

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200203.001

WC-氧化石墨烯/Ni 复合熔覆层的制备及形成机制

杨贵荣^{*1}, 王宁¹, 宋文明², 李亚敏¹, 马颖¹

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;
2. 甘肃蓝科石化高新装备股份有限公司, 兰州 730070)

摘 要: 采用真空熔覆技术制备了 WC-氧化石墨烯 (GO)/Ni 复合熔覆层, 运用扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪观察并分析在不同温度下熔覆层内显微形貌的变化与物相组成。结果表明: 在 ZG45 表面制备了组织致密、与基体形成良好冶金熔合的 WC-GO/Ni 复合熔覆层; 熔覆层的微观结构组成从表面至基体依次是约 1.5 mm 厚的复合层、360 μm 左右的过渡层、50 μm 左右的扩散熔合层和 100 μm 左右的扩散影响层, 其主要组成相有 Cr₇C₃、FeNi₃、WC、Cr₂₃C₆、Ni₃Si、C、Fe₇W₆、γ-Ni 固溶体等, FeNi₃、Fe₇W₆ 分散在冶金熔合带, 扩散影响区主要组织为珠光体; 复合区的物相尺寸小于界面区的物相尺寸, 熔覆层形成过程中复合区的金属颗粒变化先于界面区, 凝固时熔化不完全的颗粒表面长出团簇物 (Cr₇C₃/Cr₂₃C₆), 随着保温长大逐渐变成针状物镶嵌在 Ni 基固溶体中。

关键词: 真空熔覆; 复合熔覆层; 形成机制; 镍基合金; WC; 氧化石墨烯 (GO)

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)10-2489-12

Fabrication and formation mechanism of vacuum cladding
WC-graphene oxide /Ni composite coating

YANG Guirong^{*1}, WANG Ning¹, SONG Wenming², LI Yamin¹, MA Ying¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Lanpec Technologies Co. Ltd., Lanzhou 730070, China)

Abstract: WC-graphene oxide(GO)/Ni composite coating was fabricated by vacuum cladding technique. The microstructural change and phase composition of the coating at different temperatures were observed and analyzed by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffractometer. The results show that the WC-GO/Ni composite coating with dense microstructure and good metallurgical fusion with the matrix was successfully fabricated on the ZG45 substrate. There are four sub-layers from the coating surface to substrate, they are composite layer with about 1.5 mm thickness, transition layer with about 360 μm thickness, diffusion fusion layer with about 50 μm thickness and diffusion affected layer with 100 μm thickness. The main phases of WC-GO/Ni composite coating are Cr₇C₃, FeNi₃, WC, Cr₂₃C₆, Ni₃Si, C, Fe₇W₆, γ-Ni solid solution. FeNi₃ and Fe₇W₆ are dispersed in the metallurgical fusion zone, and the main phase of the diffusion affected zone is pearlite. The phase size of the composite zone is smaller than that of the interface zone. The changing of metal particles at composite area precedes that at the interface area. The clusters (Cr₇C₃/Cr₂₃C₆) formed on the incompletely melted metal particles surface and grew into needle shape. The needle carbides are embedded in the Ni-based solid solution among the coating.

Keywords: vacuum cladding; composite coating; formation mechanism; nickel-based alloy; WC; graphene oxide(GO)

收稿日期: 2019-11-06; 录用日期: 2019-12-20; 网络首发时间: 2020-02-04 08:39:18
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200203.001>
基金项目: 国家自然科学基金 (51765035; 51205178)
通信作者: 杨贵荣, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为金属表面功能材料的制备与性能、摩擦磨损、腐蚀与防护及失效分析 E-mail: yanggrming@lut.cn
引用格式: 杨贵荣, 王宁, 宋文明, 等. WC-氧化石墨烯/Ni 复合熔覆层的制备及形成机制 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(10): 2489-2500.
YANG Guirong, WANG Ning, SONG Wenming, et al. Fabrication and formation mechanism of vacuum cladding WC-graphene oxide /Ni composite coating[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(10): 2489-2500(in Chinese).

