

超声清洗工艺对 Cr 掺杂 WC-Co 硬质合金耐腐蚀性能的影响

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.0014

胡梓超¹ 王栋²
高江雄² 倪雨朦^{1,2}

1. 湖南工业大学

材料科学与工程学院
湖南 株洲 412007

2. 株洲华锐精密工具股份
有限公司

湖南 株洲 412199

摘要: 以未添加 Cr 的硬质合金 (WC-Co) 和 Cr 添加质量分数为 1% 的硬质合金 (WC-Co-Cr) 作为研究对象, 通过原子吸收光谱与电化学测试等手段, 探究了涂敷涂层前清洗剂 pH 值和清洗温度对 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金耐腐蚀性能的影响。研究发现, WC-Co 硬质合金在清洗剂 pH 值为 11、清洗温度为 50 °C 时表现出最佳的耐腐蚀性能; 而 WC-Co-Cr 硬质合金则在清洗剂 pH 值为 10、清洗温度为 30 °C 时具有最佳的耐腐蚀性能。在 WC-Co 硬质合金表面, Co 作为阳极发生了选择性溶解。而添加 Cr 后, 硬质合金表面生成了 Cr₂O₃ 钝化膜, 从而有效提高了 WC-Co 硬质合金的耐腐蚀性能。

关键词: WC-Co 硬质合金; Cr; 电化学测试; 电偶腐蚀

中图分类号: TG172

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)04-0104-09

引文格式: 胡梓超, 王栋, 高江雄, 等. 超声清洗工艺对 Cr 掺杂 WC-Co 硬质合金耐腐蚀性能的影响 [J]. 包装学报, 2025, 17(4): 104-112.

1 研究背景

硬质合金是一种以难熔金属化合物 (WC、NbC、TiC、TaC 等) 为硬质相, 以过渡金属 (Cr、Fe、Co、Ni 等) 为黏结相, 通过粉末冶金法制备的一种金属制品^[1,2]。硬质合金的种类丰富, 因其具有硬度高、耐磨性佳、强度和韧性好、耐高温等一系列优良性能, 而被广泛应用于刀具材料, 因此也被誉为“工业牙齿”^[3]。

硬质合金的主要成分是硬质相碳化钨 (WC) 和黏结相钴 (Co), 由于 WC 相和 Co 相之间存在电位差, 当硬质合金处于潮湿环境或浸入腐蚀性溶液中时会发生电偶腐蚀^[4], 而基体表面的腐蚀会直接影响后续涂层的涂敷与刀具的使用寿命。除此之外, 在硬质

合金刀具的制备过程中, 在涂敷涂层前需要去除基体表面的浮灰与油脂, 因此常使用超声清洗工艺进行清洗, 但超声清洗工艺会导致硬质合金表面的黏结相 Co 发生腐蚀^[5]。

为了提高硬质合金基体表面涂层的耐腐蚀性能和基体与涂层之间的结合力, 进一步延长硬质合金刀具的使用寿命, 许多学者对硬质合金表面的腐蚀结构和特征进行了深入研究。左晓婷等^[6,7]发现当硬质合金浸泡在 NaCl 腐蚀溶液中时, 黏结相 Co 发生优先溶解, 进而导致硬质相 WC 颗粒脱落, 由此提出在涂层中加入 Cr 元素来提高硬质合金的抗腐蚀能力; A. Kretschmer^[8]、E. M. Sherif^[9] 和 Liu J.^[10] 等发现在添加 Cr 后硬质合金的耐腐蚀性能得到大幅提高; 董凯林^[11]、肖雷^[12] 和 Li G.^[13] 等发现选择 Cr₃C₂ 粉末作为

收稿日期: 2025-02-22

基金项目: 湖南省自然科学基金区域联合基金资助项目 (2024JJ7158)

作者简介: 胡梓超, 男, 硕士生, 主要研究方向为金属的腐蚀与防护, E-mail: 723760557@qq.com

通信作者: 倪雨朦, 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为金属的腐蚀与防护, E-mail: yumengni8@126.com

硬质合金的黏结剂时,可以有效抑制 WC 晶粒的生长,使合金表面晶粒的排布更加均匀和致密,从而提高硬质合金的耐腐蚀性能。

上述研究表明,在硬质合金中添加一定含量的 Cr 可以有效提升其耐腐蚀性能,但涂敷涂层前的清洗工艺参数对硬质合金基体耐腐蚀性能影响的报道较少。此外, Cr 的添加对硬质合金耐腐蚀性能的影响机理还有待探究。因此,本研究以未添加 Cr 的硬质合金(WC-Co)及 Cr 添加质量分数为 1% 的硬质合金(WC-Co-Cr)作为研究对象,探究涂前清洗工艺中 pH 值与温度对硬质合金耐腐蚀性能的影响,并分析了 Cr 的添加对硬质合金耐腐蚀性能的作用机理,旨在为开发具有优异耐腐蚀性能的 WC-Co 硬质合金产品提供理论指导。

2 实验部分

2.1 主要材料和仪器

1) 实验原料。WC 粉末,纯度 99.9%; Co 粉末,纯度 99.9%; Cr_3C_2 粉末,纯度 99.9%; 以上粉末原料均由株洲华锐精密工具股份有限公司提供。氢氧化钾(KOH),纯度 85%,福建瑞生祥重工有限公司。清洗剂由 KOH 和三级去离子水按一定比例配制而成。

2) 仪器。酸度计,PHS-2F 型,上海精密科学仪器有限公司;原子吸收分光光度计,TAS-990F 型,北京普析通用仪器有限责任公司;恒温水浴,LC-WB-4 型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;电化学工作站,CHI760E 型,上海辰华仪器有限公司。

