

# 纳米稀土添加剂对 WC/12Co 涂层 盐雾腐蚀性能的影响

周红霞<sup>1</sup>, 王 铊<sup>2</sup>, 朱发岩<sup>3</sup>

(1. 青海大学 机械工程学院, 青海 西宁 810016;  
2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150006; 3. 中国科学院青海盐湖  
研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008)

**摘要:**用超音速火焰喷涂法制备了稀土添加剂含量为 0%、1.5%、2.0% 的 3 种 WC/12Co 涂层, 并用盐雾腐蚀方法进行了涂层耐蚀性测试。结果表明, 稀土的加入较好地提高了涂层材料的耐蚀性能, 且当稀土添加量为 1.5% 时耐蚀性最好。腐蚀主要源于 WC 和 Co 相的氧化以及基体与涂层之间的电化学作用。

**关键词:**WC/12Co 涂层; 盐雾腐蚀; 稀土; 微观组织

中图分类号:TG174.4

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2016)04-0048-06

## 引言

材料腐蚀问题涉及工农业经济和国防建设各个部门, 腐蚀会造成巨大的经济损失、环境污染和生态问题。涂层技术是提高材料腐蚀性能的有效手段。热喷涂 WC/12Co 涂层基于其优越的耐磨耐蚀性, 已成为广泛应用的涂层之一。稀土对金属陶瓷涂层微观组织具有改性作用, 添加适量的稀土元素可以有效地改善金属陶瓷涂层的微观组织结构, 提高涂层材料的强度、硬度和耐磨耐蚀性能, 从而提高金属陶瓷涂层的使用性能<sup>[1-3]</sup>。

产品盐雾腐蚀试验是随着产品防腐技术的发展应运而生的新兴技术, 它的主要用途就是利用盐雾腐蚀试验箱(以下简称盐雾箱)来模拟、考核产品在有盐雾腐蚀气体环境条件下的腐蚀情况, 为提高产品防腐蚀能力提供科学依据<sup>[4-6]</sup>。近年来对 WC/Co 涂层耐腐蚀性能研究不是很多, 李健等<sup>[7]</sup>研究了等离子喷涂法

WC/Co 涂层的盐雾腐蚀性能, 指出其 WC/Co 涂层抗腐蚀性能远优于铸铁基体, 喷涂后铸铁基体的抗盐雾腐蚀性能有了很大提高。不过, 目前国内外对稀土改性 WC/Co 抗盐雾腐蚀性能的研究鲜有报道。本文利用超音速火焰喷涂法制备了稀土添加剂含量为 0%、1.5%、2.0% 3 种 WC/12Co 涂层, 并进行了盐雾腐蚀试验, 通过微观结构分析揭示了腐蚀机理。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

试验选用厦门金鹭特种合金有限公司生产的 WC/12Co 粉末, 其粒度为 15~45 μm; 稀土添加剂选用广东惠州瑞尔化学科技公司生产的 CeO<sub>2</sub>, 粒度为 10~30 nm, 原料组成见表 1。基体材料为 45#钢, 盐雾腐蚀试验试样的尺寸为 15 mm × 15 mm × 4 mm。

表 1 喂料组成

Table 1 Feed composition %

化学成分	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
WC/12Co	100	98.5	98.0
CeO <sub>2</sub>	0	1.5	2.0

超音速火焰喷涂采用美国 sulzer metco 公司生产的 DJ - 2700 设备,燃料气体为丙烷,喷涂工艺参数见表 2,涂层厚度平均为 300 μm。喷涂前先用汽油清洗试样表面,然后用约 20 目的棕刚玉磨料对试样表面粗化处理。

## 1.2 试验方法

### 1) 涂层制备方法

表 2 超音速 WC/12Co 涂层的喷涂工艺参数

Table 2 The process parameters of HVOF sprayed WC/12Co coating

氧气压力/ MPa	氧气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	丙烷压力/ MPa	丙烷流量/(L·min <sup>-1</sup> )	空气压力/ MPa	空气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	喷涂距离/mm	送粉量/(g·min <sup>-1</sup> )
1.0	265	0.65	68	0.65	350	200	45

