



Doctoral Thesis

Mechanistic study of the corrosion reactions on WC-Co hardmetal in aqueous solution - An investigation by electrochemical methods and elemental solution analysis

Author(s):

Hochstrasser-Kurz, Sabine

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005164793> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 16535

**Mechanistic Study of the Corrosion Reactions on
WC-Co Hardmetal in Aqueous Solution –
An Investigation by Electrochemical Methods and
Elemental Solution Analysis**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences ETH Zurich

presented by

SABINE HOCHSTRASSER-KURZ

Dipl. Werkstoffingenieur ETH Zurich

born February 10, 1976

from Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. J. Uggowitzer, examiner

Prof. Dr. S. Virtanen, co-examiner

Prof. Dr. J. F. Löffler, co-examiner

Dr. P. Schmutz, co-examiner

2006

Abstract

Due to their beneficial wear resistance, WC-Co hardmetals are widely used in industrial applications. An intrinsic weakness, however, is their corrosion susceptibility, which is an issue already in deionized water.

As a result of the heterogeneous microstructure of the material as well as of the galvanic interaction of the two phases, Co and WC, the overall corrosion process of WC-Co is very complex, and its investigation affords the consideration of the local reaction mechanisms. As these reactions might be influenced by local pH changes, the effect of the solution pH had to be systematically characterized.

The shaping process of Electrical Discharge Machining (EDM) is the starting point for this investigation, as it represents a typical example for practical circumstances in industry, which WC-Co is exposed to. In this regard, the corrosion behaviour of WC-Co under different applied polarization conditions was investigated by several electrochemical methods, such as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic polarization measurements as well as cyclic voltammetry.

Electrochemical experiments on WC-Co, and for comparative studies on pure Co and WC, were performed in aqueous solutions of different pH. Thereby it was evidenced that the overall electrochemical behaviour of WC-Co in aqueous solutions is determined by the Co phase. Investigation on the pure samples revealed that the stability of Co and WC exhibits an opposite pH dependence: Co shows passivation at alkaline pH and continuously increasing dissolution rates towards the acidic domain, while WC is least stable in alkaline solution and becomes more stable with decreasing pH.

Electrochemical methods provide an efficient tool to characterize the electrochemical behaviour of corroding systems. However, they do not allow the detection of chemical reaction processes. In order to complete the characterization of the corrosion behaviour of WC-Co, elemental solution analysis was performed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS). Thereby it could be demonstrated that WC undergoes chemical dissolution, which is not detectable by means of electrochemistry.

A specific experimental approach by XPS surface characterization revealed a two-step mechanism for the dissolution process of the WC phase, consisting of an electrochemical and a purely chemical reaction step.

The contact between Co and WC in the composite leads to galvanic coupling effects, which result in anodically enhanced oxidative dissolution of the Co phase. As a consequence of the cathodic reduction of hydrogen or oxygen, which is forced to proceed on the WC phase, the local solution pH is increased. This causes a chemical destabilization of the WC phase, which can thus not be cathodically protected.

Zusammenfassung

Dank ihrer guten Verschleisseigenschaften finden WC-Co-Hartmetalle weit verbreitete industrielle Anwendung. Ihr Schwachpunkt liegt jedoch in der Anfälligkeit gegenüber Korrosion, welche bereits in deionisiertem Wasser ein nicht zu unterschätzendes Problem darstellt.

Die heterogene Mikrostruktur des Materials sowie die galvanische Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen Co und WC machen den gesamten Korrosionsprozess von WC-Co sehr komplex. Deren Untersuchung erfordert deshalb die Betrachtung der lokalen Reaktionsmechanismen. Da diese Reaktionen durch lokale pH-Veränderungen beeinflusst werden können, muss der pH-Wert der Lösung systematisch charakterisiert werden.

Der Formgebungsprozess der Funkenerosion (englisch Electrical Discharge Machining, EDM) ist der Ausgangspunkt dieser Untersuchung, denn er stellt ein typisches Beispiel für praktische Umgebungsbedingungen dar, welchen WC-Co in der Industrie ausgesetzt ist. Unter diesem Gesichtspunkt wurde das Korrosionsverhalten von WC-Co bei unterschiedlichen Polarisationsbedingungen mittels verschiedener Messmethoden wie elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), potentiodynamische und potentiostatische Messungen sowie zyklische Voltammetrie untersucht.

Elektrochemische Experimente wurden an WC-Co, und zum Vergleich an reinem Co und WC, in wässrigen Lösungen von unterschiedlichem pH durchgeführt. Dabei wurde nachgewiesen, dass das elektrochemische Verhalten von WC-Co in wässriger Lösung hauptsächlich durch die Co-Phase bestimmt wird. Untersuchungen an reinen Proben ergaben eine gegenläufige pH-Abhängigkeit der Stabilität von Co und WC: Co passiviert in alkalischer Lösung und zeigt kontinuierlich ansteigende Auflösungsraten zum sauren pH-Bereich hin, während WC seine geringste Stabilität in alkalischer Lösung aufweist und mit sinkendem pH kontinuierlich stabiler wird.

Elektrochemische Untersuchungsmethoden stellen ein wertvolles Mittel dar, um das elektrochemische Verhalten eines korrodierenden Systems zu charakterisieren. Sie sind jedoch nicht in der Lage, chemische Reaktionsprozesse zu messen. Um eine vollständige Charakterisierung des Korrosionsverhaltens von WC-Co zu erhalten, wurden deshalb Lösungsanalyse-Messungen mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektroskopie (ICP-MS) durchgeführt. Damit liess sich zeigen, dass WC eine chemische Auflösung erfährt, welche mittels elektrochemischer Methoden nicht messbar ist.

Ein spezifischer experimenteller Ansatz mittels XPS-Oberflächencharakterisierung führte zur Schlussfolgerung eines Zweistufenmechanismus für den Auflösungsprozess der WC-Phase, welcher aus einem elektrochemischen und einem rein chemischen Reaktionsschritt besteht.

Der Kontakt zwischen Co und WC im Verbundwerkstoff ruft galvanische Kopplungseffekte hervor, welche zu einer anodisch verstärkten oxidativen Auflösung der Co-Phase führen. Als Konsequenz der kathodischen Reduktion von Wasserstoff oder Sauerstoff, welche gezwungenermassen auf der WC-Phase abläuft, wird der pH-Wert der Lösung lokal erhöht. Dies wiederum führt zu einer chemischen Destabilisierung der WC-Phase, welche somit nicht kathodisch geschützt werden kann.