2.2 样品制备

WC-Co 硬质合金的化学成分如表 1 所示。在此基础上,通过添加 Cr_3C_2 粉末来制备 WC-Co-Cr 硬质合金。经过配料、球磨、干燥和压制等步骤,硬质合金在压力烧结炉中烧结成型,最终得到尺寸为 $5\text{ mm} \times 11\text{ mm} \times 11\text{ mm}$ 的样品。采用 SiC 砂纸(800#)对硬质合金样品表面进行打磨,并抛光处理,随后用无水乙醇和去离子水清洗,吹干后存放于干燥容器中备用。

表 1 WC-Co 切削硬质合金基体中化学成分的质量分数
Table 1 The mass fraction of chemical composition in WC-Co cutting cemented carbide matrix

化学元素	W	Co	C	O
质量分数 /%	80.8	11.9	7.0	0.3

2.3 浸泡实验

将 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金样品分别浸泡在 pH 值为 10, 11, 12, 13 的 KOH 溶液中。使用原子吸收分光光度计测定浸泡 24 h 后溶液中 Co^{2+} 的浓度变化,以评估 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金在不同 pH 值下的耐腐蚀性能,并筛选出硬质合金耐腐蚀性能最优时的 pH 值。随后,将样品浸泡在最佳 pH 值的 KOH 溶液中,采用恒温水浴精准控制清洗温度,以探究不同清洗温度(30, 40, 50, 60 °C)对硬质合金耐腐蚀性能的影响,并使用标准 Co 溶液对浓度曲线进行校准。

2.4 电化学腐蚀实验

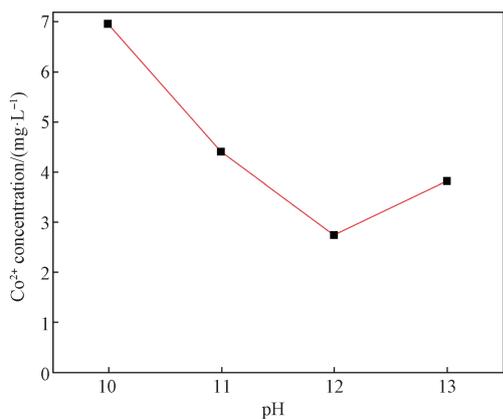
所有电化学测试均在传统的三电极电解槽中进行,使用电化学工作站进行测试。硬质合金样品作为工作电极,铂片作为对电极,甘汞电极作为参比电极,KOH 溶液作为电解质。测试依据国际标准 ISO 15158—2014 *Corrosion of Metals and Alloys—Method of Measuring the Pitting Potential for Stainless Steels by Potentiodynamic Control in Sodium Chloride Solution*,每次实验重复 3 次以上。

3 结果与讨论

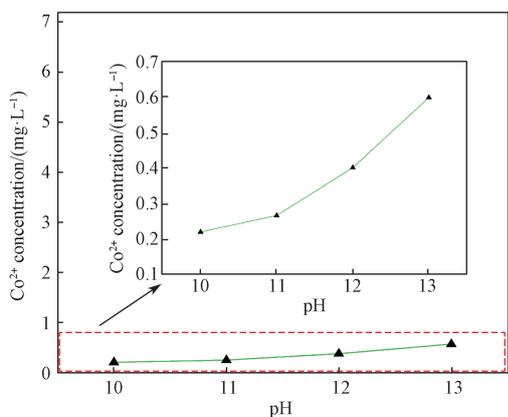
3.1 清洗剂 pH 值对硬质合金耐腐蚀性能的影响

3.1.1 浸泡液的离子成分分析

在不同 pH 条件下浸泡 24 h 后,WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金表面均受到不同程度的腐蚀。图 1 显示了不同 pH 值下 WC-Co 和 WC-Co-Cr 浸泡液中 Co^{2+} 的浓度变化。对于 WC-Co 硬质合金浸泡液, Co^{2+} 浓度在 pH=10 时达到最大值(6.942 mg/L)。随着 pH 值的升高, Co^{2+} 浓度逐渐减少,在 pH=12 时 Co^{2+} 浓度降到最低,但当 pH 值升高至 13 时 Co^{2+} 浓度再次增加(见图 1a)。在 WC-Co-Cr 硬质合金的浸泡液中, Co^{2+} 浓度则随着 pH 值的升高而增加,但整体浓度显著低于 WC-Co 硬质合金浸泡液的浓度(见图 1b)。这表明 Cr 的添加有效抑制了 Co 的溶解,提高了硬质合金的耐腐蚀性能。此外,WC-Co-Cr 硬质合金浸泡液中的 Co^{2+} 浓度没有出现先增大后减小的现象,这可能是因为硬质合金表面由腐蚀产物构成的钝化层一定程度上抑制了腐蚀反应,且钝化层没有被腐蚀性溶液中的 OH^- 击穿,有效提高了硬质合金的耐腐蚀性能。



a) WC-Co 硬质合金



b) WC-Co-Cr 硬质合金

图 1 不同 pH 条件下硬质合金浸泡液中 Co²⁺ 浓度的曲线图

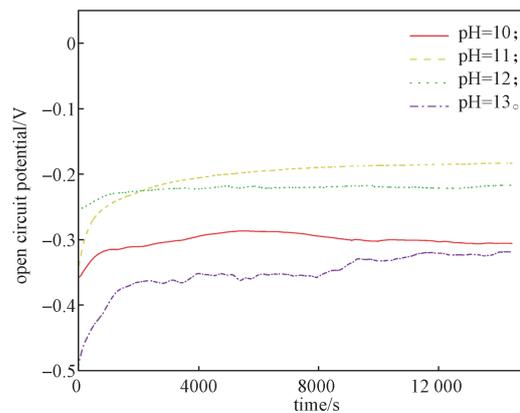
Fig. 1 The curves of Co²⁺ concentration in cemented carbide soaking solution under different pH conditions

