

# 真空高频感应熔覆 Ni60-WC 复合涂层的耐蚀性

孙 焕, 林 晨, 陶洪伟, 慈文亮, 周新星

(青岛理工大学 机械工程学院, 山东 青岛 266033)

**摘 要:** 在不同的 WC 质量分数和不同的熔融状态下, 用真空高频感应熔覆法制得 Ni60-WC 复合涂层, 分析复合涂层的化学成分和组织形貌, 研究 WC 质量分数和熔融状态对高频感应熔覆 Ni60-WC 复合涂层耐蚀性的影响。结果表明: 复合涂层具有优良的耐蚀性能, 其中在盐酸(质量分数 10%) 中最大耐蚀性是 Q235-A 的 100 倍左右, 在硫酸(质量分数 10%) 中最大耐蚀性是 Q235-A 的 20 倍左右。在同种腐蚀溶液中的复合涂层材料耐蚀性一般随着 WC 质量分数的增加而降低。刚熔状态比过熔状态耐蚀性能要好, 这是由于合金粉末中含有耐腐蚀元素 Ni、Cr 等, 提高了涂层的耐蚀性。但随着熔烧时间的延长, 涂层与基体之间产生扩散, 涂层中 Fe 元素质量分数增加, 腐蚀元素 Ni、Cr 的质量分数相对减少, 导致涂层的耐蚀性降低。

**关键词:** 高频感应; 复合涂层; 耐蚀性

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)06-0035-07

## Corrosion Resistance of Vacuum High-frequency Induction Cladding Ni60-WC Composite Coating

SUN Huan, LIN Chen, TAO Hong-wei, CI Wen-liang, ZHOU Xin-xing

(College of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, Shandong)

**Abstract:** In the case of different contents of tungsten carbide and different cases of a molten state, Ni60-WC composite coatings were prepared by vacuum high frequency induction cladding technology, and the chemical composition and morphology of the composite coatings were analyzed. The influence of WC content and molten state on the corrosion resistance of high-frequency induction cladding Ni60-WC composite coating were researched. The results show that the composite coatings present excellent corrosion resistance, which is about 100 times of Q235-A in 10% HCl corrosive liquid and about 20 times in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liquid. Corrosion resistance of composite coating materials generally increases with the addition of reduced content of WC in the same etching solution. The just melt state is better than the molten state, because of Ni, Cr and other corrosion-resistant elements in alloy powder. However, with the increase of the melting time and the spread between the coating and the substrate, Fe content in the coating increases, and Ni, Cr content decreases, resulting in the reduce of corrosion resistance of the coatings.

**Key words:** high-frequency induction cladding; composite coating; corrosion resistance

## 0 引 言

近几年来, 材料表面新技术特别是涂层技术的发展越来越快。在自熔性合金粉末(Ni 基、Co 基、Fe 基) 添加一定比例的硬质相(碳化物、氮化物、硼化物) 制成抗蚀耐磨的高性能表面复合涂层

的应用越来越广泛。目前, 主要利用热喷焊、热喷涂、堆焊、冷喷涂、激光熔覆等技术制得 Ni 基、Co 基合金添加硬质相的复合涂层<sup>[1-4]</sup>。但这些技术仍存在一定的不足, 例如热喷焊涂层工艺差, 涂层质量低; 激光熔覆设备昂贵, 激光效率低; 堆焊涂

收稿日期: 2013-08-19; 修回日期: 2013-10-11

作者简介: 孙焕(1989-), 女(汉), 山东泰安人, 硕士生; 研究方向: 真空高频感应熔覆

网络出版日期: 2013-11-07 14:56; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131107.1456.008.html>

引文格式: 孙焕, 林晨, 陶洪伟, 等. 真空高频感应熔覆 Ni60-WC 复合涂层的耐蚀性 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 35-41.