真空熔覆技术具有成型效果好、熔覆效率高、适应材料范围宽等显著特点，近年来在理论和实践方面都得到了较快速的发展，尤其是冶金、燃煤、发电、石油化工等领域^[1-7]。利用真空熔覆技术可使涂层与基体、涂层中粉末颗粒间充分地相互扩散，从而可以得到涂层与基体冶金熔合牢固、组织均匀致密的熔覆层。

在很多零部件使用过程中要求表面材料具有高的强韧性配合，尤其是对抵抗磨损和热疲劳性能方面均会提出更高的要求^[8]。Ni 基合金涂层及 Ni 基复合涂层是工业中重要的耐磨耐蚀及耐高温氧化涂层。Gao 等^[9]用真空烧结技术制备了性能优良的 Ni 基合金，发现烧结温度和时间对合金孔隙度、显微组织和力学性能有很大的影响；当温度低于粘结相熔点时出现固态烧结，表面和体积的扩散引起的收缩使试件致密化；液相出现后 WC 颗粒在液相中重新排列、溶解和沉淀，进一步消除了合金的孔隙，促进合金的致密化；随着 Fe/Ni 比率的增大晶体结构也发生变化，从 fcc γ -(Fe、Ni) 到 bcc α -(Fe、Ni)，WC 颗粒逐渐变小，分布更加均匀^[10]。Elkhoshkhany 等^[11]的研究发现，随着 WC 含量的提高 Ni 基合金涂层中晶粒尺寸减小，复合材料的硬度提高；而 Co 的加入改善了涂层的微观形貌并增加增强相，因此涂层硬度的

提高比纯 Ni 基合金更显著。通过添加氧化石墨烯(Graphene oxide, GO) 可以提高复合材料的摩擦学性能，王江义等^[12]采用粉末冶金技术制备了添加 GO 的 NiCr-WC-Al₂O₃ 复合材料。研究了 GO 对室温至 700℃ 复合材料微观结构和摩擦学性能的影响。近年来，国内外有关真空熔覆 WC/Ni 复合涂层的报道很多，以研究涂层的显微结构、结合强度、耐磨抗蚀性及疲劳强度等性能为主^[13-16]，但对于涂层的研究中其形成机制的研究尚不够充分。

本文运用真空熔覆技术制备 Ni 基复合熔覆层，在熔覆层形成过程中不同温度阶段取样，通过观察并分析复合熔覆层的显微形貌和物相组成，进一步对熔覆层的形成机制进行研究。

1 实验材料及方法

采用真空熔覆工艺制备自熔性 Ni 基复合熔覆层，选取尺寸为 50 mm×45 mm×10 mm 韧性较好的 45 钢作为基体。复合熔覆层的配料组成主要有：粒径为 50~100 μm 的球状 Ni 基合金粉末，其具体化学成分在表 1 中给出；粒径为 4~18 μm 的不规则块状精品 WC 粉末作为复合熔覆层的增强相；厚度为 0.8~1.2 nm 的片状 GO 作为复合材料的固体润滑相。复合熔覆层配料的微观形貌在图 1 中给出。

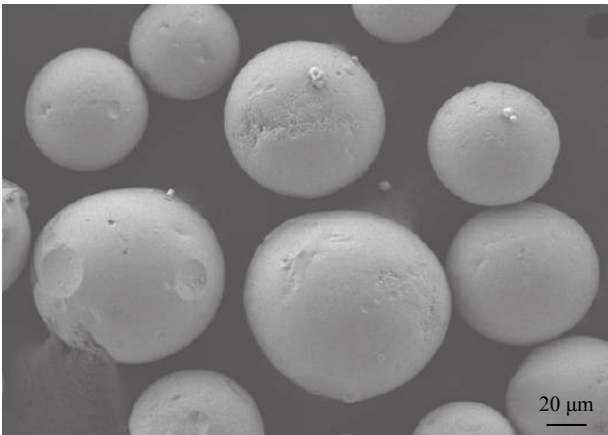
表 1 Ni 基合金粉末的化学成分
Table 1 Chemical composition of the Ni-based alloy powders

Element	C	B	Si	Cr	Fe	Ni
Mass fraction/wt%	0.7-1.1	3.0-4.0	3.5-5.0	15.0-17.0	≤5.0	Bal.

