



非平衡凝固 W_2C 的原位生长机理及硬度分析

迟 静, 李惠琪, 王淑峰, 李 敏, 吴 杰, 李建楠, 赵 健

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266590)

摘 要: 利用直流电弧原位冶金技术制备 W_pC-Fe 复合材料, 通过物相分析、显微组织观察和硬度测试, 研究非平衡凝固 W_2C 的原位生成机制、形态演变以及含量和形貌对材料硬度的影响。结果表明: W 和 C 原位反应时, 熔池温度高于 1652K, W_2C 比 WC 更易生成。直流电弧高温熔池非平衡凝固过程中, W_2C 的生长机制由小平面晶变为非小平面晶, 逐渐偏离由晶体结构决定的六次等轴花状晶初生形貌, 以平行连生的方式生长为定向枝晶。 W_2C 的显微硬度低于 WC 的, 由于受到形貌的影响, 等轴花状晶的硬度(1993 $HV_{0.2}$)明显高于定向枝晶的(1536 $HV_{0.2}$);工作电流由 600A 增到 1000A 时, 复合材料中 W_2C 的生成量增加, 宏观硬度由 84HRA 下降为 78HRA。

关键词: 非平衡凝固; W_2C ; 原位反应; 生长形态; 硬度

文章编号: 1004-0609(2017)-03-0555-08

中图分类号: TB331

文献标志码: A

碳化钨(WC)具有硬度高、热膨胀系数小、化学性质稳定、与金属(Co、Ni、Fe等)润湿性好等优异特性, 成为硬质合金和耐磨涂层的主要增强颗粒^[1-2]。复合材料中 WC 增强相的获得主要通过两种途径: 一种是外加法, 即直接采用 WC 粉末作为原料; 另一种是原位合成法, 即在制备过程中通过元素间的化学反应形成 WC, 通常采用 W 和 C 的反应体系。近年来, 高能量束流(如等离子、激光和电弧等)为热源快速成形技术广泛应用于 WC 增强材料的制备。

王群等^[3]以 WC-12Co 为原料, 采用超音速火焰喷涂(HVOF)工艺在 16Mn 钢上制备涂层, 涂层中除了 WC 和 Co, 还出现了 W_2C 。OBADELE 等^[4]以 WC-10Ni 为原料制备的激光涂层中 W_2C 是主相, 没有 WC 形成。关于外加法制备 WC 复合材料时生成的 W_2C 已开展了大量研究, 文献[5-9]中将其产生原因归于原料 WC 颗粒在高温环境中发生的脱碳现象, LIU 等^[7]和王群等^[3]在研究中观察到 W_2C 包裹在 WC 颗粒四周, 呈现高亮度的环带状。然而, 值得注意的是, 刘发兰等^[8]和袁有录等^[10]指出 WC 颗粒在高温熔体中还存在溶解现象, 分解为 W 和 C 元素。张宇等^[11]和迟静等^[12]研究发现熔体中的 W 和 C 会反应生成 W_2C 。这就意味着, 外加法中形成的 W_2C 应是 WC 脱碳和 W-C 原位反应两种机理共同作用的结果, 然而对于后

者却缺少相关研究。另一方面, 以 W 和 C 为原料, 利用等离子冶金^[13]、激光熔覆^[11]和电弧冶金^[12, 14]等技术原位合成 WC 增强材料时也出现了 W_2C 。但大多数研究仅在 X 射线衍射(XRD)谱图中标明了 W_2C 的存在, 而对于原位反应过程中 W_2C 的生成机理、形貌特征和对材料性能的影响却少有报道。因此, 在高能热源快速成形技术所特有的非平衡凝固条件下, 有必要对 W_2C 的原位生成进行深入系统的研究。

本文作者以 W 和 C 为原料, 利用直流电弧原位冶金技术制备了 $W_pC-Fe(W_pC$ 为 WC 和 W_2C)复合材料, 通过改变工作电流对比材料物相组成、微观组织和硬度的变化, 探讨 W_2C 的原位生成机理, 研究非平衡凝固条件下 W_2C 的形态演变过程, 分析 W_2C 含量和形貌对材料硬度的影响。

1 实验

原始粉末为 W 粉和 C 粉, 粉末形貌如图 1 所示。自耗电极管材为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢管(成分见表 1), 内径 9 mm, 壁厚 1 mm, 长度 150 mm。将 W 粉和 C 粉按照质量比 93:7 配成混合粉末, 加入适量 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 黏结剂, 填充于不锈钢管内制成自耗电

基金项目: 青岛市技术创新平台建设计划(14-7-2-42-gx); 青岛经济技术开发区重点科技发展计划(2013-1-51); 山东省自然科学基金(ZR2014EMM009)

收稿日期: 2015-12-04; 修订日期: 2016-09-29

通信作者: 吴 杰, 副教授, 博士; 电话: 0532-86057927; E-mail: wujie0537@163.com

极,其中混合粉末的含量为75%(质量分数)。电极自然晾干后,置于炉内在150℃保温30 min,随炉冷却。实验用冶金坩埚底部为石墨片,坩埚壁为耐火材料,主要成分为 Al_2O_3 和 MgO ,内径13 mm,壁厚5 mm。

实验采用直流电弧原位冶金装置,图2所示为工作原理示意图。实验在大气环境中进行,电源的正负极分别连接冶金坩埚底部的石墨片和自耗电极,自动升降装置控制自耗电极匀速下降,与石墨电极接触后引燃电弧,在电弧热量作用下自耗电极迅速熔化,在坩埚中形成高温液相反应熔池。实验结束后,高温熔池在室温下冷却,得到 $\text{W}_p\text{C-Fe}$ 复合材料。