层质量低,基体容易变形。在真空条件下,用高频感应熔覆的方法,在 Q235-A 表面制得的 Ni60-WC 复合涂层,涂层与基体结合紧密,不易脱落,而且合金涂层没有裂纹,缺陷和孔洞很少<sup>[5-7]</sup>。这种复合涂层与镍基涂层相比具有硬度高、耐磨性高、耐蚀性高等优良性能。前人已探讨 Ni60-WC 复合涂层的耐磨性和硬度<sup>[8-9]</sup>。文中主要从腐蚀机理探究不同 WC 质量分数和不同的熔融状态对涂层耐腐蚀的影响。

## 1 试样材料与方法

### 1.1 试样制备

试验选取的基体材料是 Q235-A 钢,尺寸为 40 mm×40 mm×6 mm,涂层材料是 Ni60A 和 WC 粉末的混合,采用的粘结剂是松香和松节油的饱和溶液,高频感应加热设备是 LH-60 型,技术参数如表 1 所示。用来放置试验试块的真空箱体尺寸为 400 mm×500 mm×400 mm,真空泵采用的是 2X-15 旋片式真空泵。镍基合金粉末(粒径 42 μm)和 WC 的化学成分如表 2 所示。

表 1 感应加热设备技术参数

Table 1 Parameters of induction heating equipment

Parameters	Value
Model	LH-60
Input Power/kW	60
Oscillation frequency/kHz	30-80
Output Current/A	400-2 400
Cooling water pressure/MPa	0.06-0.12
Water temperature protection point/°C	40
Induction coil dimensions/mm <sup>2</sup>	60×100

表 2 粉末的化学成分(质量分数/%)

Table 2 Chemical composition of powder(w/%)

Element	C	Ni	W
Content	5.1-5.5	11.0-13.0	Bal.

首先用不同型号的砂纸打磨基体表面,放在煤油中清洗,最后再用吹风机将基体材料彻底吹干。然后把松香和松节油调配成饱和溶液,制得试验所需要的粘结剂。在镍基合金粉末中加入不同质量分数的 WC 粉末,混合均匀后和粘结剂调成牙膏状,均匀的涂抹在基体材料的表面上,涂层的厚度限制在 1.0~2.0 mm 之间。涂抹完成后要保证涂层平整,没有涂层缺陷或涂层流失的现象。把涂抹好的基体放入 DF206 电热鼓风干燥箱加热烘干,烘干温度控制在 100 °C,烘干时间 8 h。把烘干好的试块放入真空箱中,真空箱体密封好之后再抽真空,一直抽到真空度降到 50 Pa 以下为止。针对不同质量分数 WC 复合涂层采用不同的熔烧状态,利用高频感应加热技术对试件进行熔烧。熔烧状态分为:熔融状态和过熔状态。涂层经熔烧约 100 s 后,涂层处于初熔化状态,立即停止加热。当涂层处于熔化状态后,继续加热约 20 s,合金涂层处于过熔状态,涂层溶液有明显的杂质上浮和流动现象,停止加热。

为了研究不同熔融(刚融、过熔)状态和不同的 WC 质量分数对复合涂层耐腐蚀的影响,制备了 6 种涂层。涂层表面尺寸 15 mm×20 mm。用磨床将涂层厚度磨掉 0.3 mm,然后用砂纸磨平。为了避免在腐蚀试验中腐蚀到钢的表面,使用环氧树脂将试样除涂层以外的 5 个表面包裹住,等待 24 h。涂层的工艺参数见表 3。

为了与 Q235-A 做比较,同时制备了 Q235-A

表 3 涂层工艺参数

Table 3 Parameters of coatings

No.	WC content/%	Coil distance/mm	Current/A	Heating state	Thickness/mm	Size/mm <sup>3</sup>
1	5	8	1 500	Just melt	1.0-2.0	40×40×6
2	5	8	1 500	Over-molten	1.0-2.0	40×40×6
3	10	8	1 500	Just melt	1.0-2.0	40×40×6
4	10	8	1 500	Over-molten	1.0-2.0	40×40×6
5	20	8	1 500	Just melt	1.0-2.0	40×40×6
6	20	8	1 500	Over-molten	1.0-2.0	40×40×6