### 2) 气孔率测试方法

气孔率的测量采用 VNT 维恩视信 QUUANTLAB - CD 岩相显微图像分析系统,放大 741.6 倍。测试中将涂层中的气孔相视为一相,无气孔处视为第二相,根据不同相在显微镜下的不同成相衬度,分别标以不同颜色,根据两相颜色对比,即可得出气孔率。对每个样分别取 4 个区域,测量结果取平均值。

### 3) X 射线衍射物相分析

采用 RINT2000 型 X - 射线衍射仪(XRD)对粉末及 3 种成分的涂层进行物相分析。X - 射线衍射仪采用 Cu 靶,扫描速度为 2°/min,扫描范围为 10° ~ 90°,步长为 0.02°,电压为 40 kV,电流为 30 mA。

### 4) 显微组织分析

采用哈尔滨工业大学测试中心 S - 4700 型扫描电镜(SEM)、哈尔滨理工大学分析测试中心热场发射飞利浦公司生产的 FEIsirion 200 扫描电子显微镜及东北林业大学 FEI 公司生产的 QUANTA200 型扫描电子显微镜,观察粉末、超音速喷涂层及腐蚀后涂层的宏观形貌、显微组织。并采用扫描电镜附带的能谱仪(EDAX)对涂层的组成相进行微区成分分析。

### 5) 盐雾腐蚀试验方法

用 ZST - 060 型盐雾试验箱对 3 种成分涂层材料进行中性盐雾腐蚀测试,试验严格按照

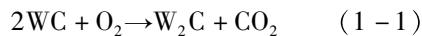
GB/T10125 - 1977 中规定的中性盐雾试验方法进行,NaCl 盐水溶液浓度为 50 g/L ± 5 g/L,pH 值为 6.5 ~ 7.2<sup>[8]</sup>,经过 24 h 喷雾后,涂层表面单位面积上喷雾量为 1 ~ 2 mL/h。盐雾箱内温度设定为 35°C ± 2°C,相对湿度保持在 85%,试样与竖直方向成 20° 角,试验周期定为 720 h。试样背面及四周用聚四氟乙烯覆盖,再用松香石蜡涂封,即仅裸露出喷有涂层的一面进行腐蚀试验。试验结束后,通过扫描电镜观察样品表面形貌的变化。

## 2 结果和讨论

### 2.1 涂层的 XRD 物相分析

从粉末和涂层的 XRD 物相分析结果看,喂料和涂层基本未发生明显的脱碳现象,其物相组成主要是 WC 和 Co;这说明在超音速喷涂过程中,材料各成分损失较少,WC 基本不发生脱碳现象。部分的 Co 在涂层制备过程中发生了立方相到六方相的转变。Co 峰在粉末中比较尖锐,而在涂层中变得漫散,这可能是因为在喷涂过程中组织细化或发生了一些非晶态转变。另外,粉末中可以检测到稀土改性剂 CeO<sub>2</sub>,而在涂层中 CeO<sub>2</sub> 的峰不太明显,这是因为粉末中 CeO<sub>2</sub> 量原本较少,制备成涂层后更加不易检

测。从不添加稀土元素的 A<sub>0</sub> 号涂层与添加稀土的 A<sub>1</sub> 及 A<sub>2</sub> 号涂层的物相组成对比来看, 不添加稀土元素的 A<sub>0</sub> 号涂层中出现了 WC 颗粒的氧化脱碳, 其化学反应方程式如下。



影响 WC 脱碳分解的主要因素是温度、喷涂颗粒的高温停留时间和颗粒飞行行程中的氧化性环境, WC 颗粒的过热会导致严重的脱碳<sup>[9]</sup>。由此可以得出, 一是基于超音速火焰喷

涂技术较低的热源温度和较高的颗粒飞行速度, 减少了颗粒在空气中的停留时间, 显著地避免了碳化物颗粒的氧化脱碳<sup>[10]</sup>; 二是稀土元素 CeO<sub>2</sub> 的加入抑制了 WC 颗粒的氧化脱碳, 稀土可以降低改性层的氧化速率, 提高氧化膜的抗剥落性能, 从而显著改善改性层的高温抗氧化性。此外, 稀土元素的加入能进一步细化组织, 稳定晶界和减缓内扩散, 增强涂层的抗高温氧化能力(图 1)<sup>[11-12]</sup>。

