

# WC-Co-(Ni)-(Cr)硬质合金在中性溶液中的腐蚀行为

魏修宇<sup>1,2,3</sup>, 金鹏<sup>1,2</sup>, 夏艳萍<sup>1,2</sup>, 余怀民<sup>1,2</sup>, 张卫兵<sup>1,2</sup>, Cao Yu<sup>3</sup>

(1. 硬质合金国家重点实验室, 湖南 株洲 412000)

(2. 株洲硬质合金集团有限公司, 湖南 株洲 412000)

(3. Chalmers University of Technology, Gothenburg SE-41296, Sweden)

**摘要:** 以 WC 粉、Co 粉、Ni 粉及 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 粉为原料, 采用粉末冶金方法制备了 3 组不同粘结相成分的 WC-Co-(Ni)-(Cr) 硬质合金, 通过极化曲线测试和浸泡实验研究了 3 组合金在中性溶液中的腐蚀行为, 并采用扫描电镜、能谱分析、X 射线光电子能谱 (XPS) 和 EBSD 等手段对其腐蚀机理进行了探讨。结果表明, WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金在中性溶液中主要发生粘结相 Co 的腐蚀, 浸泡产生的腐蚀产物主要是 Co(OH)<sub>2</sub>; 添加 Cr 将提高 WC-Co 硬质合金在中性溶液中的耐腐蚀性能, 这可能与 Cr 的添加明显降低了粘结相中密排六方 Co 的含量有关; 同时添加 Ni 和 Cr 可进一步提高 WC-Co 合金在中性溶液中的耐腐蚀性能, 在 pH=7 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡 480 h 后, WC-Co-Ni-Cr 合金发生很少量的腐蚀。

**关键词:** 硬质合金; 腐蚀; Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; Ni; X 射线光电子能谱

中图分类号: TG174.3<sup>+</sup>6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0313-07

硬质合金是由难熔金属的硬质化合物和粘结金属通过粉末冶金工艺制成的一种合金材料。以 WC 为硬质相、以 Co 为粘结相的 WC-Co 硬质合金, 由于具有高强度、高硬度、高耐磨性与高韧性的优异配合, 被广泛地应用于切削刀具、矿山工具、耐磨件及模具等领域<sup>[1]</sup>。在许多应用场合下, WC-Co 硬质合金需要使用几个月甚至几年的时间而不失效。由于硬质合金材料在使用过程中不仅经受磨损, 而且与化学侵蚀环境接触, 传统 WC-Co 硬质合金中的粘结相 Co 在酸性和中性介质中容易出现腐蚀, 使硬质相骨架失去粘结作用而变得松散, 从而加速磨损造成材料失效<sup>[2]</sup>。因此在长寿命应用中, 硬质合金特别是粘结相的耐腐蚀性能对材料的整体使用寿命有很大的影响, 提高粘结相的耐腐蚀性能是提高 WC-Co 硬质合金耐腐蚀性能的重要方法。

为了改善硬质合金的耐腐蚀性能, 可采用的技术途径有改善粘结相的成分, 如以 Ni 代 Co<sup>[3]</sup>; 或在粘结相 Co 中添加一些合金元素或它们的碳化物, 如 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、VC、TiC、TaC、Ru、Al 等<sup>[4-8]</sup>, 它们将固溶于粘结相中或者与粘结相形成金属间化合物, 从而在改善硬质合金的显微组织和力学性能的同时, 对合金

的腐蚀行为也产生一定的影响。目前, 国内外许多研究学者已采用电化学方法结合扫描电镜、能谱分析、X 射线衍射、俄歇电子能谱等研究手段研究了 Ni 和 Cr 等元素对 WC-Co 硬质合金在不同腐蚀溶液中腐蚀行为的影响<sup>[9-11]</sup>, 并探讨了其腐蚀机理, 但相关研究工作多局限在强酸、强碱等强腐蚀性介质中, 而实际应用中硬质合金所接触的腐蚀环境多为 pH 值接近于 7 的中性介质。为此, 本工作通过电化学极化曲线测试和浸泡实验研究添加 Ni 和 Cr 对 WC-12%Co 硬质合金在中性溶液中的腐蚀行为的影响, 并采用扫描电镜、能谱分析、XPS 和 EBSD 等分析手段对其腐蚀机理进行探讨, 以期为高性能抗腐蚀硬质合金新材质的开发提供指导。

