Keywords:** HVAF; WC-Co; WC-CoCr; Corrosion of neutral salt spray