

热镀锌沉没辊的耐锌腐蚀失效过程

王 晖, 张广伟, 孟晓霞, 段思华, 徐常恩, 关 升

(大连华锐重工集团股份有限公司 硬面技术研究所, 辽宁 大连 116052)

摘 要: 采用超音速火焰喷涂技术在 316L 不锈钢基体上制备 WC-12Co 涂层, 并测试其在 430 ℃ 锌液中的耐腐蚀性, 分析沉没辊的腐蚀机理以及失效过程。采用 SEM、EDS 和 XRD 分析了腐蚀前、后涂层表面显微结构、化学成分及其相组成的变化。结果表明, WC-12Co 粒子之间通过高速碰撞发生强烈的塑性变形而结合在一起, 涂层内部致密性很好, 喷涂过程中没发生明显氧化现象; 涂层的显微硬度平均为 1 215 HV_{0.2}, 结合强度达到 85 MPa; 无涂层试样在腐蚀 59 h 后直径减少 20%; 经过 10 天的浸锌试验后, 涂层开始产生均匀性腐蚀, 涂层中的 Co 基体受液锌腐蚀生成 Co₅Zn₂₁ 化合物, 涂层开始遭到破坏; 经过 15 天浸锌试验后, 部分锌液穿过涂层与基体中的 Fe 化合生成 FeZn₁₃ (即锌渣), 涂层局部开始脱落, 涂层失效开始。

关键词: 熔锌腐蚀; 超音速火焰喷涂 (HVOF); WC-12Co

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)03-0042-05

Zinc Corrosion Resistance and Inactivation Process of Sink Roll in Hot Galvanization

WANG Hui, ZHANG Guang-wei, MENG Xiao-xia, DUAN Si-hua, XU Chang-en, GUAN Sheng
(Hard Surface Technology Institute, Dalian Huari Heavy Industrial Group Co., Ltd., Dalian 116052, Liaoning)

Abstract: The WC-12Co coatings were sprayed by high velocity oxyfuel spraying (HVOF) on 316L stainless steel. The corrosion resistance was tested at 430 ℃ and the inactivation process of the sink roll was studied. The changes of microstructure, chemical composition and phase constituent during the corrosion process were analyzed by SEM, EDS and XRD. The results show that the WC-12Co coating is deposited through intensive plastic deformation of the spray particles by high-speed impact, and no oxidation phenomena is discovered in the spray process. The average of microhardness and bond strength of the coating attained 1 215 HV_{0.2} and 85 MPa respectively. The diameter of non-coating samples decreased by 20% after corrosion of 59 h. The coating started to corrode uniformly after 10 days. Co₅Zn₂₁ compounds were generated when Co based metal was corroded by liquid Zinc and the coating was destroyed. After 15 days, FeZn₁₃ was generated with Fe in base material when part of liquid Zinc went through the coating. Part of the coating fell off and the failure began.

Key words: molten zinc corrosion; high velocity oxyfuel spraying (HVOF); WC-12Co

0 引 言

热镀锌线上沉没辊、稳定辊及其轴套是连续热镀锌生产线中的重要消耗部件^[1]。国内外沉没辊材质普遍采用 SUS-316L 不锈钢, 但其耐磨性较差, 使用长时间以后磨损非常严重。现在普

遍采用在沉没辊表面喷涂 WC-12Co 涂层, 将液锌与钢辊隔开, 防止液锌和沉没辊直接接触发生合金化腐蚀反应, 这易造成钢辊表面粗化, 从而影响镀锌钢板的质量^[2]。

WC-12Co 是热喷涂领域最重要的高硬度高耐磨性涂层材料之一。超音速火焰喷涂

收稿日期: 2012-03-05; 修回日期: 2012-04-25

作者简介: 王晖(1956—), 男(汉), 辽宁大连人, 工程师, 硕士; 研究方向: 材料表面强化技术

网络出版日期: 2012-05-15 08:42; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120515.0842.001.html>

引文格式: 王晖, 张广伟, 孟晓霞, 等. 热镀锌沉没辊的耐锌腐蚀失效过程 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 42-46.