## 1 实验

采用费氏粒度分别为 0.4、2.0 和 3.2 μm 的 WC 粉、1.24 μm 的 Co 粉、2.4 μm 的 Ni 粉及 1.15 μm 的 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 粉为原料, 按表 1 所示的比例进行配料、球磨、干燥、压制后, 在压力烧结炉中进行烧结, 烧结温度为 1410 °C, 保温 90 min。烧结后合金尺寸为 20 mm×5.25 mm×6.5 mm。将合金样品 20 mm×6.5 mm 的一个

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 湖南省自然科学基金株洲市联合基金 (2016JJ5041)

作者简介: 魏修宇, 男, 1979 年生, 博士, 高级工程师, 株洲硬质合金集团有限公司硬质材料研发中心, 湖南 株洲 412000, 电话: 0731-28265118, E-mail: weixiuyu79@126.com

表面在金刚石磨盘上进行研磨和抛光至镜面，蒸馏水冲洗，然后在无水乙醇中超声波清洗，吹干待用。

电化学实验采用常规的三电极体系，以饱和甘汞电极（SCE）作为参比电极，铂电极为辅助电极，硬质合金试样条为工作电极。将清洗待用的硬质合金试样条用环氧树脂密封，露出抛光面作为工作面。实验所用的电化学工作站为上海辰华 CHI660E，腐蚀液为 pH=7 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，实验在 25 °C 恒温水浴箱中进行，扫描电位为 -500 mV 到 1 500 mV 变化，扫描速率为 1 mV/s。电化学实验后，用无水乙醇清洗合金表面，再用去离子水清洗，吹干后待用。

采用分析天平分别对 3 组合金试样条进行精确称重，然后放入 pH=7 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中在室温下进行浸泡实验，试样条的抛光面朝上。经一定时间浸泡后取

出，采用蒸馏水和无水乙醇将样品表面的腐蚀产物清洗干净，烘干后精确称重并计算腐蚀失重量，随后继续进行试验，总浸泡时间为 20 d (480 h)。

通过 REICHERT MeF3A 型金相显微镜观察合金的显微组织；采用带有能谱分析仪的 Quanta FEG250 场发射扫描电子显微镜对合金电化学腐蚀和浸泡实验后的表面组织和成分进行分析；采用 PHI5500 型 X 射线光电子能谱仪（XPS），以 Al K $\alpha$  微聚集单色器为 X 射线源，在真空度约为 10<sup>-7</sup> Pa 的实验条件下对浸泡后各样品表面腐蚀产物中各元素的价态进行分析；采用 EBSD 系统对合金中的粘结相结构进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 金相组织分析

图 1 为 3 种合金的金相显微组织。其中 WC-Co 和 WC-Co-Cr 合金均采用费氏粒度 2.0  $\mu\text{m}$  的 WC 粉制备而来，可以看出，Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的添加使硬质合金的晶粒得到明显细化，合金中不规则及大颗粒 WC 减少，且分布更加均匀。而 WC-Co-Ni-Cr 合金是采用 0.4 和 3.2  $\mu\text{m}$  2 种粒度的 WC 粉制备而来，其微观组织中的 WC 形貌呈现出双晶组织特征。

表 1 合金试样的成分设计

Table 1 Chemical compositions of the alloys ( $\omega/\%$ )				
Alloy	Co	Ni	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	WC
WC-Co	12	-	-	Bal.
WC-Co-Cr	12	-	1.1	Bal.
WC-Co-Ni-Cr	8	4	1.1	Bal.

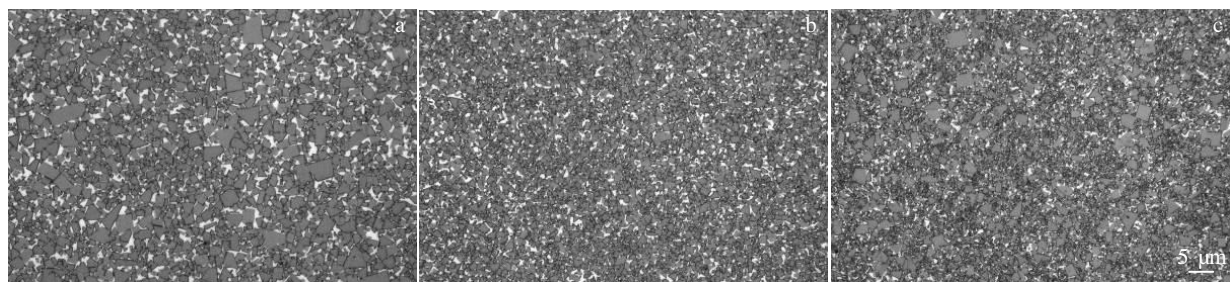


图 1 3 种合金的金相组织

Fig.1 Metallographic structure of the alloys: (a) WC-Co, (b) WC-Co-Cr, and (c) WC-Co-Ni-Cr