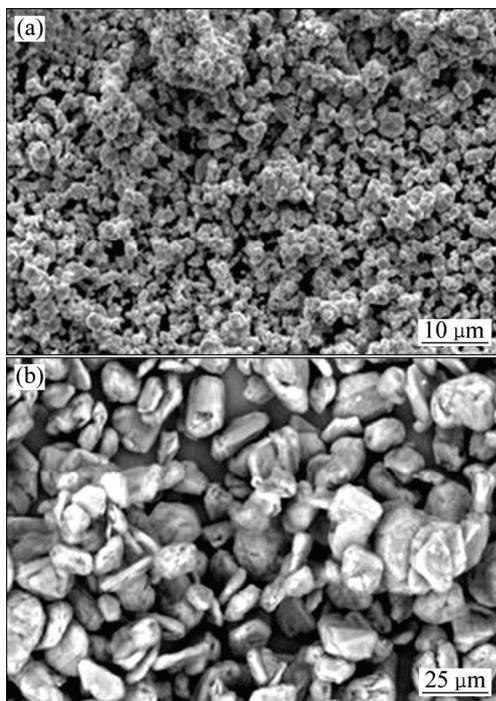


图1 原料粉末的形貌

Fig. 1 Morphologies of raw material powders: (a) W; (b) C

表1 不锈钢管的化学成分

Table 1 Nominal chemical composition of stainless steel tube (mass fraction, %)

C	Si	Mn	P	S
≤0.12	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030
Ni	Cr	Ti	Fe	
8.00–11.00	17.00–19.00	5(w(C) ¹ –0.02)–0.80	Bal.	

分别采用600 A、800 A和1000 A 3种工作电流制备 $\text{W}_p\text{C-Fe}$ 复合材料,选择样品芯部沿轴线进行切割、镶嵌和抛光,腐蚀液为Murakami溶液(20%(NaOH+ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)(质量分数))。物相分析采用D/Max 2500PC

型X射线衍射仪(XRD,铜靶, K_α 辐射),微观组织观察采用KYKY2008B型扫描电镜(SEM)。微区成分分析采用JXA-8230型电子探针(EPMA),波长色散谱仪(WDS)中配置可测定C含量的分光晶体LDE2。内部组织观察和电子选区衍射分析采用Tecnai 20U-TWIN高分辨透射电镜。显微硬度测定采用FM-700型维氏显微硬度计,载荷2 N,加载时间10 s;宏观硬度测试采用HR-150A型洛氏硬度计。

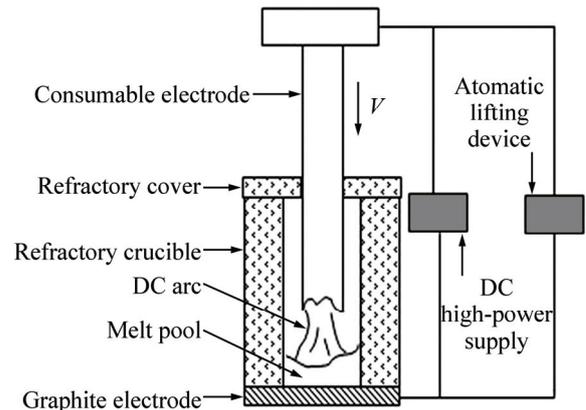


图2 直流电弧原位冶金工艺示意图

Fig. 2 Schematic diagram of direct current arc in-situ metallurgy process

2 结果与分析

2.1 物相分析

图3所示为 $\text{W}_p\text{C-Fe}$ 复合材料的XRD谱。由图3可知,试样的物相组成为WC、 W_2C 、 M_7C_3 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{W}$)、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 和 (Fe, Ni) ;工作电流变化没有改变试样的物相组成,但影响了主要物相的相对含量。随电流增大, W_2C 的衍射峰强度升高,而WC衍射峰强度降低;根据X射线衍射运动学理论^[15],由图3计算得出,当电流由600 A、800 A增加到1000 A时, W_2C 与WC的含量比分别为0.27、0.61和1.18,这表明工作电流增大导致了 W_2C 生成量的增多。

在 W_2C 晶体结构中W原子构成密排六方,C原子进入W原子形成的八面体空隙,但只填充了其中的一半,另一半为结构空位。由于C原子占据的空隙位置不同, W_2C 形成多种晶体结构^[16–17],分别命名为 $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ ($P\bar{3}m1$)、 $\beta\text{-W}_2\text{C}$ ($P6_3/mmc$)、 $\gamma\text{-W}_2\text{C}$ ($Pbcn$)和 $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ ($P\bar{3}1m$)。由图3的XRD衍射数据可知, $\text{W}_p\text{C-Fe}$ 复合材料中原位生成的 W_2C 为 $\beta\text{-W}_2\text{C}$,空间群为 $P6_3/mmc$ 。

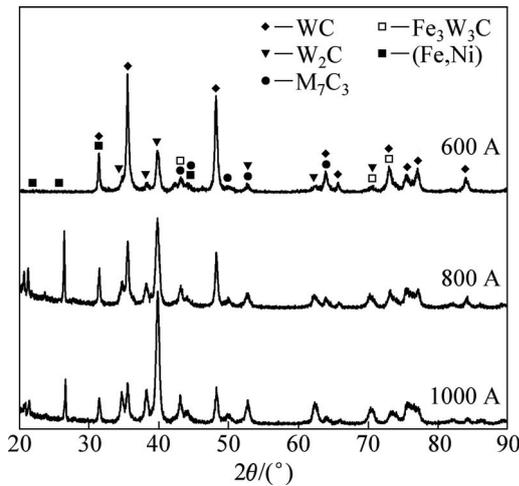


图 3 W_pC -Fe 复合材料的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of W_pC -Fe composites