的试样,表面尺寸同样为 15 mm×20 mm,其余 5 个面同样用环氧树脂包裹。

## 1.2 试验方法

用 X 射线衍射能谱仪(EDS)型号 QUAN-TAX 测量涂层组织中元素的成分,分析 WC 质量分数不同和熔融状态不同对涂层中化学成分的变化。用 S-3500N 型扫描电子显微镜观察合金涂层的组织结构,用华中科技大学研制的 CS300 型电化学测试系统进行极化曲线测量,分析不同的 WC 质量分数对涂层耐蚀性的影响。

将试样分别浸入 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液、10% HCl 溶液中腐蚀,每间隔 24 h 取出试样一次,使用 TG328A 分析天平称重,记录试样的质量减少,腐蚀时间总计为 7 天。

## 2 结果与分析

试样在浓度为 10% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、10% 的 HCl 腐蚀液中的腐蚀失重如表 4、表 5 所示。6 种试样在不同的 WC 质量分数和不同的熔融状态下各自的化学成分如表 6 所示。

表 4 涂层在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 腐蚀液中的失重(质量/g)  
Table 4 Corrosion loss of coatings in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (m/g)

No.	Corrosion time/d						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.001 5	0.005 2	0.010 8	0.017 8	0.021 6	0.038 0	0.041 2
2	0.011 4	0.020 4	0.049 3	0.070 7	0.098 1	0.112 1	0.122 4
3	0.007 1	0.015 9	0.022 9	0.030 2	0.045 1	0.063 6	0.078 1
4	0.025 3	0.050 2	0.070 2	0.102 3	0.129 9	0.140 1	0.150 2
5	0.011 9	0.020 6	0.027 2	0.038 5	0.046 3	0.079 6	0.080 2
6	0.013 9	0.077 4	0.114 2	0.135 0	0.150 1	0.158 6	0.175 0
Q235-A	0.088 9	0.180 8	0.262 0	0.350 0	0.451 4	0.563 4	0.676 4

表 5 涂层在 10% HCl 腐蚀液中的失重(质量/g)  
Table 5 Corrosion loss of coatings in 10% HCl solution (m/g)

No.	Corrosion time/d						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.001 5	0.003 2	0.011 5	0.018 5	0.023 4	0.033 2	0.039 7
2	0.016 1	0.019 8	0.024 6	0.036 8	0.048 1	0.072 5	0.080 5
3	0.002 5	0.006 4	0.028 4	0.034 0	0.067 4	0.089 0	0.110 8
4	0.019 8	0.023 5	0.038 1	0.080 9	0.099 6	0.121 2	0.162 0
5	0.006 3	0.015 6	0.041 7	0.064 4	0.082 0	0.129 9	0.140 1
6	0.020 4	0.037 0	0.075 0	0.115 6	0.163 2	0.207 5	0.232 8
Q235-A	0.484 4	1.046 4	1.557 8	2.104 6	2.612 0	3.042 6	3.517 0

从表 4、5 中可以看到,复合涂层材料具有优良的耐蚀性能,在盐酸中其最大耐蚀性是 Q235-A 的 100 倍左右,在硫酸中其最大耐蚀性是 Q235-A 的 20 倍左右。其中无论在盐酸中还是硫酸腐蚀液