(HVOF)已经成为制备高耐磨性的 WC-12Co 涂层的常用方法^[3-6]。文中采用超音速火焰喷涂在 316L 不锈钢表面喷涂 WC-12Co 涂层,测试涂层在锌液中的耐腐蚀性,探讨其在熔锌条件下的腐蚀机理和失效形式。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料与表面预处理

试验材料选用团聚烧结粉末,粒度为 15~45 μm,其中 Co 质量分数 12%,其余为 WC。基体材料选用 316L 不锈钢。自行设计了腐蚀试件(如图 1 所示)模拟沉没辊在锌液中的工作情况。该试件端部为半球状,其作用是保证试件下端部可以完全被涂层覆盖,防止锌液从涂层侧面浸入。在试件表面上制备凹槽来模拟沉没辊辊面上的沟槽。采用特制试件(如图 2 所示)测定涂层的结合强度。试件喷涂前先用丙酮清洗表面,然后用 550 μm(30 目)白刚玉砂对待喷涂表面进行毛化处理。

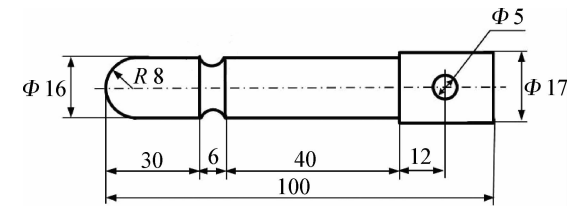


图 1 锌腐蚀试样(单位: mm)

Fig. 1 Sample of the zinc corrosion test (Unit: mm)

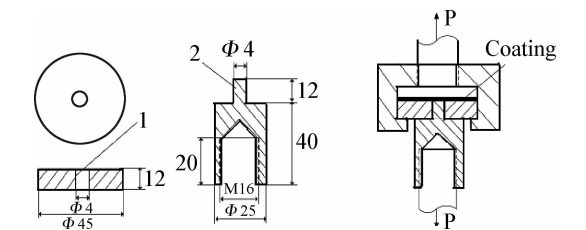


图 2 结合强度试样(单位: mm)

Fig. 2 Samples of the bond strength (Unit: mm)

1.2 试验设备与方法

采用美国 Praxair 公司的 JP-8000 超音速火焰喷涂设备进行涂层制备,喷涂工艺参数见表 1。利用 HVT-1000 图像处理显微维氏硬度计进行硬度测量(GB/T4340.1-1999),载荷 200 g,加载时间 20 s,每个试件随机测量 10 点,取其平均值;采用 WDW-100E 电子万能拉伸机测定涂层

结合强度;采用定量金相法测定涂层孔隙率;采用 S-3400N 扫描电子显微镜进行显微组织观察;采用 BDX3200X 型衍射仪进行相结构分析。腐蚀试验采用 RJ3-50-12 高温井式电阻炉(如图 3 所示)。试件随炉缓慢预热升温到试验温度后,再置于炉内坩埚中进行腐蚀试验。炉温波动误差不大于±3 ℃,腐蚀时间分别为 5 天、10 天、15 天。

表 1 HVOF 喷涂工艺参数

Table 1 Spraying parameters of HVOF

Spray distance	Spray speed	Rotated speed	Powder feeder
/mm	/(mm·min ⁻¹)	/(r·min ⁻¹)	/(g·s ⁻¹)
360	500	60	50