2.2 显微组织分析

图 4 所示为电流为 600 A 时制备的 W_pC -Fe 复合材料的显微组织形貌, 相应的波谱分析结果列于表 2。花状枝晶(图 4(a)中 A 位置)含有大量的 C 和 W, 同时还有约为 10.3%(摩尔分数)的 Cr。由 W-C 二元相图可知, W_2C 中 C 元素的含量可在 26%~34% (摩尔分数)范围内变化; BERGER 等^[18]的研究表明, Cr 能够进入 W_2C 晶体结构, 占据 W 原子的晶格位置, 形成置换

型固溶体。同时结合 XRD 谱可知(见图 3), 确定花状枝晶为固溶了 Cr 的 W_2C 。矩形颗粒(见图 4(a)中 B 位置)和三角形颗粒(见图 4(a)中 C 位置)成分相同, 由 W 和 C 组成, 且两者的摩尔比为 1:1, 确定为 WC。文献[11-14, 19-21]已对 WC 开展了大量研究, 表明矩形和三角形是原位生成 WC 晶粒的典型二维形貌, 文献研究结果进一步确认了上述有关 WC 组织分析的合理性。菊状共晶(见图 4(a)中 D 位置)是由 M_7C_3 (M=Fe,Cr,W)和 Fe 基固溶体构成。POWELL 等^[22]对 M_7C_3 进行了详细研究, 指出菊状形貌为其亚共晶组织。暗色基体相(见图 4(a)中 E 位置)为 Fe 基固溶体, 树枝晶(见图 4(b)中 F 位置)为 Fe_3W_3C , 固溶了 Cr、Ni 元素。

试样的显微组织呈现区域分布的特点, 上部(见图 4(a)) W_2C 枝晶数量较多, 而 WC 晶粒主要分布于下部(见图 4(b))。电流由 600 A(见图 4(a))和 800 A(见图 4(c))增大到 1000 A(见图 4(d)), 试样具有相同的典型组织形貌和区域分布特征, 但 W_2C 枝晶数量明显增多, 这与 XRD 结果(见图 3)中 W_2C 含量的变化规律一致。同时, 随电流增加, W_2C 枝晶明显粗大, 这是由于电流升高, 热量增加, 熔池持续时间延长, W_2C 生长充分。

图 5(a)为复合材料中 W_2C 的 TEM 像, 其选区电子衍射图如图 5(b)所示, 晶带轴为[101]。由图 5(c)可以看出, WC 晶粒具有明显的三角形形貌, 界面洁净