3.1.2 电化学测试分析

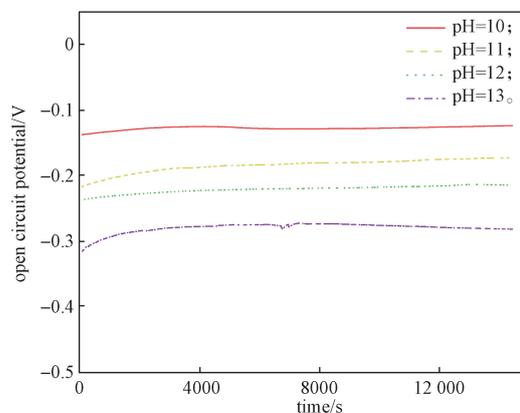
图 2 是 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金分别浸泡在不同 pH 清洗剂中的开路电位曲线。

由图 2a 可知, WC-Co 硬质合金在清洗剂 pH 值为 10, 11, 12, 13 时, 其对应的开路电位最后分别稳定在 -0.38, -0.20, -0.22, -0.39 V。开路电位值越大, 说明硬质合金钝化膜的稳定性越好, 耐腐蚀性能越强。WC-Co 硬质合金浸泡在 pH=11 的清洗剂中时开路电位值最大, 说明在此条件下 WC-Co 硬质合金的耐腐蚀性能最好。

在图 2b 中可观察到, WC-Co-Cr 硬质合金的开路电位随着清洗剂 pH 值的升高而逐渐降低, 表明清洗剂 pH 升高时硬质合金的耐腐蚀性能逐渐降低。与 WC-Co 进行对比, WC-Co-Cr 硬质合金在清洗剂 pH 值为 10 时具有最优的耐腐蚀性能。



a) WC-Co 硬质合金



b) WC-Co-Cr 硬质合金

图 2 硬质合金浸泡在不同 pH 清洗剂中的开路电位图

Fig. 2 Open circuit potential diagram of cemented carbide immersed in different pH cleaning agents

图 3 为 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金浸泡在不同 pH 值清洗剂中的电化学阻抗曲线。图 3a 和图 3b 中的奈奎斯特 (Nyquist) 曲线均呈现弧形, 说明浸泡在清洗剂中的硬质合金基体表面产生的化学反应主要受到电荷转移的控制, 二者界面之间存在双电层结构, 这种结构表现为电阻与电容的关联, 是常见的电阻-电容 (RC) 特征。容抗弧半径与硬质合金的耐腐蚀性能相关联, 容抗弧半径越大, 硬质合金的耐腐蚀性能越强。在清洗剂 pH=11 时, WC-Co 硬质合金的容抗弧半径最大, 当 pH 值继续增大时容抗弧半径反而减小, 此时合金表面由腐蚀产物形成的钝化膜可能因腐蚀的影响而受到破坏。WC-Co-Cr 硬质合金在清洗剂 pH=10 时具有最大的容抗弧半径, 且容抗弧半径随 pH 值的增大而逐渐减小, 合金的耐腐蚀性能也逐渐减弱。将 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金的容抗弧半径进行对比, 可以发现 Cr 的添加明显改善了硬质合金的耐腐蚀性能。除此之外, 总阻抗模量

值 ($|Z|$) 也与硬质合金的耐腐蚀性能相关, 低频下硬质合金的总阻抗模量值越大, 说明硬质合金的耐腐蚀性能越强。对比 WC-Co (见图 3c) 和 WC-Co-Cr (见图 3d) 硬质合金在不同 pH 值下的相位角曲线, 发现在中频区相位角均出现峰值, 且峰值角度显著低

于 90° , 这代表此时电荷转移过程受阻。从图 3e 观察到 WC-Co 硬质合金在低频下的总阻抗模量值随着 pH 值的增大而呈现出先增大后减少的变化趋势, 且在 pH=11 时总阻抗模量值最大, 此时合金的耐腐蚀性能最好。由图 3f 可知, WC-Co-Cr 硬质合金的总