### 2.2 极化曲线测试

图 2 分别为 3 种合金在 pH=7 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 Tafel 极化曲线。根据极化曲线计算出的自腐蚀电流密度和自腐蚀电位数据如表 2 所示。可以看出，单独添加 Cr 使 WC-Co 合金的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  正移了约 0.2 V，腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  降低一半，说明单独添加 Cr 可提高 WC-Co 合金在中性溶液中的耐腐蚀性能。同时添加 Ni 和 Cr 的 WC-Co-Ni-Cr 合金腐蚀电位进一步正移，腐蚀电流密度较 WC-Co 合金降低 1 个数量级，并且在 0.15 到 0.3 V 区间出现钝化区，说明同时添加 Ni 和 Cr 可显著提高合金的耐腐蚀性能。

对极化曲线测试前后的 3 组合金样品表面进行扫描电镜观察和能谱分析，结果如图 3 和表 3 所示。

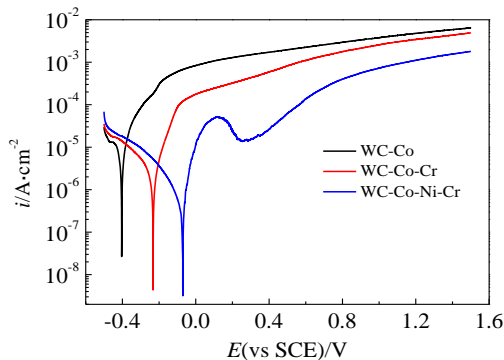


图 2 3 种合金在中性 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of three different alloys in neutral Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

表 2 3 种合金的电化学腐蚀数据

Table 2 Electrochemical corrosion data of the three alloys

Alloy	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$
WC-Co	-0.40	4.73
WC-Co-Cr	-0.23	2.37
WC-Co-Ni-Cr	-0.07	0.45

可以看出, WC-Co 合金经极化曲线测试后, 合金表面能谱分析结果仅发现有 C、O 和 W 元素, 说明 Co 相已被全部腐蚀, 仅保留 WC 晶粒在合金表面形成 WC 骨架; WC-Co-Cr 合金的腐蚀表面能谱分析结果中包含有 C、O、W、Co、Cr 元素, 但 Co 元素的含量低于正常合金, 说明 WC-Co-Cr 合金在中性溶液中也发生了粘结相 Co 的溶解, 但 Co 相的溶解量低于 WC-Co

合金; WC-Co-Ni-Cr 合金腐蚀表面残留的 Co 和 Ni 元素总量要高于 WC-Co-Cr 合金, 说明 Ni 的添加进一步提高了合金的耐腐蚀性能, 这与极化曲线测试的结果相一致。WC-Co-Ni-Cr 合金的表面腐蚀形貌与 WC-Co 和 WC-Co-Cr 合金相比存在较明显差别, 这主要是由于 WC-Co-Ni-Cr 合金的腐蚀程度较其他 2 组合金明显要轻所致。

2.3 浸泡实验

3 种合金经在 pH=7 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡后的腐蚀失重曲线如图 4 所示。可以看出, 经相同时间浸泡后 WC-Co 合金的腐蚀失重量最多, WC-Co-Cr 合金次之, 而 WC-Co-Ni-Cr 合金经 480 h 浸泡后质量几乎没有发生变化, 说明添加 Ni 和 Cr 的合金在中性溶液中具有最佳的耐腐蚀性能。