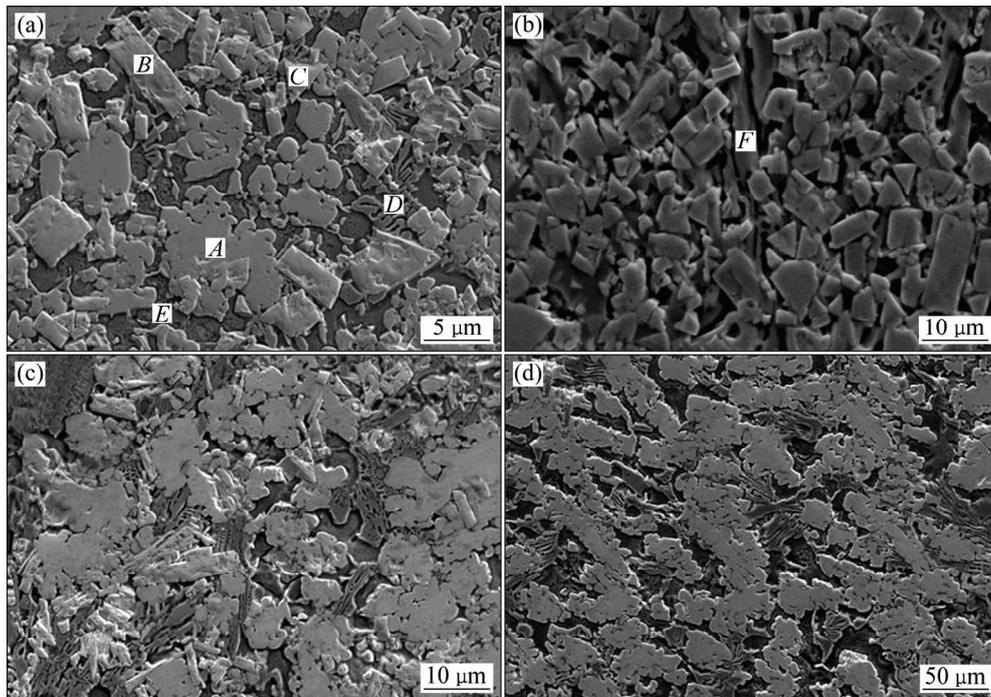


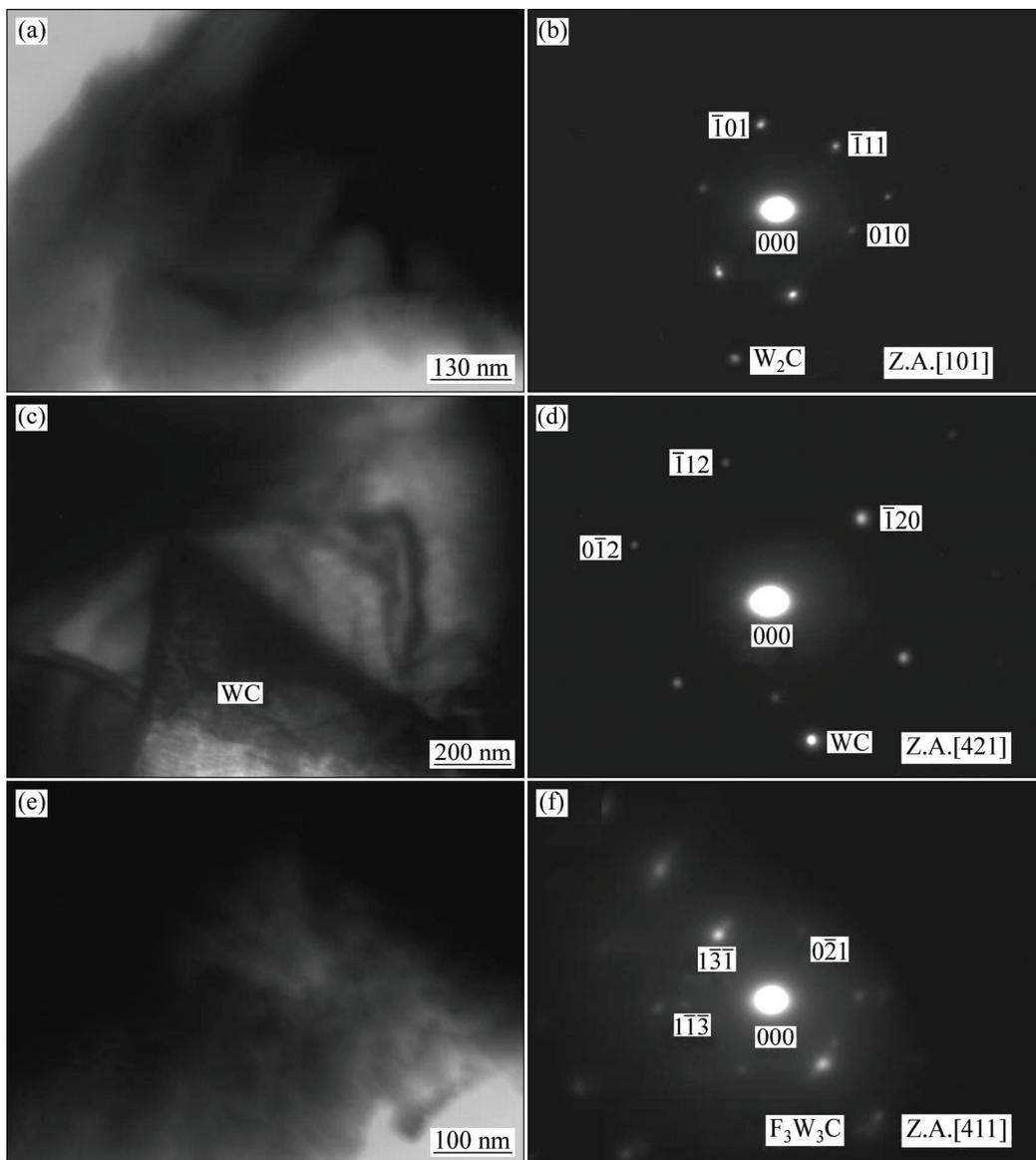
图 4 W_pC -Fe 复合材料的显微组织
Fig. 4 Microstructures of W_pC -Fe composites: (a) Top part, 600 A; (b) Bottom part, 600 A; (c) Top part, 800 A; (d) Top part, 1000 A

表 2 图 4(a)和(b)中 W_pC-Fe 复合材料的波谱分析结果Table 2 WDS analysis results of W_pC-Fe composites in Fig. 4(a) and (b)

Position	Mole fraction/%					
	C	W	Fe	Cr	Ni	Ti
A	33.5887	49.6660	4.6077	10.3230	0.2120	1.6026
B	49.8730	49.4268	0.4952	0.0848	0.1201	0
C	50.9761	48.4073	0.3129	0.1675	0.1363	0
D	32.2658	3.9825	40.6780	21.9691	1.0609	0.0437
E	21.0936	1.5046	61.8818	4.2524	11.2677	0
F	18.2403	30.7764	36.7966	8.8742	5.1850	0.1274

平直, 这与依据 SEM 像(见图 4)和 WDS 数据(见表 2)对 WC 的分析结果一致; 图 5(e)和(f)分别为 Fe_3W_3C 的 TEM 像和选区电子衍射图。

刘发兰等^[8]采用外加法, 以 Ni60A-WC 为原料制备的激光熔覆涂层中也观察到了大量相同形貌的花状枝晶, 并指出该枝晶是由原料 WC 分解出的 W 元素, 与熔池中的 C、Cr 等反应形成的。而 LIU 等^[7]和王群等^[3]的研究表明, 由原料 WC 脱碳形成的 W_2C 是包裹在 WC 颗粒的四周, 呈环带状。由此可以得出, 基于 W-C 原位反应和 WC 脱碳两种机制生成的 W_2C , 具有显然不同的形貌特征; 本文作者探讨的 W_2C 原位生长机制, 同样适用于外加法中原位生成的 W_2C 枝晶。