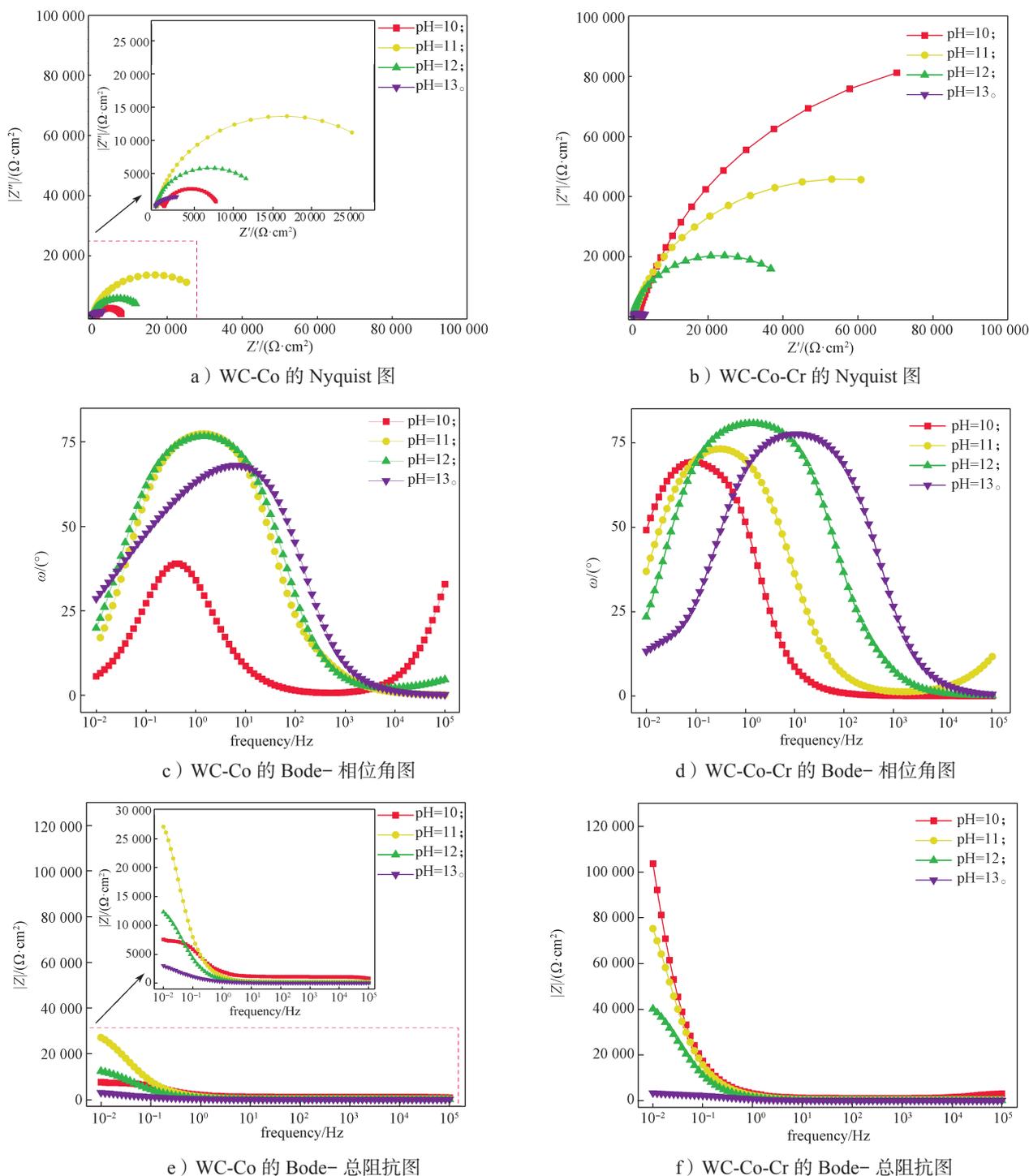


图 3 硬质合金浸泡在不同 pH 清洗剂中的电化学阻抗谱图

Fig. 3 Electrochemical impedance spectroscopy of cemented carbide immersed in different pH cleaning agents

阻抗模量值在 pH=10 时最大, 当 pH 值增大时总阻抗模量值逐渐减少, 进一步验证了 Cr 的添加可以有效提升硬质合金的耐腐蚀性能。

基于以上实验数据, 使用 Zsimpwin 软件对交流阻抗 (EIS) 数据进行拟合, 拟合的等效电路如图 4 所示。图 4 中 R_s 为溶液电阻, R_1 为腐蚀产物电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, Q_1 为含有钝化膜腐蚀产物的外层电容, Q_2 为双电层电容。具体拟合结果如表 2 和表 3 所示。表中 n_1 和 n_2 分别为 Q_1 和 Q_2 的迁移指数, Q_1 和 R_1 代表腐蚀产物层和溶液界面双电层的介电性能。研究表明, 电荷转移电阻 R_{ct} 值越大, 说明在该过程中腐蚀速率越低。对比表 2 与表 3 可知, WC-Co 硬质合金的 R_{ct} 值在 pH=11 时最大, 此时硬质合金的耐腐蚀性能最强; 而 WC-Co-Cr 硬质合金在 pH=10 时具有最大的 R_{ct} 值, 表明此时硬质合金的耐

腐蚀性能最强。

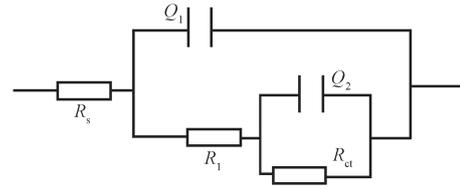


图 4 WC-Co 硬质合金阻抗谱的等效电路图

Fig. 4 Equivalent circuit diagram of impedance spectrum of WC-Co cemented carbide

上述研究结果表明, 电化学测试结果与原子吸收光谱结果一致。将 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金分别浸泡在 pH=11 与 pH=10 的清洗剂中, 可获得最佳的耐腐蚀性能。同时, Cr 的加入能有效改善硬质合金钝化层容易被击穿的问题, 使硬质合金的耐腐蚀性能得到明显提升。

表 2 不同 pH 清洗剂条件下 WC-Co 硬质合金的等效电路参数

Table 2 Equivalent circuit parameters of WC-Co cemented carbide under different pH cleaning agent conditions

pH	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
10	4.3×10^2	1.7×10^{-9}	0.92	5554	3.1×10^{-4}	0.78	6.9×10^3
11	1.1×10^{-3}	4.4×10^{-9}	0.88	2261	1.7×10^{-4}	0.88	3.2×10^4
12	8.7×10^{-4}	1.5×10^{-7}	0.66	562	2.6×10^{-4}	0.89	1.4×10^4
13	6.7×10^{-5}	4.6×10^{-5}	0.49	73	6.4×10^{-4}	0.92	1.0×10^4