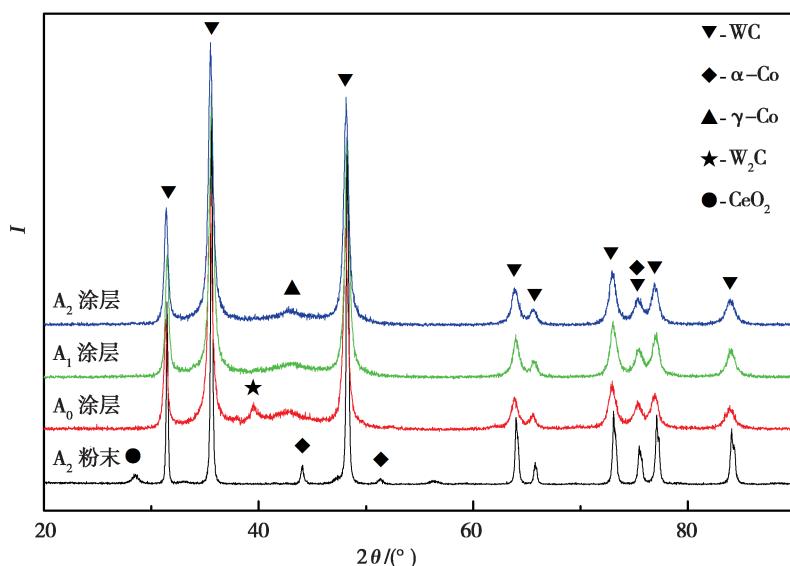


图 1 A<sub>2</sub> 号粉末和 3 种涂层的 XRD 物相分析

Fig. 1 XRD phase analysis of A<sub>2</sub> powder and three coatings

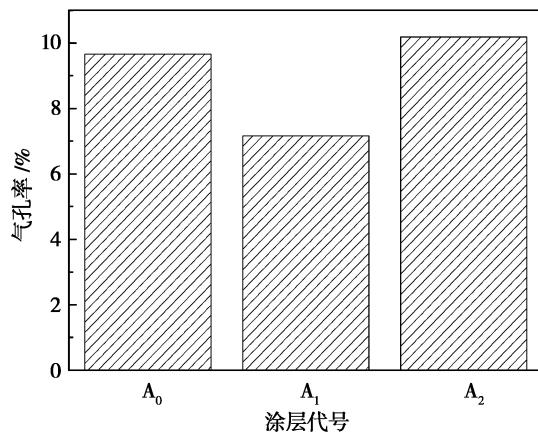


图 2 3 种成分涂层的气孔率变化趋势图

Fig. 2 The porosity of three coatings

## 2.2 涂层的气孔率测试结果

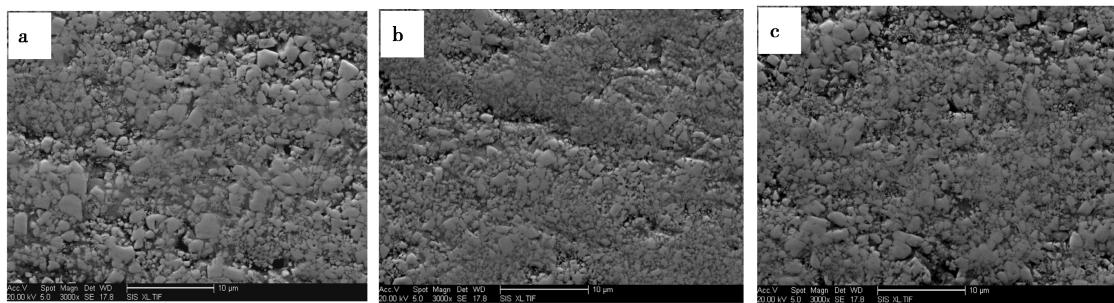
图 2 为 3 种成分涂层的气孔率变化趋势。从数值上看, 3 种涂层的气孔率分别为 9.66%、7.16%、10.19%。相对较高的致密度使得涂层具有较好的性能。其中, A<sub>1</sub> 号涂层由于稀土对组织的细化作用, 其气孔率较低, 这也是后续耐蚀性能提高较大的主要原因。