图 3 锌腐蚀试验装置

Fig. 3 Equipment of the zinc corrosion test

2 试验结果与分析

2.1 涂层腐蚀前后的 SEM 组织形貌

图 4 为浸锌前试样的原始金相组织形貌,由

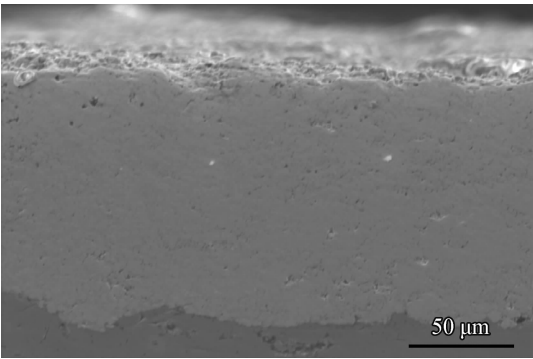


图 4 浸锌前涂层的组织形貌

Fig. 4 Microstructure of the coating before zinc galvanizing

图可知,浸锌前涂层完整、结构致密,无明显的分层、裂纹和较大的孔洞等缺陷,局部涂层已经镶嵌到基体中。但涂层中存在一定数量的微孔,无贯穿型孔隙。经检测得到涂层的孔隙率为 0.64%,平均硬度为 1 215 HV_{0.2},平均结合强度 85 MPa,说明涂层各项性能都很好。

图 5 显示了 316L 不锈钢基体在 430 ℃ 锌液中腐蚀 59 h 后直径方向的变化。试验结果表明,无涂层试件在锌腐蚀条件下迅速失效,主要表现为严重粘锌,并形成大量粘附于基体表面的锌渣。开始时还可以靠机械方法去除,经过 25 h 后锌渣层迅速增厚,已经无法去除。测量结果表明,试件在腐蚀后直径已明显变细,由原来的 16 mm 变化到 12.8 mm,直径减小了 20%。

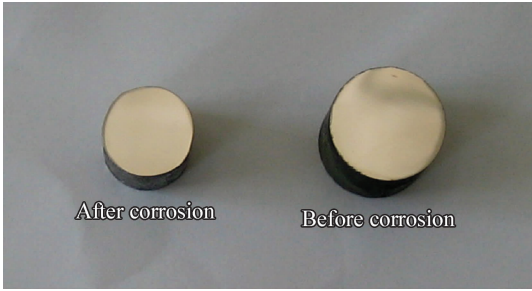
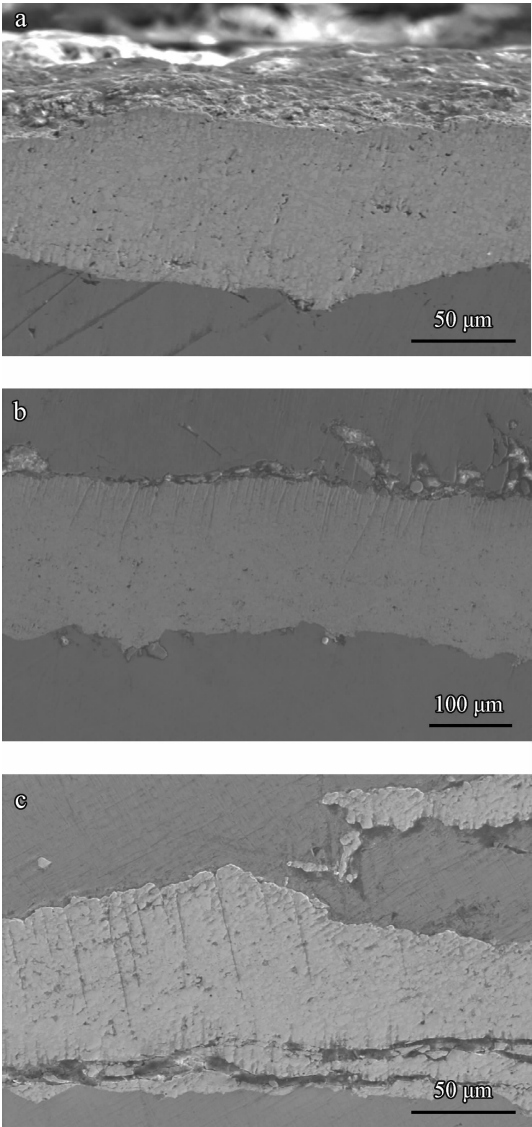