图 5 W_pC-Fe 复合材料中 W_2C 、WC 和 Fe_3W_3C 的 TEM 像和选区电子衍射图Fig. 5 TEM images ((a), (c), (e)) and selected area electron diffraction patterns ((b), (d), (f)) of W_pC-Fe composites: (a), (b) W_2C ; (c), (d) WC; (e), (f) Fe_3W_3C

2.3 W₂C 的原位生长机理

2.3.1 W₂C 原位生成的影响因素

在制备过程中, 原料中的 C 在 高能热源(如激光、等 离子和电弧等)的作用下有一定程度的烧损, 并且 C 易与 O 结合生成 CO 和 CO₂ 气体^[11], 因此, 熔池中实际的 C 含量与原料配比存在偏差。根据 W-C 二元相图, W 和 C 反应主要形成两种碳化物 WC 和 W₂C, 其中 WC 是化学计量化合物, 即 W 和 C 摩尔比为 1:1; 而 W₂C 是非化学计量化合物, C 含量的变化范围宽, 为 26%~34%(摩尔分数)。因此, 反应熔池中 W 和 C 的原子比例是影响 W₂C 生成的一个因素。

本文作者采用相同的原料, 在不同的电流条件下制备试样, W₂C 含量发生了明显的规律性变化, 而电流大小直接决定熔池温度, 由此可以说明, W₂C 的原位生成还取决于熔池温度。根据热力学数据^[23], 对 W 和 C 原位反应生成 W₂C(见式 1)和 WC(见式 2)的吉布斯自由能(ΔG)进行了计算, 结果列于表 3, 其中 ΔG_{W_2C} 和 ΔG_{WC} 分别表示反应产物为 W₂C 和 WC 的 ΔG 值。



可以看出, 当温度低于 1652K 时, $\Delta G_{W_2C} > \Delta G_{WC}$; 而温度高于 1652K 后, ΔG_{W_2C} 下降趋势显著, 明显低于 ΔG_{WC} 。这表明, 在高温条件下, W₂C 比 WC 更易形成。DMITRII 等^[24]利用第一性原理计算方法也证实了 W₂C 为高温相。

直流电弧原位冶金制备 W_pC-Fe 复合材料时, 自耗电极在电弧作用下熔化, 滴入冶金坩埚形成反应熔池。位于坩埚下部的熔池最先形成, 有一部分热量会被室温下的坩埚吸收, 造成温度降低; 而上部熔池接受已形成熔池的热量供应, 并与电弧直接接触, 温度较高; 此外, 直流电弧原位冶金速度快, 熔池在短时

间内无法达到热量均匀, 因此高温相 W₂C 易于在上部熔池形成。随工作电流增大, 单位时间内电弧产生的热量增加, 熔池温度升高, 为 W₂C 的生成提供了更有利的热力学条件, W₂C 生成量增多。上述理论分析与 XRD 谱(见图 3)和显微组织(见图 4)中 W₂C 的分布特点和变化规律相一致。

2.3.2 非平衡凝固 W₂C 的原位生长形貌

直流电弧原位冶金冷却速度快, 在试样中可观察到非平衡凝固条件下 W₂C 不同生长阶段的形貌。图 6(a)是 W₂C 枝晶的初生形貌, 呈现径向六次对称的等轴花瓣状, 棱角分明, 具有典型的晶体学小平面晶特征。XRD(见图 3)结果表明: 本实验中生成的是 β -W₂C, 属于六方晶系, 因此初生枝晶的六次对称形貌是由晶体结构决定的。

在生长过程中, W₂C 枝晶棱角逐渐消失, 界面变得圆滑, 如图 6(b)所示。根据晶体生长理论^[25], 小平面晶在原子尺度上具有光滑的固/液界面, 液相溶质原子与界面的结合力弱不易附着, 只能依靠固/液界面上出现的二维晶核和缺陷(如螺旋位错)等台阶来实现晶体长大。一般情况下, 随冷却速度增大, 缺陷密度明显增加, 生长台阶数目增多, 液相溶质原子可以随机附着在生长界面的任意位置, 因而晶体微观生长机制由小平面晶转变为非小平面晶, 宏观形貌上不再具有明显的结晶面特征, 而是表现出光滑的界面。直流电弧原位冶金熔池冷却速度较快, 从而导致了 W₂C 枝晶的生长机制发生转变。图 6(c)所示为 W₂C 枝晶主干上逐渐生长出二次枝晶臂, 当二次枝晶顶端进入相邻枝晶的扩散场时, 生长就会受到限制。由于 W₂C 枝晶呈现六次对称分布, 一次枝晶臂间距小, 因此二次枝晶的生长空间有限, 尺寸短小。

在直流电弧原位冶金技术中, 直流电弧定向作用强, W₂C 枝晶在定向热流的影响下, 逐渐偏离由晶体结构决定的六次对称生长(见图 6(c)), 与热流方向相近的枝晶主干生长迅速, 而与热流方向偏差较大的枝晶主干则生长缓慢, 逐渐消失。枝晶生长过程中, 枝晶尖端不断向熔体排出溶质, 在熔池冷却速度较快的条件下, 凝固析出的溶质不能充分扩散到熔体中, 因此在枝晶尖端形成“成分过冷”, 更加有利于枝晶的快速生长。伴随着枝晶主干不断深入熔体内部, 二次枝晶受邻近枝晶扩散场的限制逐渐减弱, 因而生长迅速, 尺寸粗大, 并且这些发达二次枝晶均与一次枝晶臂形成约为 60°的夹角, 如图 6(d)所示。从高倍 SEM 像中(见图 6(e))发现, W₂C 枝晶是由形貌相似的生长基元平行排列组成, 这些生长基元同时长大粗化, 当其相互联结时即形成完整的枝晶臂, 因此, W₂C 枝晶是