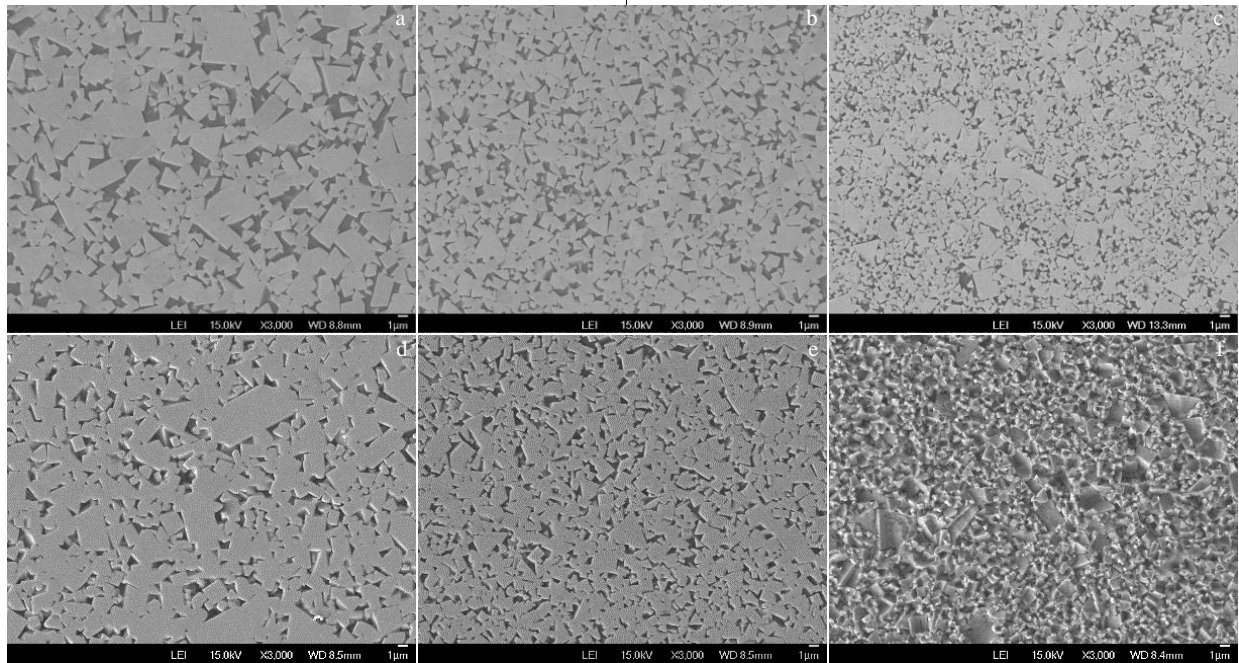


图 3 极化曲线测试前后的 3 种合金表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of three different alloys before and after polarization curve testing: (a) WC-Co, before testing, (b) WC-Co-Cr, before testing, (c) WC-Co-Ni-Cr, before testing, (d) WC-Co, after testing, (e) WC-Co-Cr, after testing, and (f) WC-Co-Ni-Cr, after testing

表 3 极化曲线测试前后的 3 种合金表面元素分析

Table 3 Surface element analysis results of three different alloys before and after polarization curve testing (ω/%)

Element	WC-Co		WC-Co-Cr		WC-Co-Ni-Cr	
	Before	After	Before	After	Before	After
C	6.65	7.28	6.18	8.11	7.01	8.90
W	81.91	91.55	81.02	87.17	80.18	80.30
Co	11.44	-	11.86	1.14	7.75	0.85
O	-	1.17	-	2.49	-	6.74
Ni	-	-	-	-	4.06	1.43
Cr	-	-	0.94	1.08	0.99	1.79

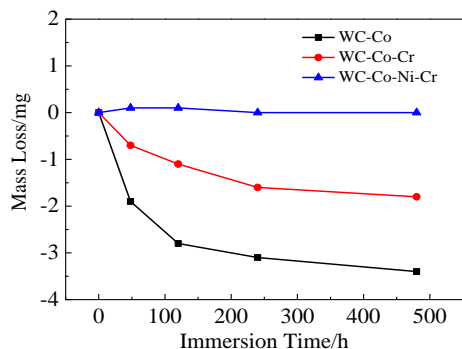


图 4 3 种合金在中性溶液中的腐蚀失重曲线

Fig.4 Mass loss curves of three alloys in neutral solution

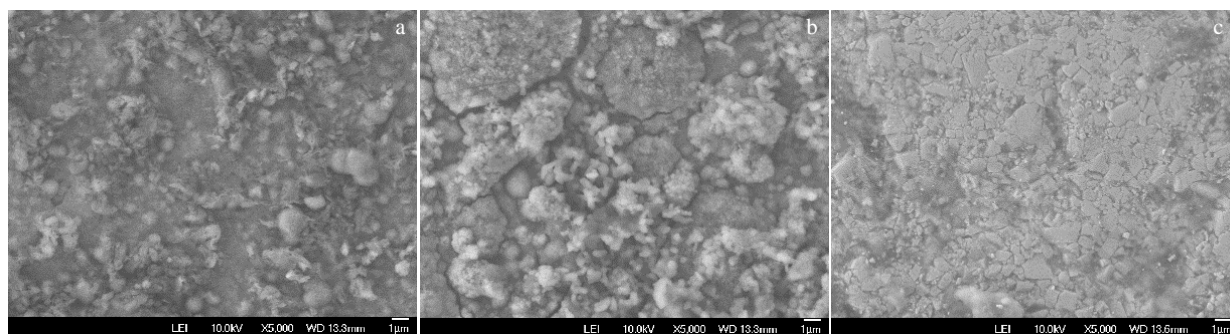


图 5 3 种合金在中性溶液中浸泡 480 h 后的表面腐蚀产物

Fig.5 Surface corrosion products of three alloys after immersion in neutral solution for 480 h: (a) WC-Co, (b) WC-Co-Cr, and (c) WC-Co-Ni-Cr