表 3 不同 pH 清洗剂条件下 WC-Co-Cr 硬质合金的等效电路参数

Table 3 Equivalent circuit parameters of WC-Co-Cr cemented carbide under different pH cleaning agent conditions

pH	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
10	1.6×10^3	6.4×10^{-8}	0.91	4720	0.4×10^{-4}	0.79	1.9×10^5
11	1.1×10^{-3}	1.1×10^{-8}	0.85	3461	2.4×10^{-4}	0.86	5.2×10^4
12	2.3×10^{-4}	4.1×10^{-4}	0.86	4010	4.2×10^{-3}	0.88	4.1×10^4
13	2.2×10^{-4}	2.8×10^{-4}	0.90	2570	6.0×10^{-3}	0.80	2.9×10^4

3.2 涂前清洗温度对硬质合金耐腐蚀性能的影响

3.2.1 浸泡液的离子成分分析

通过表 2 和表 3 可知, 当清洗剂 pH 值为 11 时, WC-Co-Cr 硬质合金的耐腐蚀性能要优于 WC-Co 硬质合金。因此, 在探究涂前清洗温度对硬质合金耐腐蚀性能的影响时, 固定清洗剂 pH 值为 11。图 5 显示了不同清洗温度下 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金浸泡液中 Co^{2+} 浓度的变化曲线。由图 5a 可知, 在清洗温度为 30 °C 时, WC-Co 硬质合金浸泡液中的 Co^{2+} 浓度最高。当清洗温度升高至 40 °C 时浸泡液中的 Co^{2+} 浓度减少, 当清洗温度继续升高至 60 °C 时 Co^{2+} 浓度逐渐增大。从图 5b 中可以看到, WC-Co-Cr 硬

质合金浸泡液中的 Co^{2+} 浓度随着温度的升高而缓慢增大, 但浸泡液中的 Co^{2+} 浓度明显少于 WC-Co 硬质合金的, 这表明硬质合金表面形成的钝化层可能在一定程度上抑制了腐蚀反应。

3.2.2 电化学测试结果分析

图 6 为不同清洗温度下 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金的开路电位曲线。由图 6a 可知, 对于 WC-Co 硬质合金, 当清洗温度为 30, 40, 50, 60 °C 时对应的开路电位分别稳定在 -0.32, -0.34, -0.31, -0.39 V。可以看出, 当清洗温度为 50 °C 时 WC-Co 硬质合金的开路电位最大, 这表明此条件下硬质合金的耐腐蚀性能最好。随着清洗温度的继续增大, WC-Co 硬质

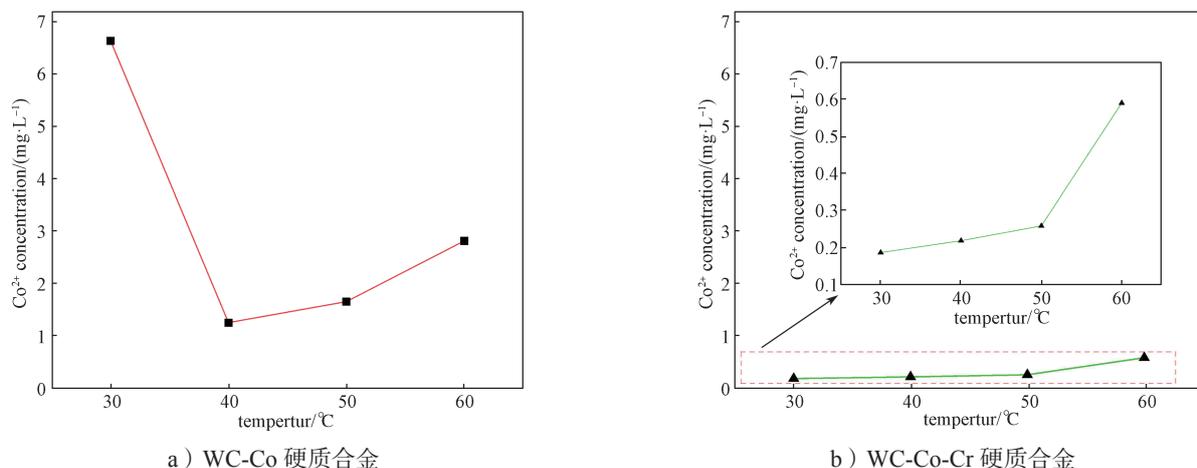
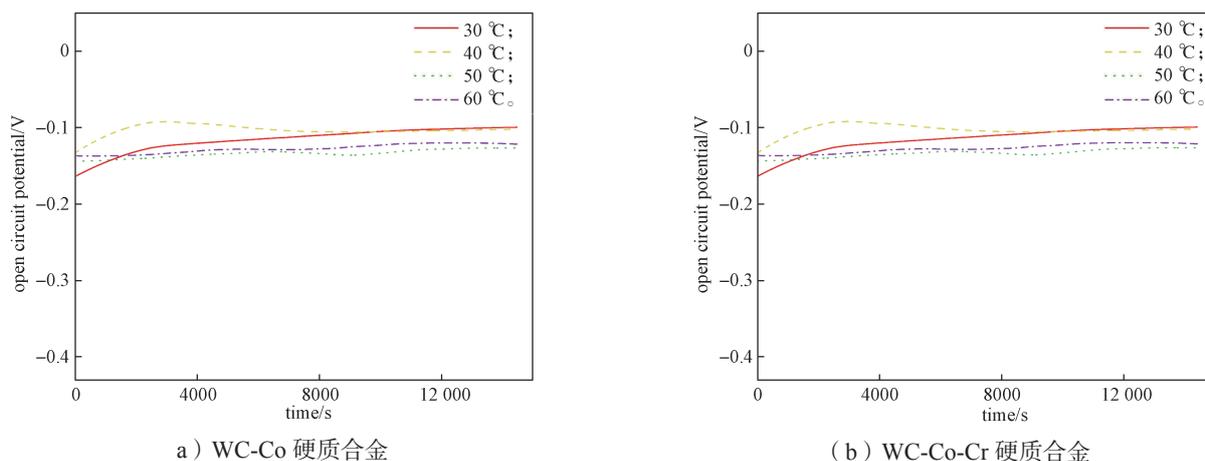
图 5 在不同清洗温度下硬质合金浸泡液中的 Co^{2+} 浓度变化曲线图Fig. 5 Co^{2+} change curves of WC-Co cemented carbide at different temperatures