表 3 W 和 C 反应的 ΔG 值

Table 3 ΔG of tungsten reacting with carbon

Temperature/K	$\Delta G_{W_2C}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{WC}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
1300	-31.9	-39.88
1500	-36.8	-40.4
1600	-39.4	-40.6
1652	-40.8	-40.8
1800	-44.8	-41.2
2000	-50.4	-41.8
2200	-56.2	-42.3
2400	-62.3	-42.8

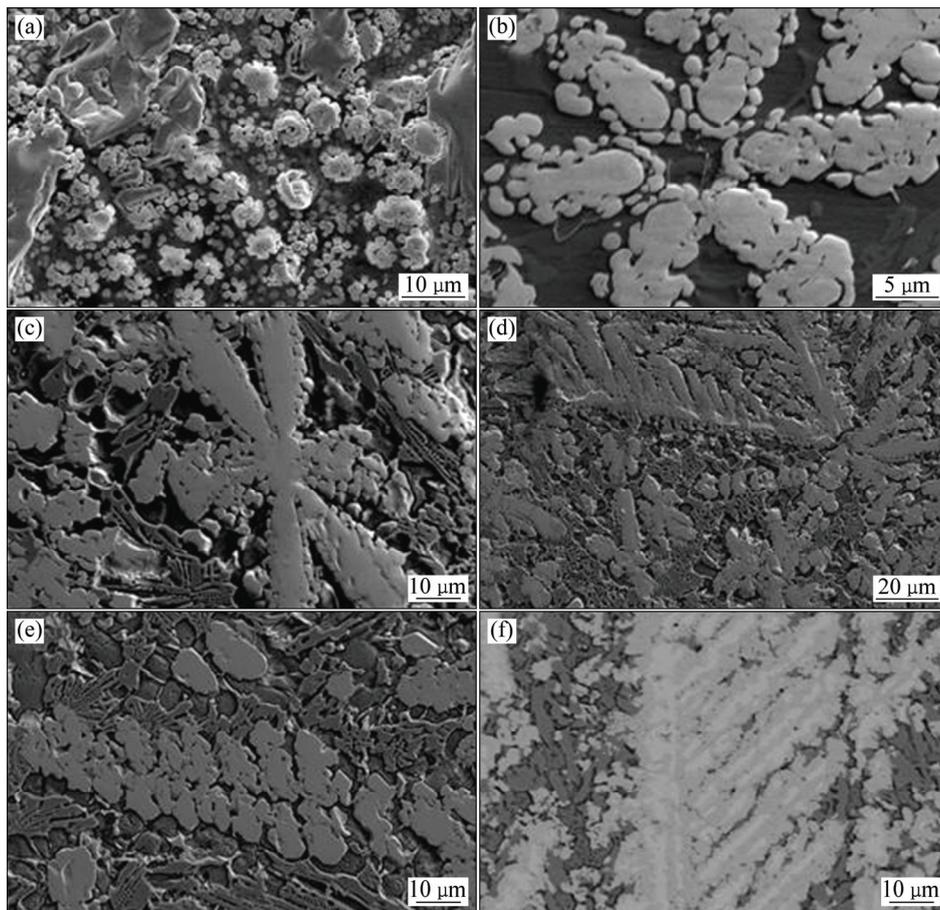


图 6 W_2C 枝晶生长形貌

Fig. 6 Growth morphologies of W_2C dendrites: (a) Primary morphology; (b), (c) Intermediate morphology; (d) Ultimate morphology; (e) Growth units; (f) Dendritic segregation

表 4 图 6(f)中 W_2C 枝晶的能谱分析结果

Table 4 EDS analysis results of W_2C dendrite in Fig.6(f)

Location	Mass fraction/%				
	C	W	Fe	Cr	Ni
Lighter interior of dendrite	3.82	80.50	8.91	5.87	1.10
Darker exterior of dendrite	3.18	66.25	21.58	6.49	2.51

以平行连生的方式生长。

由图 6(f)的背散射图像可以看出, 尺寸粗大的 W_2C 枝晶存在明显的成分偏析。表 4 的 EDS 分析结果表明, 枝晶中心亮色区域的 W 含量为 80.50%(质量分数), 而暗色边缘区域 W 含量降为 66.25%(质量分数)。分析认为, W_2C 枝晶的生长消耗了熔体中大量的 W 元素, 随着枝晶尺寸不断粗大, 周围熔体中 W 含量逐渐下降, 而在熔池冷却速度较快的条件下, 远处熔体中的 W 原子没有足够的时间充分扩散, 因此后结晶的边缘区域 W 含量低于先结晶的枝晶主干。

综上所述, 在直流电弧原位冶金非平衡凝固条件

下, W_2C 枝晶的生长机制由小平面晶转化为非小平面晶, 受熔池热流影响逐渐偏离六次对称花状晶的初生形貌, 与热流相近方向一次枝晶粗大, 二次枝晶生长迅速, 以平行连生的方式成为定向生长的发达树枝晶, 存在明显的枝晶偏析。