中,刚熔状态都比过熔状态耐蚀性要好。其耐蚀性能随着熔烧时间的延长而降低。

从表 6 中可以看到熔覆后合金涂层的元素质量分数变化,而且随着加热时间的延长,Fe 元素

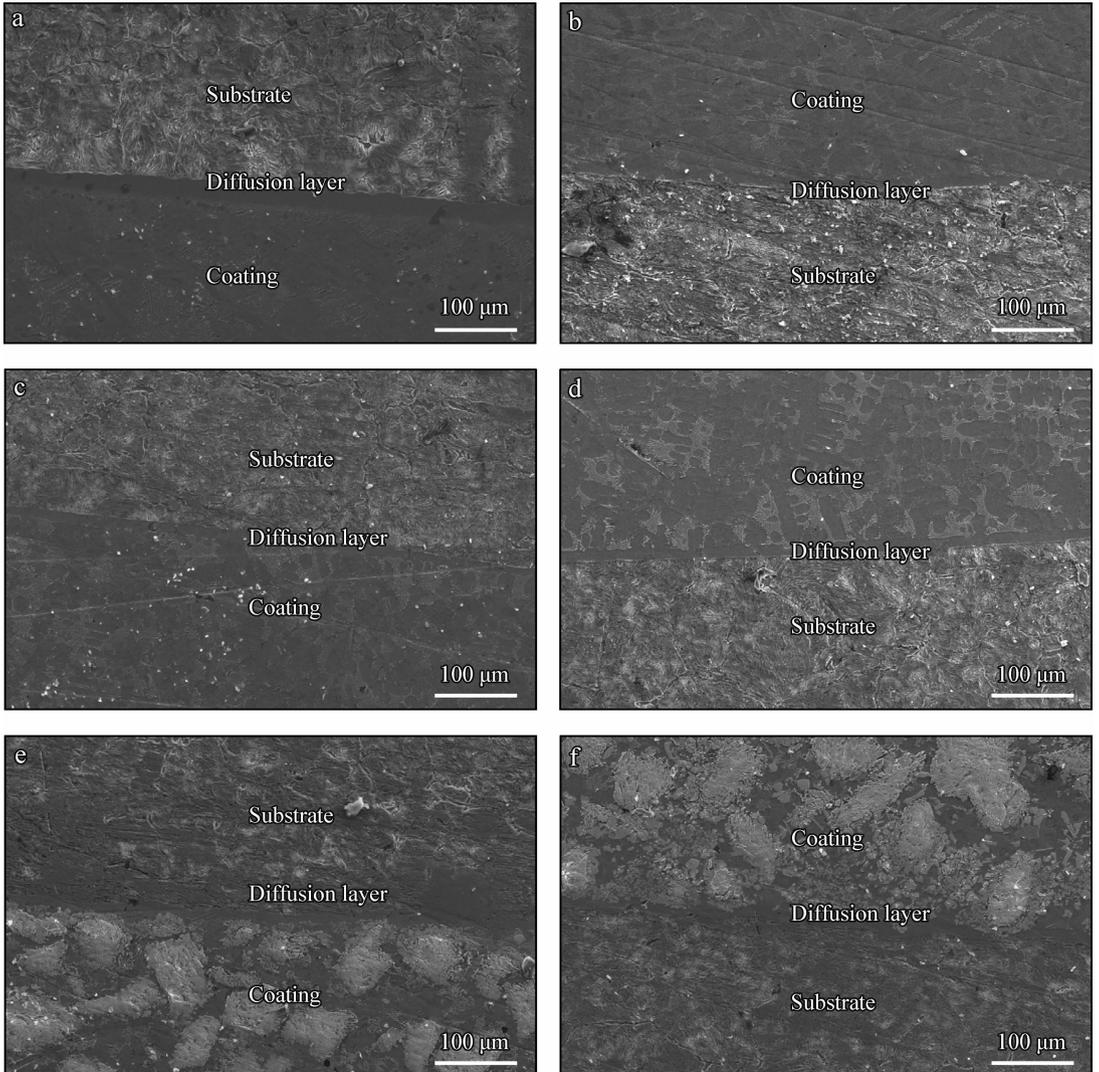
质量分数增加,涂层中 Cr、Ni 元素的质量分数相对减少。这是因为加热过程中,基体和涂层之间发生了相互扩散,基体中的 Fe 向涂层扩散,涂层中 Cr、Ni 向基体中扩散。同时,由于高频感应熔覆靠基体和涂层的共同电磁感应加热而使合金材料熔化,存在电磁力作用使液态合金材料对流,这种对流也增加了元素的扩散速度。

6 种试样在不同的 WC 质量分数和不同的熔融状态下各自的微观组织如图 1 所示。

表 6 涂层的化学成分(质量分数/%)

Table 6 Chemical composition of the coatings ( $w/\%$ )