图 5 基体试件腐蚀 59 h 后的直径变化
Fig. 5 Change in diameter after the corrosion of 59 h

图 6 显示了涂层在 430 ℃ 锌液中腐蚀 5 天、10 天、15 天后断面的组织形貌。从图 6(a)中可知,经过 5 天的连续腐蚀后,涂层表面仍很完整,无剥离、脱落的现象,厚度方向无明显变化。锌与涂层之间属于机械黏结,有明显的间隙,很容易清理;经过 10 天的连续腐蚀后,涂层表面还是很完整,厚度方向变化不明显,但局部有小块状颗粒开始脱落,融入到锌液中(如图 6(b)所示);经过 15 天的连续腐蚀后,涂层表面局部有大块状颗粒开始脱落,离开基体游离到锌液中,经测定这种大块状颗粒为 WC 相。这是因为涂层中的 Co 与 Zn 化合生成化合物,逐渐脱离基体漂移到锌液中。由于粉末为 Co 基 WC 型,随着涂层中的 Co 相的优先脱落,WC 相不与锌液反应,直接脱落、转移到锌液中。涂层厚度变薄,涂层开始失效。

2.2 涂层腐蚀前后的 XRD 衍射分析

图 7 为 WC-12Co 原始粉末的 XRD 图,可见粉末由 WC 相和 Co 相构成,无其它相存在。



(a) 5 days (b) 10 days (c) 15 days
图 6 浸锌后涂层的组织形貌
Fig. 6 Microstructure of the coating after zinc galvanizing

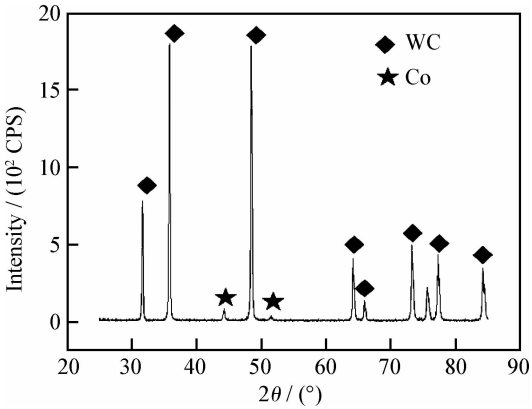


图 7 WC-12Co 粉末的原始 XRD 图谱
Fig. 7 XRD patterns of the WC-12Co powers

图 8 和图 9 分别为浸锌前后涂层的 XRD 衍射图谱。由于涂层全部位于圆柱体的外表面,对 X-射线具有一定的散射效应,因此需要采用较大的扫描功率。另外,由此产生了不均匀的背散射,也使得衍射图谱与普通平板试件有一定的差别,但这种差别不会对相分析产生很大的影响。