图 6 硬质合金在不同清洗温度下的开路电位图

Fig. 6 Open circuit potential diagram of cemented carbide at different cleaning temperatures

合金的耐腐蚀性能减弱。如图 6b 所示, 在不同清洗温度下 WC-Co-Cr 硬质合金的开路电位虽然接近, 但均显著大于 WC-Co 的开路电位, 且当清洗温度为 30 °C 时具有较高的开路电位, 这表明清洗温度为 30 °C 时 WC-Co-Cr 硬质合金的耐腐蚀性能最好。

图 7 为不同清洗温度下 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金的 Nyquist 图、Bode- 相位角图和 Bode- 总阻抗图。由图 7a 可知, WC-Co 硬质合金的容抗弧半径随着清洗温度的升高而出现先增大后减少的变化趋势, 且在清洗温度为 50 °C 时容抗弧半径最大, 此时 WC-Co 硬质合金的耐腐蚀性能最好。从图 7b 可见, WC-Co-Cr 硬质合金在清洗温度为 30 °C 时的容抗弧半径最大, 此条件下硬质合金的耐腐蚀性能最好。随着温度的升高, WC-Co-Cr 硬质合金的容抗弧半径逐渐减小, 其耐腐蚀性能也相应降低。对比图 7c 和图

7d 中 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金的相位角峰值, 发现 Cr 的添加显著改善了硬质合金的耐腐蚀性能。在图 7e 的 Bode- 总阻抗图中, WC-Co 硬质合金在低频下的总阻抗模量值随着清洗温度的升高而呈现出先增大后减小的变化趋势。而对于 WC-Co-Cr 硬质合金, 当清洗温度为 30 °C 时总阻抗模量值最大, 且总阻抗模量值随着清洗温度的升高而逐渐减少。通过对比图 7e 与图 7f 也能够证明 Cr 的添加可以显著提升硬质合金的耐腐蚀性能。

通过整理以上电化学测试数据与原子吸收光谱数据可知, WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金的最佳清洗温度分别为 50 °C 和 30 °C, 且通过在 WC-Co 硬质合金中添加 Cr 能够有效提升硬质合金的耐腐蚀性能。