No.	Cr	C	W	Fe	Ni
1	10.27	6.15	8.52	37.12	37.94
2	5.98	4.34	7.74	57.87	24.07
3	5.78	4.51	22.85	43.99	26.24
4	5.70	3.70	11.01	53.52	22.06
5	3.92	5.21	46.38	15.92	20.89
6	3.80	4.15	45.92	20.74	18.84



(a) No. 1 (b) No. 2 (c) No. 3 (d) No. 4 (e) No. 5 (f) No. 6

图 1 熔覆试样的组织形貌

Fig. 1 Morphologies of the cladding coatings

试样由基体,扩散层和涂层 3 部分组成。在高频感应加热过程中,由于电磁感应的集肤效应,涂层和基体的接合面加热的速度最快、温度最高,基材界面被熔化的涂层合金浸润时,基材表面薄

层中一些 Fe、C 原子被激活,脱离基材点阵进入涂层,并在液态涂层中加速扩散,迅速地改变了固溶区的成分,因此认为固溶区是涂层合金中 Ni、B、Si 和 Cr 溶入基材高温奥氏体  $\gamma$  中,使  $\gamma$  强烈

合金化,提高了稳定性,在随后的快速冷却中 $\gamma$ 相被保留下来形成一种固相扩散产物,也就是扩散层。

图1(b)比图1(a)的扩散层更宽,是因为随着加热的延长,涂层和基体的元素之间有更长的时间来进行扩散。白色颗粒状物质逐渐变少,是由于随着加热时间的延长,未溶解的物质又进一步的溶解。图1(c)与图1(a)(b)比较,块状物质增多,这是WC质量分数提高了5%;从图1(e)可以看出,涂层整体没有发现裂纹和大的缺陷,只有极少数的空洞。与试样4比较,块状颗粒的数量也明显增多,主要是因为WC的质量分数提高了10%;图1(f)和图1(e)相比,可见随着加热时间的增长,扩散层随之变宽。其中块状颗粒是溶解的WC与镍基合金中的元素发生反应形成的多元复杂共晶化合物,这些颗粒块状就像“支架”一样支撑起整个复合涂层。

随着加热时间的延长,涂层与基体之间的元素产生扩散,基体中的Fe、C向涂层扩散,涂层中Cr、Ni向基体中扩散,扩散层的宽度不断增加,耐腐蚀性元素在涂层中的比重逐渐降低,导致涂层的耐腐蚀性能降低。同时随着WC质量分数的增加,涂层中的块状颗粒不断增加。这种多元复杂共晶化合物中主要由C、Cr、Fe、Si、Ni、W元素组成。随着WC质量分数的增加,其中化合物中C、W质量分数不断增加,涂层中耐腐蚀元素Cr、Ni的相对质量分数有所较少。因此在同种腐蚀溶液中的材料耐蚀性一般随着WC质量分数的添加而降低。

## 2.1 复合涂层耐腐蚀机理

根据钢表面与周围介质的作用原理<sup>[10-13]</sup>,钢腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。涂层对钢铁的保护作用主要有3种:屏蔽作用、缓蚀钝化作用和阴极保护作用。涂层经过良好的施工,覆盖在钢铁表面,能有效地隔绝钢铁与外界腐蚀环境的接触。涂层材料含有的Cr、Ni合金元素使钢在氧化介质中形成一层致密的氧化膜,起到钝化作用。涂层材料中Ni金属的电化学势比Fe高,使基体金属免遭腐蚀,对钢铁有阴极保护作用。

## 2.2 WC质量分数对复合涂层耐腐蚀性能的影响

图2为WC质量分数不同的涂层在10%  $H_2SO_4$  和10% HCl 腐蚀液中的失重曲线。可以看到,复合涂层材料具有优良的耐腐蚀性能。在同种腐蚀溶液中的材料耐蚀性一般随着WC质量分数的添加而降低。涂层材料之所以在酸腐蚀环境中具有更良好的耐蚀性,主要原因是Ni金属的电化学势比Fe高,在还原性酸中有良好的耐腐蚀性,Ni的腐蚀产物较Fe的更致密,在复合材料表面形成保护膜,对基体起到了缓蚀钝化和阴极保护的作用;试验所采用的酸性介质均为还原性酸,且涂层材料中含有大量的W、B、Si元素,因而它的耐蚀性很好。W、B、Si元素的加入可增加复合涂层的耐还原性酸腐蚀的能力。