为了探明 3 种合金经浸泡实验后表面腐蚀产物中以及留在样品表面上各元素的价态, 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对腐蚀后的样品表面进行了分析, 结果如图 6 所示。从图 6a 的全谱可以看出, 3 种合金表面的腐蚀产物中主要含有 C、O、Co、W 等元素; 3 种合金 O 1s 峰较高且较宽, 说明腐蚀后有氧化物或氢氧化物生成; 而 C 1s 峰较高可能与合金本身的化学成分以及实验过程中引入了杂质有关。分别对这些元素的峰进行拟合可以看出, WC-Co 和 WC-Co-Ni-Cr 合金中没有发现 W 4f 峰, 说明 3 种合金在中性溶液中 WC 均未发生明显腐蚀, WC-Co-Cr 中发现有微弱的对应于 WC 和 WO<sub>3</sub> 的峰, 说明 WC-Co-Cr 合金中仅有极少量的 WC 发生腐蚀生成 WO<sub>3</sub>; WC-Co 和 WC-Co-Cr 合金中均发现有明显的代表 Co(OH)<sub>2</sub> 的 Co 2p<sub>3/2</sub> 和 Co 2p<sub>1/2</sub> 峰<sup>[13]</sup>, 结合 O 1s 窄谱的拟合结果, 2 种合金均存在对应于 Co(OH)<sub>2</sub> 的 O 1s 531.4 峰, 说明在这 2 种合金中 Co 是以 Co(OH)<sub>2</sub> 的形式被腐蚀掉; 而对于 WC-Co-Ni-Cr 合金, 其 Co 2p 峰对应于 Co(OH)<sub>2</sub>, Ni 2p 峰对应于 NiO, 说明 WC-Co-Ni-Cr 合金在中性溶液中也发生粘结相 Co 和 Ni 的腐蚀, 但其腐蚀程度要明显轻于 WC-Co 和 WC-Co-Cr 合金; 对于 2 种添加 Cr 的

## 2.4 腐蚀产物的形貌观察与成分分析

对中性溶液中浸泡 480 h 后的 3 组合金样品表面腐蚀产物进行扫描电镜观察, 结果如图 5 所示。可以看出, 经 480 h 浸泡后, WC-Co 和 WC-Co-Cr 表面均覆盖有一层较致密的腐蚀产物, 扫描电镜下已很难观察到合金原始表面的 WC 和粘结相的微观组织形貌。在 WC-Co-Cr 合金表面腐蚀产物中存在大量的微裂纹, 这可能是腐蚀样品从腐蚀液中取出后, 表面腐蚀产物在干燥过程中水分挥发造成的<sup>[12]</sup>。而 WC-Co-Ni-Cr 合金腐蚀后仍能观察到大部分的原始合金表面组织特征, 仅有少部分的腐蚀产物存在, 说明 WC-Co-Ni-Cr 合金仅发生少量的腐蚀。

合金, 在腐蚀产物中均未发现 Cr 元素的存在。

将 3 种合金在中性溶液中浸泡 480 h 后的表面腐蚀产物擦除掉后进行能谱分析, 结果如表 4 所示。可以看出, 擦除掉表面腐蚀产物后, WC-Co 合金中的 Co 含量较腐蚀前明显减少, 并残存有部分 O 元素; WC-Co-Cr 合金的 Co 含量要高于 WC-Co 合金, 说明 Cr 的添加减少了粘结相 Co 的腐蚀; WC-Co-Ni-Cr 合金的表面元素分布十分接近于腐蚀前的合金, 说明其具有很好的抗腐蚀性能, 在中性溶液中浸泡 480 h 未发生明显的腐蚀, 这也与腐蚀失重的实验结果相一致。

## 2.5 腐蚀机理分析

WC-Co 硬质合金为非均质材料, 在腐蚀介质中, 由于硬质相 WC 和粘结相 Co 之间存在着明显的电位差, 相邻的粘结相和硬质相之间容易发生电偶腐蚀, 粘结相 Co 发生阳极极化, 腐蚀速率增加, 硬质相 WC 发生阴极极化而产生一定的阴极保护, 腐蚀速率降低<sup>[14]</sup>。因此, 在中性溶液中, WC-Co 硬质合金主要发生粘结相 Co 的选择性溶解。当 WC-Co 硬质合金暴露于水溶液中并转移至空气之中后, 钴主要通过以下反应变成氧化态 Co<sup>2+</sup>离子并在合金表面形成氧化物层<sup>[15]</sup>:  $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$ 。然而, 在本实验中发现