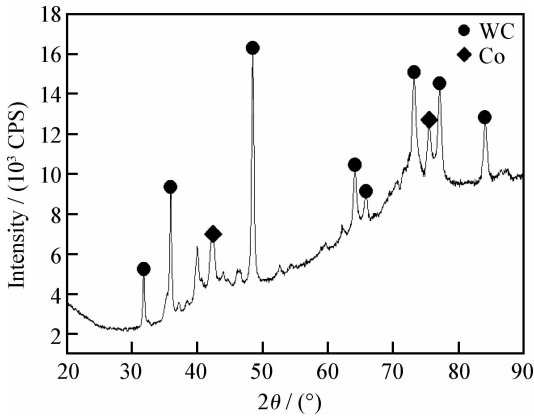
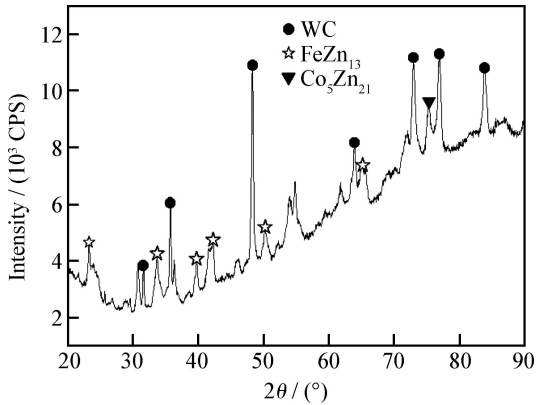
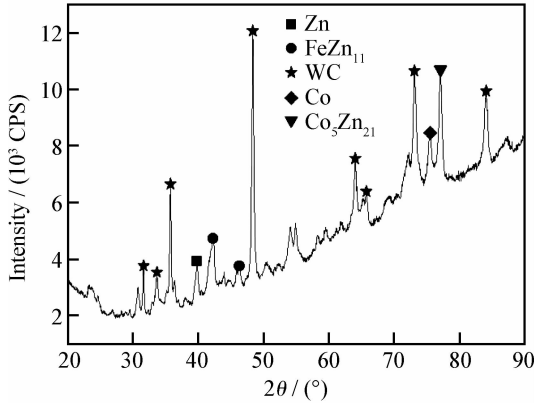
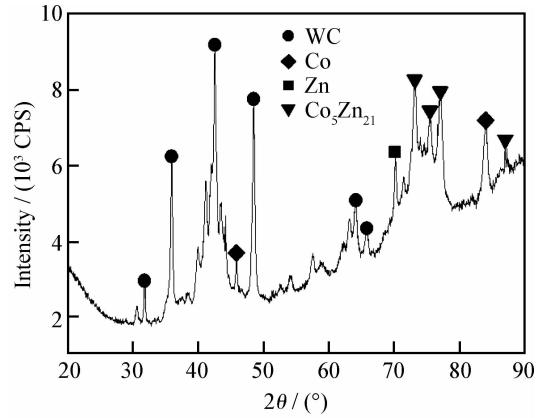


图 8 浸锌前涂层的 XRD 衍射图谱
Fig. 8 XRD patterns before zinc galvanizing

图 9 显示了涂层在 430 ℃ 锌液中腐蚀 5 天、10 天、15 天后的 XRD 衍射图谱。通过对比发现,经过 5 天的腐蚀后,涂层中出现了 $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$ 化合物,并且涂层表面有 Zn。含 Co 化合物的出现说明涂层基体开始被锌腐蚀,但其中尚没有明显的 Fe-Zn 化合物的衍射峰,说明涂层尚比较好,母材未发生较严重的腐蚀。从衍射峰值可以看出,涂层中的 WC、Co 峰值很高,跟原始组织接近,说明涂层表面只有轻微腐蚀。经过 10 天腐蚀后,涂层中除原始的 WC 相和 Co 相外,还出现了 FeZn_{11} 和 $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$,与腐蚀 5 天的图谱相比,化合物 $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$ 含量明显增多。此外,峰值中出现了 Fe-Zn 化合物,含 Fe 化合物的出现,说明已经有锌液穿过涂层,开始腐蚀母材。经过 15 天的腐蚀后,Co 所对应的峰值消失,说明涂层的 Co 基体的腐蚀严重,而 ζ 相 FeZn_{13} (俗称锌渣) 的出现,则表明母材已经开始腐蚀。

根据文献记载,融锌对钢铁母材的腐蚀机理是通过扩散反应,形成多孔、疏松的低熔点锌渣 (FeZn_{13} 合金),并漂移到锌液中的过程反复进行,其实质是铁在锌液中的溶解过程。试验中产生的 FeZn_{11} 是 ϵ_1 相 (FeZn_7) 向 ζ 相 (FeZn_{13}) 的过渡产物,随着腐蚀时间的延长,最终生成 FeZn_{13} 化合物,即称之为锌渣。