采用电化学测试系统测量得到,WC质量分数分别为5%、10%、20%时,涂层自腐蚀电位分

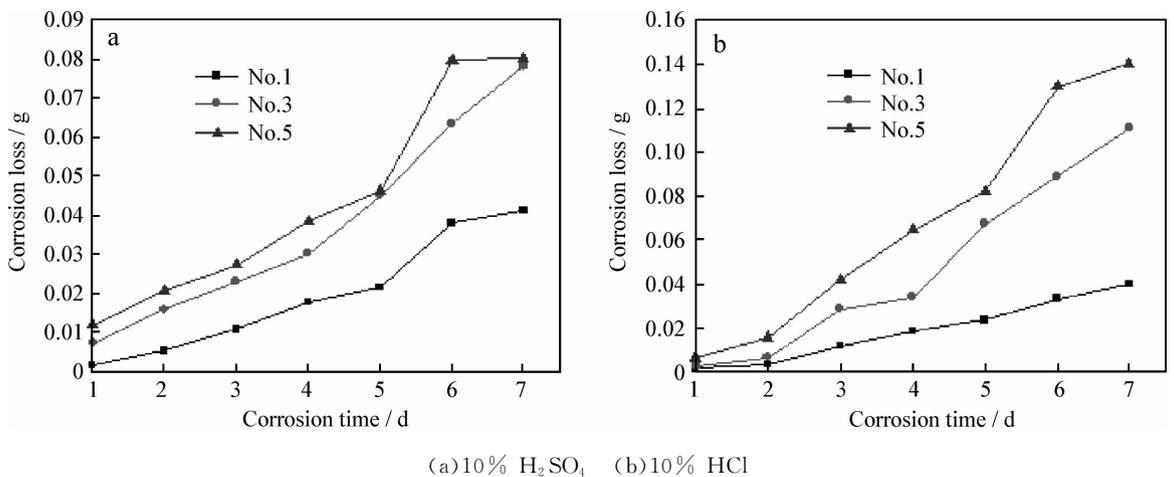


图2 WC质量分数不同的涂层在10%  $H_2SO_4$  和10% HCl 溶液中的腐蚀失重

Fig. 2 Corrosion loss of coating in 10%  $H_2SO_4$  and 10% HCl solution of the coatings with different content of WC

别为 0、-25 和 -50 mV。与 Q235 试样的自腐蚀电位(-200 mV)相比,涂层加入 WC 后,试样自腐蚀电位均有不同程度的提高,其中 WC 质量分数较少的试样,腐蚀电位最高。随着 WC 质量分数的增高,自腐蚀电位有降低的趋势,但降低幅度很小。从以上结果分析,WC 对于提高 Ni60 合金的耐蚀性具有有利影响,但 WC 质量分数提高以后试样孔洞等缺陷增多,又对耐蚀性产生不利影响,所以呈现出含 WC 较少的熔覆试样耐蚀性较好的趋势。

图 3 为涂层的腐蚀极化曲线。可见各试样的极化曲线形状比较相似,几乎没有钝化现象产生,WC 质量分数增加,没有对 Ni60 合金熔覆层的耐蚀性产生不良的影响,反之其耐蚀能力似有所提高,因此可以认为,WC 的加入在增加了 Ni60 合金熔覆层耐磨性的同时,对其耐蚀性没有不良影响。

### 2.3 熔融状态对复合涂层耐腐蚀性能的影响

图 4 为 WC 质量分数相同的涂层在 10%  $H_2SO_4$  和 10% HCl 腐蚀液中的失重曲线。可以

看到,无论是硫酸腐蚀液还是盐酸腐蚀液,刚熔状态比过熔状态耐腐蚀性能要好。由于进行涂层熔覆时的温度相对较高,随着时间的越长,涂层和基体之间的元素扩散程度越大。另外,在高温条件下,合金元素随着时间的推移存在一个固溶体和碳化物之间的重新分配过程,从表 4 中知道耐腐蚀元素镍、铬在涂层中占有的比例相对减少,从而造成了合金涂层耐腐蚀性能的相对减弱。