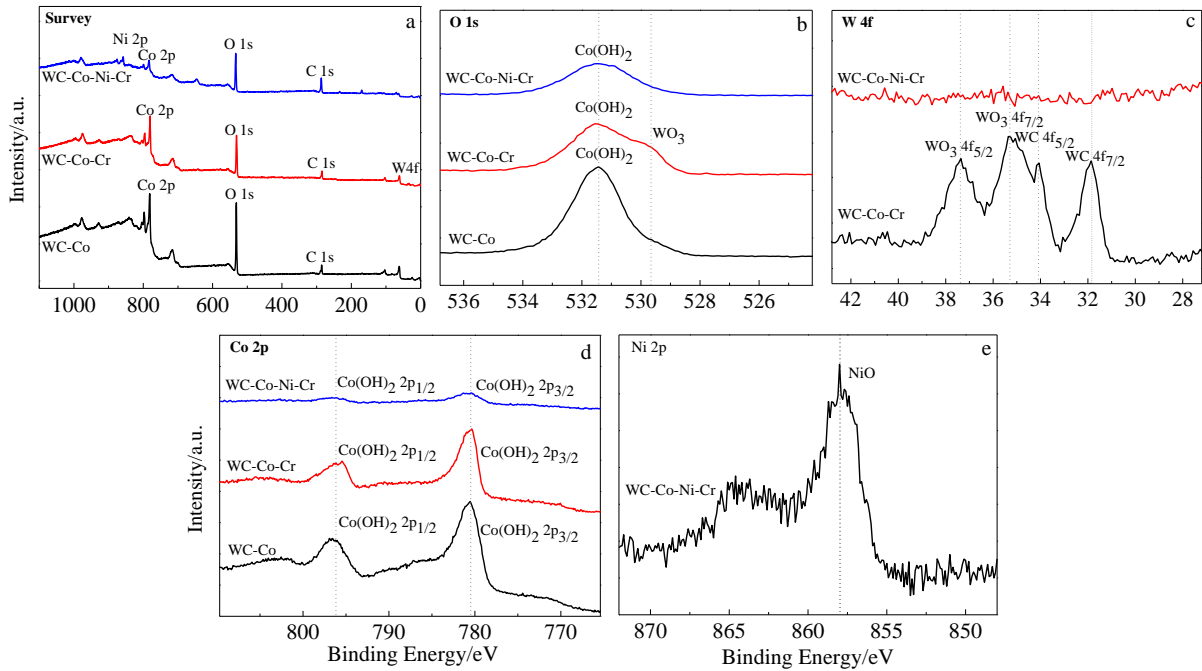


图 6 表面腐蚀产物的 XPS 分析

Fig.6 XPS analysis of surface corrosion products: (a) survey, (b) O 1s, (c) W 4f, (d) Co 2p, and (e) Ni 2p

表 4 浸泡 480 h 的合金擦除腐蚀产物后的表面元素分析

Table 4 Surface element analysis results of the immersed alloys after eradication of corrosion products

Element	WC-Co		WC-Co-Cr		WC-Co-Ni-Cr	
	ω/%	at%	ω/%	at%	ω/%	at%
C	7.07	46.09	7.65	50.38	6.85	47.09
O	1.52	7.44	-	-	-	-
W	83.07	35.38	81.65	35.11	81.68	36.66
Co	8.34	11.09	9.84	13.20	6.86	9.60
Ni	-	-	-	-	3.67	5.16
Cr	-	-	0.86	1.31	0.93	1.48

WC-Co 合金表面腐蚀产物中 Co 是以  $\text{Co(OH)}_2$  的形式存在, 这可能是由于本实验的浸泡时间较长, Co 在腐蚀过程中先形成了  $\text{CoO}$ , 在后续实验过程中继续与水反应形成了  $\text{Co(OH)}_2$ 。

本实验中, 极化曲线测试和浸泡腐蚀实验结果均表明, 在 WC-Co 合金中添加  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  可明显提高 WC-Co 合金的抗腐蚀性能。添加  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  能够提高 WC-Co 硬质合金的耐腐蚀性能, 这与  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  能够改善 Co 粘结相的耐腐蚀性能有关。由于 Cr 在 Co 具有较大的固溶度, 因此添加  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  后, Cr 大部分固溶在粘结相 Co 中。Sutthiruangwong 等<sup>[16]</sup>研究了添加  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  的 WC-Co 硬