2.4 硬度测试分析

表 5 所列试样主要物相的平均显微硬度, 其中 W_2C 的硬度为 1830 $HV_{0.2}$, 低于 WC 的(2357 $HV_{0.2}$), 但显著高于 M_7C_3 的(1516 $HV_{0.2}$)和 Fe 基体相的(625 $HV_{0.2}$)。 W_2C 的硬度受枝晶形貌的影响, 粗大定向枝晶的硬度(1536 $HV_{0.2}$)明显低于等轴花状晶的(1993 $HV_{0.2}$)。分析认为: 在直流电弧原位冶金的非平衡凝固条件下, 以平行连生方式生长的粗大枝晶可能发育不完全, 生长基元未能连接成为一个整体, 从而降低了硬度值。随着电流由 600 A、800 A 增大到 1000 A, 试样的宏观硬度呈下降趋势, 分别为 84HRA、81HRA 和 78HRA, 这是由于电流增大时 W_2C 含量增加, WC 含量降低而造成的。

表 5 W_pC -Fe 复合材料的显微硬度Table 5 Microhardness of W_pC -Fe composites

Phase	Microhardness, HV _{0.2}
WC	2357
W_2C	1830
M_7C_3	1516
Fe-based solid solution	625

3 结论

1) 利用直流电弧原位冶金技术快速制备 W_pC -Fe 复合材料, 主要物相为 WC、 W_2C 、 M_7C_3 ($M=Fe, Cr, W$) 和 (Fe, Ni); W_2C 枝晶主要分布于试样上部, 随工作电流由 600 A 和 800 A 增大到 1000 A, W_2C 含量增加, 枝晶尺寸粗化。

2) 原料成分一定时, 熔池温度是影响 W_2C 生成的主要因素, 热力学计算结果表明温度高于 1652K 后, W_2C 比 WC 更易生成。

3) 在直流电弧原位冶金非平衡凝固条件下, W_2C 的生长机制由小平面晶转化为非小平面晶, 受熔池热流影响逐渐偏离六次对称等轴花状晶的初生形貌, 以平行连生的方式成为定向生长的发达树枝晶, 并存在明显的成分偏析。

4) W_2C 的显微硬度(1830 HV_{0.2})低于 WC(2357 HV_{0.2}), 并受到枝晶形貌的影响, 等轴花状晶的硬度(1993 HV_{0.2})明显高于定向枝晶的(1536 HV_{0.2})。随着电流由 600 A 增大到 1000 A 时, W_pC -Fe 复合材料的宏观硬度由 84HRA 下降为 78HRA。

REFERENCES

[1] SHI Kai-hua, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, ZHANG Dou, ZAN Xiu-qi. Microstructure and formation process of Ni-pool defect in WC-8Ni cemented carbides[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(3): 873-878.

[2] 王建升, 张占哲, 闫镇威, 李 刚, 唐明奇, 冯在强. 电火花沉积 WC-4Co 复合层界面行为[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 2849-2855.

WANG Jian-sheng, ZHANG Zhan-zhe, YAN Zhen-wei, LI Gang, TANG Ming-qi, FENG Zai-qiang. Interface behavior of WC-4Co coating by electro-spark deposition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11): 2849-2855.

[3] 王 群, 屈帮荣, 唐翌舛, 熊浩奇. 超音速火焰喷涂碳化钨-钴涂层磨粒磨损行为[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7): 1920-1928.

WANG Qun, QU Bang-rong, TANG Zhao-xi, XIONG Hao-qi.

Abrasive wear behavior of WC-Co coating deposited by high velocity oxygen flame process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 1920-1928.

[4] OBADELE B A, OLUBAMBI P A, JOHNSON O T. Effects of TiC addition on properties of laser particle deposited WC-Co-Cr and WC-Ni coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3634-3642.

[5] HOMG Sheng, WU Yu-ping, WANG Bo, ZHENG Yu-gui, GAO Wen-wen, LI Gai-ye. High-velocity oxygen-fuel spray parameter optimization of nanostructured WC-10Co-4Cr coatings and sliding wear behavior of the optimized coating[J]. Materials and Design, 2014, 55: 286-291.

[6] HE Long, TAN Ye-hua, TU Yi-qiang, ZHANG Zhong-wei. Microstructure and tribological properties of WC-CeO₂/Ni-base alloy composite coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(4): 823-829.

[7] LIU De-jian, CHEN Yan-bin, LI Li-qun, LI Fu-qun. In situ investigation of fracture behavior in monocrystalline WC_p-reinforced Ti-6Al-4V metal matrix composites produced by laser melt injection[J]. Scripta Materialia, 2008, 59: 91-94.

[8] 刘发兰, 赵树森, 高文焱, 周春阳, 王奕博, 林学春. 基材属性对 Ni60A-WC 激光熔覆涂层性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(5): 1319-1326.

LIU Fa-lan, ZHAO Shu-sen, GAO Wen-yan, ZHOU Chun-yang, WANG Yi-bo, LIN Xue-chun. Effect of substrate on Ni60A-WC laser cladding coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(5): 1319-1326.

[9] WANG Qun, ZHANG Shi-ying, CHENG Ying-liang, XIANG Jing, ZHAO Xin-qi, YANG Gui-bin. Wear and corrosion performance of WC-10Co4Cr coatings deposited by different HVOF and HVAF spraying processes[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 218: 127-136.

[10] 袁有录, 李铸国. Ni60A+WC 增强梯度涂层中 WC 的溶解与碳化物的析出特征[J]. 材料工程, 2013(11): 12-25.

YUAN You-lu, LI Zhu-guo. Dissolving and precipitating characteristics of WC and carbides in the Ni60A+WC graded coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(11): 12-25.