## 2.3 涂层表面形貌分析

图 3 为涂层表面的扫描照片。可以看出, 虽然有一些缺陷和孔洞存在, 但涂层致密度还是较高的, 其组织结构也较均匀, 块状的 WC 颗粒弥散分布在 Co 粘结相中。另外, 从 3 幅图的对比中可以看到, 较之于不加稀土添加剂的 A<sub>0</sub>

号涂层(图3a),掺加了稀土添加剂的A<sub>1</sub>与A<sub>2</sub>号涂层其组织明显细化(图3b、c),参考诸多文

献<sup>[13-15]</sup>报道,稀土具有细化组织、提高致密性的作用。

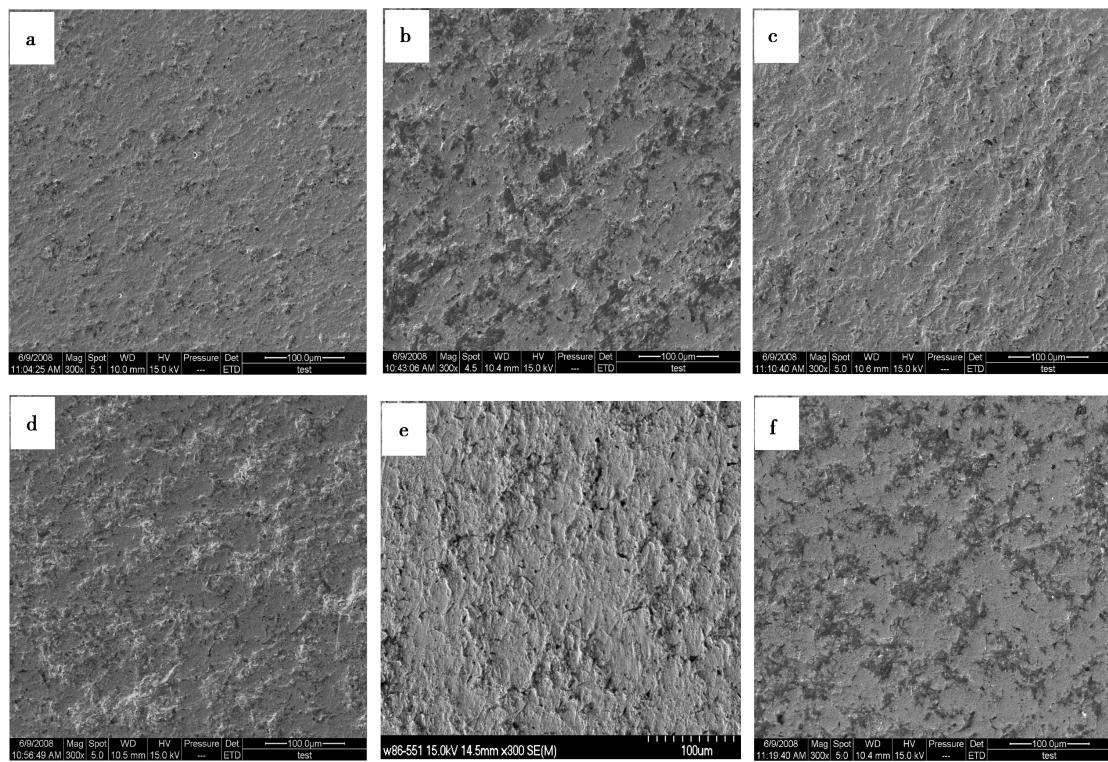


a) A<sub>0</sub>号涂层表面; b) A<sub>1</sub>号涂层表面; c) A<sub>2</sub>号涂层表面

图3 涂层表面的SEM形貌

a) The surface of A<sub>0</sub> coating; b) The surface of A<sub>1</sub> coating; c) The surface of A<sub>2</sub> coating