质合金在酸性溶液中的腐蚀机理, TEM 分析表明腐蚀过程中合金表面形成 Co 基 Cr 氧化物层, 该氧化物层能显著降低粘结相的腐蚀速率, 从而显著提高合金的抗腐蚀性能。然而在本实验中添加了  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  的 WC-Co-Cr 合金表面腐蚀产物中并没有发现有含 Cr 氧化物的存在, 说明 Co-Cr 氧化物层并不是合金在中性溶液中耐腐蚀性能改善的主要原因。Human 和 Exner<sup>[12]</sup>在研究不同 Co (W, C) 合金在酸性溶液中的抗腐蚀性能时发现, 材料中 W 含量越高, 合金抗腐蚀性能越好, 这主要归因于在室温下 W 稳定的面心立方 Co 热力学上比密排六方 Co 更稳定。F. J. J. Kellner<sup>[17]</sup>在研究 WC 晶粒度对 WC-Co 基硬质合金在碱性溶液中的腐蚀行为的影响时也发现, 溶解在 Co 中的 W 和 C 稳定了 Co 粘结剂的面心立方晶体结构, XRD 测试证明了小晶粒度合金中具有高的面心立方 Co 结构, 面心立方 Co 由于具有高的热力学稳定性, 所以相比于密排六方 Co 具有更好的抗腐蚀性。在本实验中, 采用 EBSD 对 WC-Co 和 WC-Co-Cr 合金 Co 粘结相的相结构进行了分析, 结果如图 7 所示。不同结构 Co 粘结相的含量如表 5 所示。可以看出,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  的添加在细化 WC 晶粒的同时, 也明显降低了粘结相中密排六方 Co 的含量, WC-Co-Cr 合金中的粘结相几乎全部是面心立方的 Co, 这可能是添加  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  能提高 WC-Co 合金中性溶液中抗腐蚀性能的主要原因。

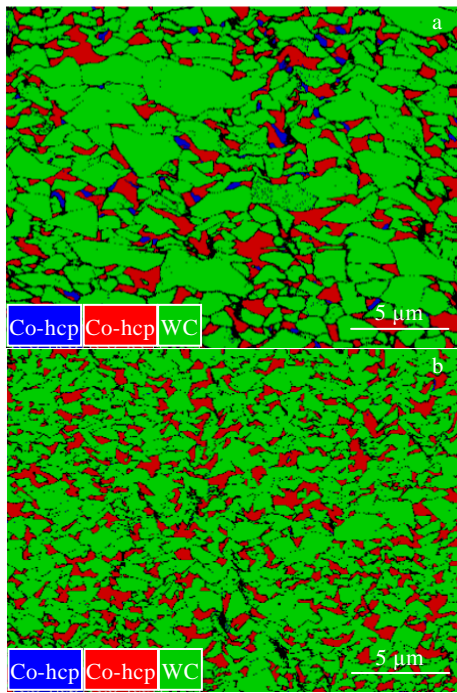


图 7 WC-Co 及 WC-Co-Cr 的 EBSD 分析

Fig.7 EBSD analysis of WC-Co (a) and WC-Co-Cr (b)

表 5 WC-Co 和 WC-Co-Cr 合金中不同相的体积含量

Table 5 Volume fractions of different phases in WC-Co and WC-Co-Cr alloys

Phase	Volume fraction/%	
	WC-Co	WC-Co-Cr
Co-hcp	2.01	0.58
Co-fcc	15.24	18.00
WC	71.85	71.84
Zero resolution	10.91	9.58

相比于 Co, Ni 是一种更加抗腐蚀的元素, 因此以 Ni 代替 Co 来作为 WC 基硬质合金的粘结剂可显著提高其耐腐蚀性能。但由于其固有的强度和延展性比 Co 低, WC-Ni 合金的机械性能如硬度和强度等比相应的 WC-Co 硬质合金低<sup>[18]</sup>, 难以满足实际应用需求, 因此通常采用以 Ni 部分代 Co 并添加少量的 Cr 以获得更好的综合性能。Wentzel 和 Allen<sup>[19]</sup>研究了以 Co、Ni、Ni-Cr 和 Ni-Cr-Co 为粘结相的硬质合金的极化行为, 结果发现以 Ni-Cr 和 Ni-Cr-Co 为粘结相的硬质合金较纯 Co 和纯 Ni 的硬质合金具有更加优异的抗腐蚀性能, 这主要归因于 Cr 的添加显著地提高了合金的抗腐蚀性能。本实验中的极化曲线和浸泡实验结果都很好地验证了这一点。

### 3 结 论

1) 在 pH=7 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金主要发生粘结相 Co 的选择性溶解, 浸泡 480 h 后生成的表面腐蚀产物主要是 Co(OH)<sub>2</sub>。