3.3 腐蚀机理分析

图 8 为 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金基体表

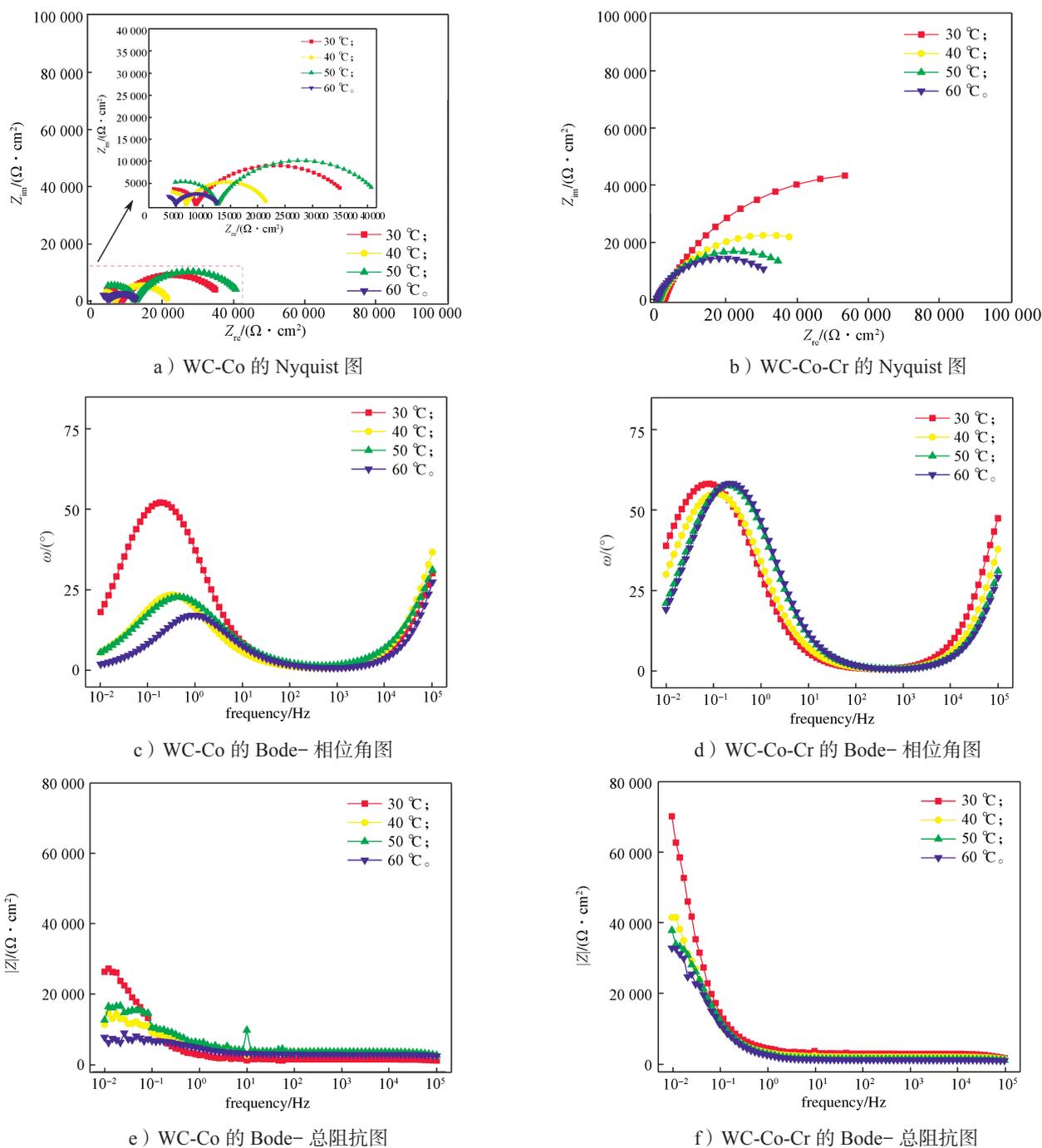


图 7 硬质合金在不同温度下的电化学阻抗谱图

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of cemented carbide at different temperatures

面的腐蚀机理示意图。如图 8a 所示，由于存在电位差，黏结相 Co 与硬质相 WC 之间会诱发电偶腐蚀，黏结相 Co 作为阳极在碱性条件下优先发生选择性溶解，生成可溶性的钴氢氧化物 ($\text{Co}(\text{OH})_2$)。随着清洗剂 pH 值的增加，硬质合金表面富集的腐蚀产物 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 阻碍了 OH^- 离子向表面发生运动，防止表

面进一步发生溶解（见图 8b）。因此，WC-Co 硬质合金在清洗剂 pH=11 时具有较好的耐腐蚀性能。然而，随着清洗剂 pH 值的进一步增加，部分 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物在强碱性条件下可能被溶解为钴酸根离子（如 CoO^{2-} ），进而导致黏结相进一步流失，削弱硬质合金结构（见图 8c）。因此，WC-Co 硬质合金在

pH 值为 12, 13 时的耐腐蚀性能下降。清洗温度对硬质合金耐腐蚀性能的影响可以理解为, 当清洗温度升高时, Co^{2+} 和 OH^- 的反应速率会加快, 从而促进了腐蚀产物 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 层的形成。当温度大于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 温度过高导致反应速率过快, 形成的腐蚀产物疏松多孔, 此时形成的腐蚀产物层无法有效阻碍 OH^- 的侵入, 导致硬质合金的耐腐蚀性能变差。WC-Co-Cr

硬质合金的耐腐蚀性能增强, 这主要是由于 Cr 与 O 之间的结合力更强 (见图 8d)。硬质合金中的 Cr 会在空气中发生氧化, 从而生成致密的钝化膜 Cr_2O_3 。钝化膜 Cr_2O_3 具有非常优异的抗腐蚀能力, 在高浓度的离子环境和高温条件下 Cr_2O_3 钝化层都无法被击穿, 进而有效阻碍了 OH^- 的继续侵入, 进一步抑制了 Co 黏结相的溶解。

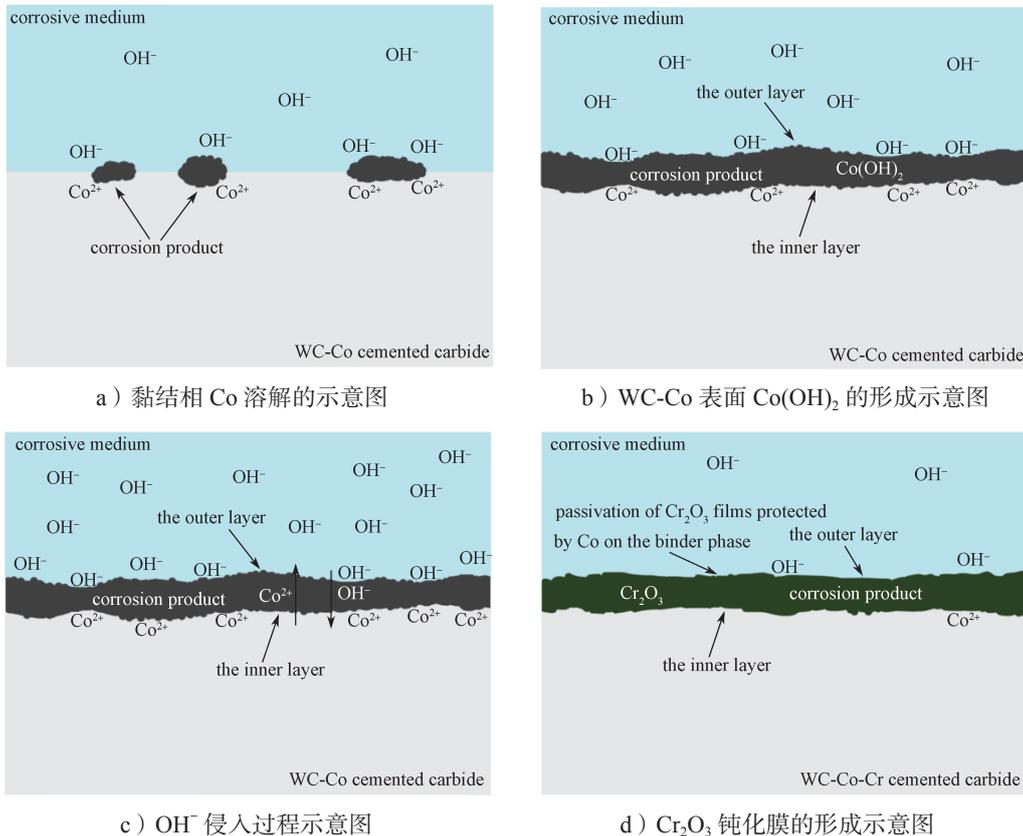


图 8 硬质合金表面的腐蚀机理示意图

Fig. 8 The corrosion mechanism diagram of cemented carbide surface

4 结论

本研究分析了 WC-Co 和 WC-Co-Cr 硬质合金在不同 pH 和不同温度清洗剂中的腐蚀行为, 并得出以下结论:

1) WC-Co 硬质合金在清洗剂 pH=11、清洗温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时的耐腐蚀性能最优, 而 Cr 的加入改变了最佳工艺条件, 这表明清洗剂的 pH 值和温度需根据硬质合金的成分进行优化。

2) 电化学测试与原子吸收光谱结果均证实添加 Cr 后硬质合金的电荷转移电阻显著增大, 低频下的阻抗模量值增大, 证实了 Cr 的加入可以有效提升 WC-Co 硬质合金的耐腐蚀性能。

3) WC-Co-Cr 硬质合金在清洗剂 pH=10、清洗温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时表现出的耐腐蚀性能显著优于 WC-Co 硬质合金, 其表面形成的致密 Cr_2O_3 钝化膜有效抑制了 Co 黏结相的溶解。

4) WC-Co 硬质合金因电偶腐蚀导致 Co 黏结相选择性溶解, 在强碱或高温条件下 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 腐蚀层结构易被破坏; 而 Cr 的加入则通过在硬质合金表面生成稳定的 Cr_2O_3 钝化膜, 显著延缓了腐蚀进程。

参考文献:

- [1] 谢晨辉, 谭立群, 彭宇, 等. 硬质合金的非常规检测技术 [J]. 硬质合金, 2018, 35(6): 390-402.

- [2] 张文毓. 硬质合金涂层刀具研究进展 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(1): 59-63.
- [3] 付浩, 王加昇, 李金龙, 等. 全球钴矿资源时空分布及成因类型 [J]. 地质科技通报, 2024, 43(1): 1-22.
- [4] LI X W, JIA J N, LIU C, et al. Characterization of Corrosion Products Formed on Q235 Carbon Steel and T₂ Copper in the Antarctic Atmosphere[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 29: 364-375.
- [5] FAN C H, DING L X, NI Y M, et al. Effect of Different Precoating Cleaning Processes on the Corrosion Resistance of WC-Co Hard Alloy Matrix[J]. Materials Express, 2023, 13(9): 1570-1581.
- [6] 左晓婷, 姚萍屏, 贡太敏, 等. WC 粒度对超音速火焰喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层耐腐蚀性能的影响 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(1): 106-111.
- [7] 左晓婷. WC 粒度对超音速火焰喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层性能的影响 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [8] KRETSCHMER A, JASZFI V, DALBAUER V, et al. Designing Selective Stripping Processes for Al-Cr-N Hard Coatings on WC-Co Cemented Carbides[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 472: 129914.
- [9] SHERIF E M, EL RAYES M M, ABDO H S. WC-Co and WC-Co-Cr Coatings for the Protection of API Pipeline Steel from Corrosion in 4% NaCl Solution[J]. Coatings, 2020, 10(3): 275.
- [10] LIU J, CHEN T Z, YUAN C Q, et al. Performance Analysis of Cavitation Erosion Resistance and Corrosion Behavior of HVOF-Sprayed WC-10Co-4Cr, WC-12Co, and Cr₃C₂-NiCr Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2020, 29(4): 798-810.
- [11] 董凯林, 时凯华, 顾金宝, 等. 抑制剂在硬质合金中的应用及研究现状 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(4): 76-82.
- [12] 肖雷, 尹超, 阳立庚, 等. Cr₃C₂ 添加量对 WC-6%Co 超细晶硬质合金微结构及力学性能的影响 [J]. 硬质合金, 2024, 41(1): 28-36.
- [13] LI G P, PENG Y B, YAN L W, et al. Effects of Cr Concentration on the Microstructure and Properties of WC-Ni Cemented Carbides[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(1): 902-907.

(责任编辑: 李涛)

Effects of Different Ultrasonic Cleaning Processes on the Corrosion Resistance of Cr-Doped Cemented Carbides

HU Zichao¹, WANG Dong², GAO Jiangxiong², NI Yumeng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Zhuzhou Huarui Precision Cutting Tools Company Limited, Zhuzhou Hunan 412199, China)

Abstract: In this study, the cemented carbide without Cr addition (WC-Co) and the cemented carbide with 1% Cr addition (WC-Co-Cr) were used as the research objects. The effects of pH value and cleaning temperature of cleaning agent before coating on the corrosion resistance of WC-Co and WC-Co-Cr cemented carbide were investigated by means of atomic absorption spectrometry and electrochemical test. It was found that the WC-Co cemented carbide showed the best corrosion resistance when the pH value of cleaning agent was 11 and the cleaning temperature was 50 °C, while WC-Co-Cr cemented carbide showed the best corrosion resistance at a cleaning agent pH of 10 and a cleaning temperature of 30 °C. The Co was selectively dissolved as an anode on the surface of WC-Co cemented carbide. After the addition of Cr, the Cr₂O₃ passivation film was formed on the surface of cemented carbide, which effectively improved the corrosion resistance of WC-Co cemented carbide.

Keywords: WC-Co cemented carbide; Cr; electrochemical test; galvanic corrosion