**Fig. 3** The Microstructure of coating surface



a) A<sub>0</sub>涂层腐蚀前;b) A<sub>0</sub>涂层腐蚀后;

c) A<sub>1</sub>涂层腐蚀前;d) A<sub>1</sub>涂层腐蚀后;

e) A<sub>2</sub>涂层腐蚀前;f) A<sub>2</sub>涂层腐蚀后

图4 3种成分涂层腐蚀前与腐蚀后的表面形貌

a) A<sub>0</sub>coating before corrosion; b) A<sub>0</sub>coating after corrosion;

c) A<sub>1</sub>coating before corrosion; d) A<sub>1</sub>coating after corrosion;

e) A<sub>2</sub>coating before corrosion; f) A<sub>2</sub>coating after corrosion

**Fig. 4** The microstructure of three coatings before and after corrosion

## 2.4 涂层腐蚀后的微观组织分析

从图4中3种成分的涂层腐蚀前后的形貌可以看出,在盐雾环境中放置了720 h后的3种涂层都产生了不同程度的选择性腐蚀,而以稀土添加量为1.5%的涂层表面的腐蚀坑最少。究其原因,是因为稀土元素具有较高的化学活性和较大的原子半径<sup>[16]</sup>,它们很容易与其它元素反应生成稳定的化合物,这些化合物增加了熔覆层中的形核质点,提高了形核率;另外,微量的活性铈离子还易吸附于晶核表面,阻碍晶粒的长大,从而使枝晶组织得到细化<sup>[16~18]</sup>,使得涂层的耐蚀性提高。

从表3微区分析可以看出,在腐蚀坑边缘区(A处)存在较多的WC相和少量的Co相,说明较好地保持了原始形貌;而B处和C处除了WC和Co相外,还出现了其它的碳氧化合物。这是由于WC和Co在35℃时均难发生氧化反应,因此除溶解空气中少量的CO<sub>2</sub>外,怀疑是在扫描前喷金过程中带进去的杂质。

就腐蚀机理而言,有较多研究认为电化学技术可以用于研究涂层的腐蚀过程<sup>[7]</sup>,阐明主要的腐蚀机理。由于涂层的喷涂过程及所形成的层状结构,不可避免地存在很多气孔及裂纹,涂层的气孔是影响其耐蚀性的主要原因<sup>[19~21]</sup>,尤其是网状的孔及通孔可以将电解液引入基体,在涂层与基体之间引发微电池作

用(图5)。可能的化学反应方程式如下。



因此,试验过程中,基体中的Fe跟涂层中的Co将部分解离成Fe<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>,并进一步生成Fe(OH)<sub>2</sub>和Co(OH)<sub>2</sub>,这也是微区有铁相出现的原因(如D处所示)。另外,Ca的出现是由于盐水不纯,混杂有一些钙离子所致。

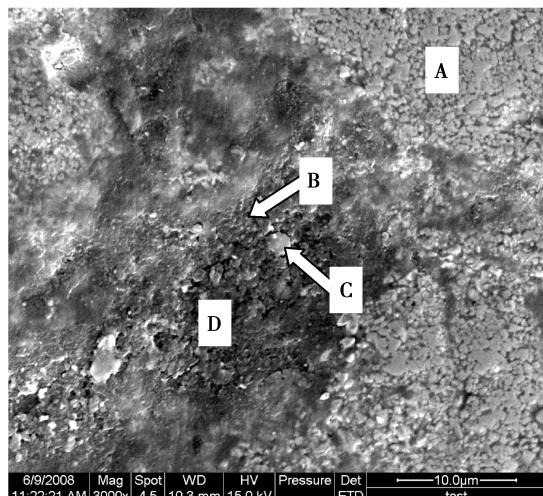


图5 A<sub>0</sub>涂层的腐蚀坑形貌

Fig. 5 The microstructure of A<sub>0</sub>coating corrosion pit

表3 A<sub>0</sub>号涂层腐蚀坑的微区原子百分比

Table 3 The Microzone atomic percentage of A<sub>0</sub> coating corrosion pit

元 素	区 域				%
	A	B	C	D	
C-(Ka)	08.77	22.92	22.34	19.35	
O-(Ka)	02.37	22.24	31.30	12.83	
Na-(Ka)	00.26	00.81	00.73	00.96	
Al-(Ka)	00.49	01.22	00.62	01.51	
Ca-(Ka)	00.06	04.07	16.37	01.58	
Mn-(Ka)	00.52	00.16	00.24	00.77	
Fe-(Ka)	00.76	14.94	10.11	50.74	
Co-(Ka)	09.04	15.81	07.97	07.56	
W-(La)	77.72	17.84	10.33	04.71	