2) 添加 Cr 将提高 WC-Co 硬质合金在中性溶液中的耐腐蚀性能, 这可能与 Cr 的添加明显降低了粘结相中密排六方 Co 的含量有关。

3) 同时添加 Ni 和 Cr 可进一步提高 WC-Co 合金在中性溶液中的耐腐蚀性能, 在 pH=7 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡 480 h 后, WC-Co-Ni-Cr 合金仅发生很轻微的腐蚀。

### 参考文献 References

[1] Chu Kaiyu(储开宇). *Manufacturing Technology & Machine Tool*(制造技术与机床)[J], 2010(7): 63

[2] Wentzel E J, Allen C. *Wear*[J], 1995, 181-183(Part 1): 63

[3] Human A M, Exner H E. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1997, 15(1-3): 65

[4] Konadu D S, Merwe J van der, Potgieter J H *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(9): 3118

[5] Potgieter J H, Thanjekwayo N, Olubambi P *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29(4): 478

[6] Wang Xingqing(王兴庆), Li Xiaodong(李晓东), Guo Hailiang(郭海亮) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2006, 11(4): 219

[7] Ma Yun(马 璠), Zhang Li(张 立), Nan Qing(南 晴) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2012, 17(6): 825

[8] Lin Nan, He Yuehui, Wu Chonghu *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 46: 52

[9] Hu Daoping(胡道平), He Baoshan(何宝山), Kong Dehui(孔德会). *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2006, 27(8): 382, 421

[10] Sutthiruangwong S, Mori G. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2003, 21(3-4): 135

[11] Tomlinson W J, Ayerst N J. *Journal of Materials Science*[J], 1989, 24(7): 2348

[12] Human A M, Roebuck B, Exner H E. *Materials Science and Engineering: A*[J], 1998, 241: 202

[13] Hochstrasser-Kurz S, Reiss D, Suter T *et al. Journal of The Electrochemical Society*[J], 2008, 155(8): C415

[14] Hochstrasser S, Mueller Y, Latkoczy C *et al. Corrosion Science*[J], 2007, 49(4): 2002

[15] Bernhard Schnyder, Caroline Stössel-Sittig, Rüdiger Kätz *et al. Surface Science*[J], 2004, 566-568(Part2): 1240

- [16] Sutthiruangwong S, Mori G, Kösters R. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2005, 23(2): 129
- [17] Kellner F J J, Hildebrand H, Virtanen S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27: 806
- [18] Long Jianzhan(龙坚战), Lu Bizhi(陆必志), Yi Maozhong(易茂中) *et al. Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2015, 32(3): 21
- [19] Wentzel E J, Allen C. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 1997, 15(1-3): 81

## Corrosion Behavior of WC-Co-(Ni)-(Cr) Cemented Carbide in Neutral Solution

Wei Xiuyu<sup>1,2,3</sup>, Jin Peng<sup>1,2</sup>, Xia Yanping<sup>1,2</sup>, Yu Huaimin<sup>1,2</sup>, Zhang Weibing<sup>1,2</sup>, Cao Yu<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory for Cemented Carbide, Zhuzhou 412000, China)

(2. Zhuzhou Cemented Carbide Group Corp. Ltd, Zhuzhou 412000, China)

(3. Chalmers University of Technology, Gothenburg SE-41296, Sweden)

**Abstract:** Three groups of WC-Co-(Ni)-(Cr) cemented carbides with different binder phase compositions were prepared by powder metallurgy using WC, Co, Ni and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> powders as raw materials. The corrosion behavior of the three alloys in neutral solution was studied by polarization curve test and immersion experiment. The corrosion mechanism was discussed by means of scanning electron microscopy, energy spectrum analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and EBSD. The results show that in neutral solution the corrosion of WC-Co and WC-Co-Cr cemented carbides is mainly caused by the selective dissolution of Co and the corrosion products after immersion are mainly composed of Co(OH)<sub>2</sub>. The corrosion resistance of WC-Co cemented carbide in neutral solution can be improved by the addition of Cr, which may be related to the decrease in the content of hcp-Co in the binder phase by adding Cr. Adding Ni and Cr together can further improve the corrosion resistance of WC-Co cemented carbide in neutral solution. After immersion for 480 h in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, the WC-Co-Ni-Cr alloy sample is just corroded slightly.

**Key words:** cemented carbide; corrosion; Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; Ni; XPS

---

Corresponding author: Wei Xiuyu, Ph. D., Senior Engineer, R&D Center for Hard Materials, Zhuzhou Cemented Carbide Group Corp., Ltd, Zhuzhou 412000, P. R. China, Tel: 0086-731-28265118, E-mail: weixiuyu79@126.com