[11] 张 宇, 钟敏霖, 刘文今. 送粉激光熔覆合成制备 WC/Ni 硬质合金涂层及其耐磨性[J]. 金属热处理, 2005, 30(11): 1-5.

ZHANG Yu, ZHONG Min-lin, LU Wen-jin. WC/Ni cemented carbide coating and its wear resistance synthesized by laser powder feeding cladding[J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 30(11): 1-5.

[12] 迟 静, 李惠琪, 王淑峰, 李 敏, 李建楠, 王 梅, 高旭杰. 直流电弧原位冶金制备粗晶碳化钨块体复合材料[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1262-1268.

CHI Jing, LI Hui-qi, WANG Shu-feng, LI Min, LI Jian-nan, WANG Mei, GAO Xu-jie. Coarse-grain bulk WC composites prepared by direct current arc in-situ metallurgy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1262-1268.

[13] 王淑峰, 李惠琪, 迟 静, 李 敏, 柴 禄, 许 慧. 等离子原位冶金复合碳化钨合金组织特性与结晶机理研究[J]. 材料

- 工程, 2011(8): 72–76.
- WANG Shu-feng, LI Hui-qi, CHI Jing, LI Min, CHAI Lu, XU Hui. Microstructure and crystallization mechanism of composite WC alloy produced by plasma in-situ metallurgy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011(8): 72–76.
- [14] LI Jian-nan, LI Hui-qi, WANG Mei, WANG Shu-feng, JI Qiang, LI Min, CHI Jing. Applications of WC-based composites rapid synthesized by consumable electrode in-situ metallurgy to cutting pick[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 35: 132–137.
- [15] 周 玉. 材料分析方法[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004. ZHOU Yu. *Materials analysis methods*[M]. Beijing: China Machine Press, 2004.
- [16] KURLOV A S, GUSEV A I. Neutron and X-ray diffraction study and symmetry analysis of phase transformations in lower tungsten carbide W_2C [J]. *Physical Review B*, 2007, 76: 1–16.
- [17] KURLOV A S, GUSEV A I. Phase equilibria in the W-C system and tungsten carbides[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2006, 75(7): 617–636.
- [18] BERGER L M, SAARO S, NAUMANN T, KAŠPAROVA M, ZAHÁLKA F. Influence of feedstock powder characteristics and spray processes on microstructure and properties of WC-(W,Cr)₂C-Ni hardmetal coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(4): 1080–1087.
- [19] LAY S, ALLIBERT C H, CHRISTENSEN M, WAHNSTROM G. Morphology of WC grains in WC-Co alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 486: 253–261.
- [20] LAY S, DONNADIEU P, LOUBRADOU M. Polarity of prismatic facets delimiting WC grains in WC-Co alloys[J]. *Micron*, 2010, 41: 472–477.
- [21] ZHONG Min-lin, LIU Wen-jin, ZHANG Yu, ZHU Xiong-feng. Formation of WC/Ni hard alloy coating by laser cladding of W/C/Ni pure element powder blend[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2006, 24: 453–460.
- [22] POWELL G L F, CARLSON R A, RANDLE V. The morphology and microtexture of M_7C_3 carbides in Fe-Cr-C and Fe-Cr-C-Si alloys of near eutectic composition[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(18): 4889–4896.
- [23] 叶大伦, 胡建华. 实用无机热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. YE Da-lun, HU Jian-hua. *Practical inorganic thermodynamics data handbook*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [24] DMITRII V S, IGOR R S, ALEXANDER L I. Structural, electronic properties and stability of tungsten mono- and semi-carbides: A first principles investigation[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70(1): 64–71.
- [25] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. HU Han-qi. *Fundamentals of metal solidification*[M]. Beijing: China Machine Press, 2000.

In-situ growth mechanism and hardness of W_2C under non-equilibrium solidification conditions

CHI Jing, LI Hui-qi, WANG Shu-feng, LI Min, WU Jie, LI Jian-nan, ZHAO Jian

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: W_pC -Fe composites were successfully fabricated by direct current arc in-situ metallurgy. Through the examination of phase composition, microstructure and hardness for the resultant materials, the in-situ growth mechanism and morphology transformation for W_2C as well as the influence of content and shape of W_2C on hardness were also carried out. The results show that, when the temperature of molten pool over 1652 K, W_2C is formed more easily than WC in the in-situ reaction between W and C. During the non-equilibrium solidification process, the growth mechanism of W_2C transits from lateral growth to non-lateral growth, the morphology gradually deviates from the petal-like shape with hexagonal symmetry determined by crystal structure, and grows into directional dendrite with the pattern of parallel intergrowth. The microhardness of W_2C is lower than that of WC, and influenced by shape. 1993 HV_{0.2} of the equiaxed dendrite is higher significantly than 1536HV_{0.2} of the directional dendrite. As the current increasing from 600 A to 1000 A, the W_2C content increases, and the hardness of materials decreases to 78HRA from 84HRA.

Key words: non-equilibrium solidification; W_2C ; in situ reaction; growth morphology; hardness

Foundation item: Project (14-7-2-42-gx) supported by the Technological Innovation Construction Program of Qingdao City, China; Project (2013-1-51) supported by the Key Science and Technology Development Program of Qingdao Economic and Technological Development Zone, China; Project (ZR2014EMM009) supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China

Received date: 2015-12-04; **Accepted date:** 2016-09-29

Corresponding author: WU Jie; Tel: +86-532-86057927; E-mail: wujie0537@163.com

(编辑 李艳红)