从以上测试结果可以看出,WC-Co涂层的腐蚀主要源于组织中的气孔和其它的一些缺

陷,腐蚀液通过气孔或缺陷的引导而腐蚀材料。WC和Co相的氧化以及基体与涂层之间的电

化学作用是主要的腐蚀机理。因此,选择较致密的喂料粉及优化制备工艺是增强涂层耐蚀性的首选途径。

### 3 结 论

1)用超音速火焰喷涂法在45#钢表面成功地制备出了纳米CeO<sub>2</sub>添加剂含量为0%、1.5%、2.0%的3种WC/12Co涂层,涂层厚度平均为300 μm。

2)3种涂层的XRD物相分析表明,涂层未出现明显的氧化脱碳现象,稀土元素的加入抑制了WC的脱碳;3种涂层的显微组织分析表明,涂层表面致密度相对较高,稀土元素的加入细化了组织。

3)3种涂层的气孔率测试表明,涂层的气孔率约在10%左右,尤其是A<sub>1</sub>号涂层由于稀土对组织的细化作用,其气孔率最低。

4)3种成分涂层的盐雾腐蚀性能测试结果表明,稀土添加量为1.5%的A<sub>1</sub>涂层耐蚀性较好,表面存在较少的腐蚀坑。腐蚀主要源于组织中的气孔和其它的一些缺陷,腐蚀液通过气孔或缺陷的引导而腐蚀材料。WC和Co相的氧化以及基体与涂层之间的电化学作用是主要的腐蚀机理。

### 参考文献:

- [1] 何科彬,程西云,李志华.稀土对金属陶瓷涂层微观组织改性作用研究现状和应用进展[J].润滑与密封,2009,34(3):100-104.
- [2] Zhu R, Li Z, Li X, et al. Microstructure and properties of the low-power-laser clad coatings on magnesium alloy with different amount of rare earth addition[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 405-413.
- [3] 李行,刘海浪,黄以平,等.电子束熔覆涂层表面改性技术的研究[J].铸造技术,2015,36(6):1474-1477.
- [4] 许京辉,姚伟勇,范风华.影响产品盐雾试验的因素及预防对策[J].环境技术,1996,(6):15-17.
- [5] 盛长松,李选亭,晁君瑞,等.在线腐蚀监测器的研究与应用[J].石油化工腐蚀与防护,2011,28(3):8-10.
- [6] 贺昌蓉,刘秀利,陈艳,等.盐雾试验对镁合金表面工艺处理技术影响的探讨[J].中国测试,2011,37(2):38-40.
- [7] 李健,夏建飞.等离子喷涂WC/Co涂层耐中性盐雾腐蚀性能[J].腐蚀科学与防护技术,2014,26(1):35-40.
- [8] 黄秉升.盐雾试验标准及其实施[J].标准化,2002,12:39-41.
- [9] Fincke J R, Swank W D, Haggard D C. Comparison of the Characteristics of HVOF and Plasma Thermal Spray [C]// Boston: Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, 1994.
- [10] Du L Z, Xu B S, Dong S Y, et al. Sliding wear behavior of the supersonic plasma sprayed WC-Co coating in oil containing sand[J]. Surface and Coating Technology, 2008, 202(15): 3709-3714.
- [11] 徐向荣,黄拿灿,杨少敏.表面改性中稀土提高材料抗高温氧化及耐蚀性能的作用[J].材料保护,2005,38(8):35-39.
- [12] 牛丽媛,曹云龙,童先,等.CeO<sub>2</sub>对不锈钢表面激光熔覆钴基层组织和耐腐蚀性能的影响[J].应用激光,2015,35(003):304-308.
- [13] 程西云,石磊.稀土对陶瓷涂层的改性作用研究现状及发展趋势[J].润滑与密封,2006,(1):154-158.
- [14] Zhao T, Cai X, Wang S X, et al. Effect of CeO<sub>2</sub> on microstructure and corrosive wear behavior of laser-clad Ni/WC coating[J]. Thin Solid Films, 2000, 379(1-2):128-132.
- [15] 李安敏,许伯藩.稀土在金属表面改性中的应用[J].表面技术,2002,31(4):40-42.
- [16] 马运哲,董世运,徐滨士,等.CeO<sub>2</sub>对激光熔覆Ni基合金涂层组织与性能的影响[J].中国表面工程,2006,19(1):7-11.
- [17] 沈以赴,佟百运,冯钟潮,等.稀土在激光熔覆涂层中的分布和行为[J].中国稀土学报,1997,5(4):344-346.
- [18] 潘应君,许伯藩,李安敏.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对激光熔覆镍基金属陶瓷复合层组织及耐磨性的影响[J].金属热处理,2002,27(8):17-19.
- [19] Liu Y, Chen H, Ceng S B, et al. Corrosion behavior of rare earth modified WC-12Co coating[J]. International Journal of Modern Physics B 2015, 29(10-11):1-7.
- [20] Zhang S D, Zhang W L, Wang S G, et al. Characterisation of three-dimensional porosity in an Fe-based amorphous coating and its correlation with corrosion behaviour [J]. Corrosion Science, 2015, 93: 211-221.
- [21] Ozyilmaz A T, Akdag A, Karahan I H, et al. The influence of polyaniline (PANI) coating on corrosion behaviour of zinc-cobalt coated carbon steel electrode[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(6): 993-997.