(a) 5 days (b) 10 days (c) 15 days

图 9 浸锌后涂层的 XRD 衍射图谱
Fig. 9 XRD patterns after immersed liquid Zinc

3 结 论

(1) WC-12Co 涂层表面均匀致密,孔隙率低,结合强度高,涂层与母材结合紧密,无剥离和分层现象,部分涂层已经嵌入母材基体中。

(2) WC-12Co 涂层在液锌中随着腐蚀时间的增长,其耐腐蚀性能降低,并且呈现均匀腐蚀的过程。涂层的失效过程是有块状物脱离涂层,漂移到锌液中。当腐蚀加剧后涂层局部开始脱

落,进而对母材形成腐蚀。

(3)XRD 衍射图谱分析表明,WC 硬质相在锌液中表现稳定,几乎不发生分解,而 Co 相与 Zn 反应是涂层失效的首要原因。Co 基首先与 Zn 反应,生成 $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$ 相,涂层遭到破坏。而后 Zn 通过涂层进入到母材基体表面并与母材中的 Fe 反应,先产生富铁相 FeZn_{11} ,随着腐蚀加深产生富锌相 FeZn_{13} (即锌渣)。

参考文献

[1] 樊自栓. 熔融锌对热镀锌沉没辊的侵蚀机理及对策[J]. 热喷涂技术, 2010, 2(1): 1-7.
[2] 俞刚强. 中国镀锌工业的发展及对锌的需求[J]. 世界有色金属, 1999(8): 19-20.
[3] 王宇栋, 王飏. WC-M 纳米复合涂层的制备方法及其组织

性能 [J]. 纳米科技, 2006, 3(3): 43-48.
[4] Aw P K, Tan B H. Study of microstructure, phase and microhardness distribution of HVOF sprayed multimodal structured and conventional WC-17Co coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 174(1/2/3): 305-311.
[5] 高培虎, 杨冠军, 李毅功, 等. 粉末结构对冷喷涂纳米结构 WC-12Co 沉积行为的影响 [J]. 中国表面工程, 2009, 22(5): 56-60.
[6] 张佳平, 王璐, 杨中元, 等. 超音速火焰喷涂含氟化物的碳化铬/镍铬涂层结构及性能 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 46-50.

作者地址: 大连旅顺经济开发区顺达路 29 号 116052
Tel: (0411) 8620 2602 (张广伟)
E-mail: zgw2006094@163.com

• 本刊理事单位介绍(续) •

上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心

上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心(简称“原材料中心”)由原上海进出口商品检验局化矿金、纺织和纸包等实验室组成,经事业单位法人登记,能独立承担第三方公正检验,对外开展业务活动。2002 年 8 月原材料中心获得认监委及中国合格评定国家认可委二合一认可,2009 年获中国质量认证中心质量管理体系认证证书。

原材料中心内设 2 个中心和 12 个科室,接受上海检验检疫局的委托,承担进出口石油及石化产品、有机化学品、无机化学品、矿产品、金属材料及其制品、工程材料、纺织材料、纺织品、轻工产品、食品接触材料、一次性卫生用品、纸张纸浆、包装等的实验室检测和检验工作,承担危险品分类鉴定与评估工作,以及与上述检测、检验、鉴定和评估相关的其他技术工作。与此同时,中心提供有关商品的检验服务及相关的技术咨询服务,并承担国家质量监督检验检疫总局指定的有关复验和仲裁检验任务。

2011 年原材料中心积极开展科研工作,加强对涉及安全卫生环保和健康等商品和项目技术开发研究,完成各类科研项目 14 项,其中国家局项目 2 项,上海局课题 12 项。完成各类标准制订 28 项,其中国家标准 2 项,SN 标准 14 项,SHCIQ 标准 12 项;发表各类技术论文 79 篇,其中 SCI/EI 期刊论文 13 篇,中文核心期刊有 29 篇,ISTP 会议论文 1 篇,其他论文 36 篇。