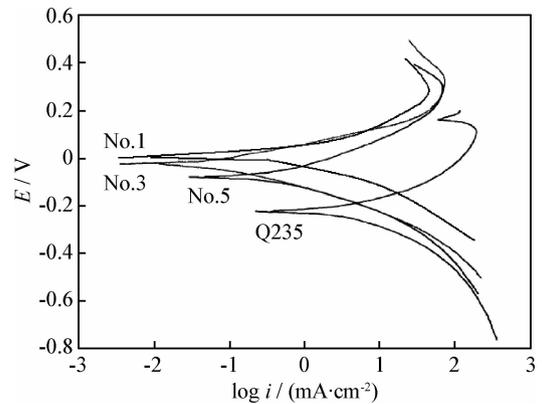
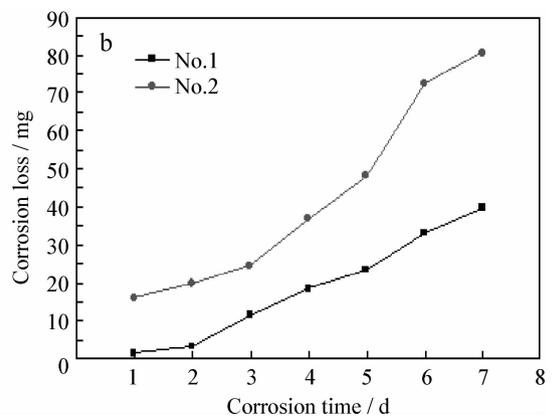
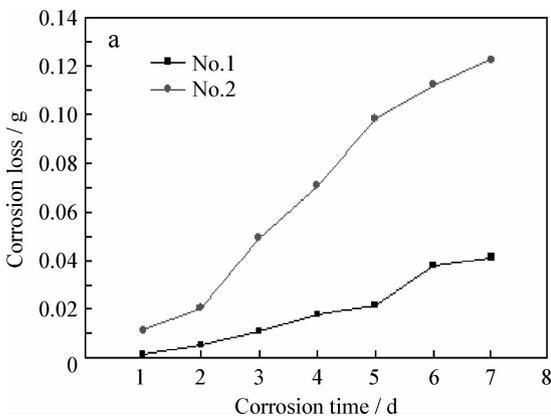


图 3 涂层的腐蚀极化曲线

Fig. 3 Corrosion polarization curves of the coatings



(a)10%  $H_2SO_4$  (b)10% HCl

图 4 WC 质量分数相同的涂层在 10%  $H_2SO_4$  和 10% HCl 溶液中的腐蚀失重

Fig. 4 Corrosion loss of coating in 10%  $H_2SO_4$  and 10% HCl solution of the coatings with the same content of WC

## 3 结论

(1) 真空条件下,高频感应熔覆复合涂层有很好的耐酸性能,尤其是耐盐酸性能,是 Q235-A 的 100 倍左右。

(2) 真空条件下,高频感应熔覆涂层含有镍、铬等耐腐蚀性元素,提高了合金涂层的耐腐蚀性能。在高温条件下,随着加热时间的延长,涂层和基体之间的扩散,使得涂层中镍等耐腐蚀性元素

的比重逐渐降低,导致涂层的耐腐蚀性能降低。因此刚熔状态比过熔状态耐腐蚀性要好。

(3) 复合涂层具有优良的耐蚀性能。在同种腐蚀溶液中的复合涂层材料耐蚀性一般随着 WC 质量分数的添加而降低。

## 参考文献

- [1] 徐滨士,刘世参.表面工程概论—神奇的表面工程[J].中国表面工程,1999,12(2):45-47.

[2] 徐滨士, 马世宁, 刘家浚. 表面工程的发展 [J]. 电镀与涂饰, 1998, 17(1): 42-47.