(下转第65页)

## Research Progress of Geomorphic Evolution of Golmud River, Southeastern Qaidam Basin

JIA Xiao-long<sup>1</sup>, AN Fu-yuan<sup>2\*</sup>, ZHANG Qi-xing<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of hydrogeology, geothermal geology of Qinghai Province, Survey Institute of hydrogeology, engineering geology and environmental geology of Qinghai Province, Xining, 810008, China; 2. Key laboratory for salt lake geology and environment of Qinghai Province, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

**Abstract:** The Golmud River is located in the northeastern Qinghai-Tibetan Plateau, it originates from the Kunlun Mountains, and terminates in Qarhan Salt Lakes, thus having a great influence to the lakes. The main filled sediments of the Golmud River valley are the Kunlunhe conglomerate (Ca-cemented fluvial gravels sediments), Nachitaigou Formation (alluvial sediments) and Sanchahe Formation (fluvial/lacustrine sediments), and five or four fluvial terraces formed within the Sanchahe Formation which are all base terraces except the T<sub>5</sub>. The previous studies show that Kunlunhe conglomerate formed between 1 269 ~ 1 042 ka (ESR ages), Nachitaigou Formation was 482 ~ 642 ka (ESR and TL ages) and Sanchahe Formation formed the period of 355 ~ 95 ka (ESR and U-series ages), 90 ~ 16 ka (OSL ages). The ages of T<sub>5</sub> - T<sub>1</sub> were 16 ~ 4.6 ka. The forming period of Sanchahe Formation is still a controversy, but for the T<sub>5</sub> - T<sub>1</sub> terraces, there is a consistent agreement among the researchers. Most of researchers proposed that the palaeoclimate changes were the main genesis of fluvial terraces in Golmud River catchment, but others considered tectonic uplift of Kunlun Mountain controlled the process of the river landform.

**Key words:** Golmud River catchment; River landform; Chronology; Palaeoclimate and tectonics

(上接第 53 页)

## The Impact of Rare Earth Addition on the Corrosion Performance of WC/12Co Coating

ZHOU Hong-xia<sup>1</sup>, WANG You<sup>2</sup>, ZHU Fa-yan<sup>3</sup>

(1. Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining, 810016, China; 2. The College of Material Science and engineering, Harbin Technology University, Harbin, 150006, China; 3. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

**Abstract:** In the present paper, WC/12Co cermet coatings with different content of CeO<sub>2</sub> additives were made by high velocity oxy fuel (HVOF) spraying on 45# steel. The results of salty fog corrosion indicates the coatings with addition of rare earth have excellent corrosion resistance, and the suitable content of CeO<sub>2</sub> is 1.5 wt. %. Combing with the domestic related research, the corrosion was mainly caused by the WC and Co oxidation and electrochemical effects between substrate and coating.

**Key words:** WC/12Co Coating; Salty fog corrosion; Rare-earth; Microstructure