[3] 祝柏林, 胡木林, 陈俐, 等. 激光熔覆层开裂问题的研究现状 [J]. 金属热处理, 2000(7): 3-6.

[4] 苏贤涌, 周香林. 冷喷涂技术的研究进展 [J]. 表面工程, 2007, 36(5): 17-21.

[5] 张增志, 牛俊杰, 付跃文. 感应熔覆镍基合金粉末涂层工艺和性能研究 [J]. 材料热处理学报, 2004, 25(2): 31-34.

[6] 王振廷, 孟君晟, 陈丽, 等. 感应熔覆原位合成自生 TiC/Ni 基复合涂层组织和形成机理 [J]. 材料热处理学报, 2007, 28(6): 99-103.

[7] 王继东. 铁基电弧喷涂铝层的高频感应重熔工艺 [J]. 电镀与精饰, 2005, 27(3): 15-18.

[8] 林化春, 丁润刚. 镍基合金-碳化铬复合涂层固体界面的结合问题 [J]. 钢铁研究学报, 1996, 8(1): 33-36.

[9] 林化春, 杨启志, 王俊英, 等. 镍基合金-碳化钨复合涂层脆性的测估 [J]. 热加工工艺, 2002(4): 45-46.

[10] 黄淑菊. 金属的腐蚀与防护 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1988.

[11] 于福洲. 金属材料的耐腐蚀性 [M]. 北京: 科学出版社, 1982.

[12] Sobolev V V, Guilemany J M, Miguel J R. Investigation of development of coating structure during high velocity OXY-fuel(HVOF) spraying of WC-Ni powder particles [J]. Surface & Coating Technology, 1996, 82: 114-120.

[13] Wu R L C, Lanter W, Wrbanek J. Large-area surface treatment by iron beam technique [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 140(1): 35-43.

作者地址: 山东青岛四方区抚顺路 11 号 266033  
 青岛理工大学机械工程学院  
 Tel: (0532) 8507 1126  
 E-mail: 1030892481@qq.com

\*\*\*\*\*

• 学术动态 •

第 11 届摩擦、减摩、耐磨材料和技术学术年会及学术委员会会议圆满召开

中国机械工程学会摩擦学分会第 11 届全国摩擦、减摩、耐磨材料和技术学术研讨会及第 6 届专业委员会第 2 次学术委员会会议于 2013 年 11 月 1~4 日在安徽合肥陆军军官学院召开, 共有来自全国 10 多所高校、10 多个企事业单位及科研机构的等 80 余位专家学者参加了会议。

会议开幕式由陆军军官学院于旭东教授主持, 中国机械工程学会摩擦分会副总干事长邵天敏教授到会祝贺并致辞; 摩擦耐磨减摩材料与技术专业委员会主任委员姚萍屏教授和陆军军官学院吴斌副主任分别代表专委会和承办单位致欢迎辞。

大会邀请了河南科技大学魏世忠教授、装甲兵工程学院王海斗教授、浙江大学涂江平教授、中国科学院兰州化学物理研究所陈建敏研究员作了报告。这些报告从摩擦学的需求牵引、前沿推动、思维创新等多方面给与会代表以启迪和思考, 提问非常热烈, 学术气氛十分浓厚。

会议收到学术论文 48 篇, 内容十分广泛, 涉及到抗磨减摩新材料、新技术、纳米摩擦学、润滑理论、润滑技术与润滑材料等主题。两个分会场举办专场报告会, 与会代表就摩擦学发展和工业应用、抗磨减摩新材料新技术、火炮摩擦磨损研究及抗磨减摩材料、纳米摩擦学、润滑理论、润滑技术与润滑材料、制动摩擦新材料、新技术以及其它摩擦学领域等的最新研究成果进行了深入的交流和讨论。

本次会议还召开了第 6 届摩擦、耐磨、减摩材料和技术专业委员会第 2 次学术委员会会议。会议回顾了 2012 年的主要工作, 并就今后 2 年的主要工作如专委会会议安排、国际学术交流、摩擦学人才培养及产学研合作等进行了充分讨论。

(摘自摩擦学分会摩擦、磨损、减摩材料和技术专业委员会网)