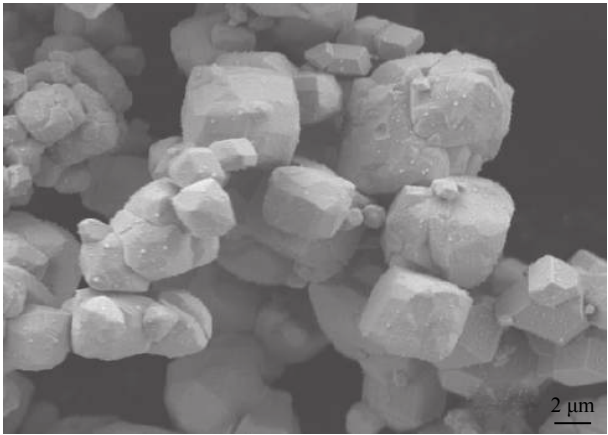
试样的制备：先用角磨机将基体 45 钢表面的氧化皮磨掉，然后用砂纸将其打磨至平整光亮，再用丙酮和无水乙醇清洗，最后用吹风机吹干备用；将 Ni 基合金粉末与 WC 粉末按质量比为 4：1 混合均匀，再将配好的 GO 溶液倒入混合粉末，GO 的质量分数为 0.4wt%，用玻璃棒搅拌混合均匀后放入电热恒温干燥箱，在 100℃ 下恒温干燥 120 min，干燥完成后用行星式球磨机低速球磨 10 min，防止颗粒严重变小，最后将球磨好的混合粉末和发气量较少的自制粘结剂 NJB 混合均匀成膏状后涂覆在基体 45 钢表面，厚度控制在 3~4 mm；将涂有预制层的试样置于无强光(如阳

光) 直射的条件下自然阴干 12 h，再在电热恒温干燥箱中烘干(100℃，2 h)，最后将其放入 ZT-18-22 型真空碳管炉烧结。真空碳管炉的真空度小于 6.67×10⁻² Pa，升温至实验设置温度并保温 15 min，然后随炉冷却到 100℃ 以下出炉空冷至室温，即可得到 Ni 基复合熔覆层。线切割纵向切取尺寸为 10 mm×10 mm 的试样，试样经过磨制、抛光和腐蚀后进行显微组织观察与成分分析。

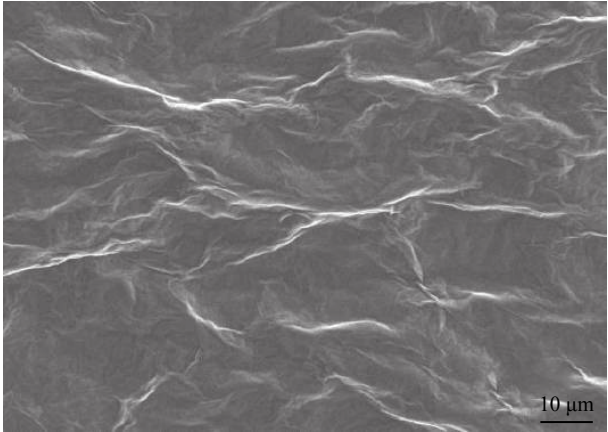
使用 Quanta450-FEG 型扫描电子显微镜(加速电压为 8 kV，工作距离为 18 mm) 观察熔覆层的微观组织形貌，使用 EDAX 能谱仪(EDS) 分析各组织元素及其含量，用 D/max-2400 型 X 射线衍射



(a) Ni-based alloy particles



(b) WC particles



(c) Graphene oxide

图 1 粉末的形貌

Fig. 1 Morphologies of powders

仪 (XRD) 分析熔覆层的物相组成, 测试采用 Cu 靶, 扫描速率为 2°/min, 扫描范围为 10°~90°。

2 结果与讨论

2.1 WC-GO/Ni 复合熔覆层的相组成

图 2 是 WC-GO/Ni 复合熔覆层的 XRD 图谱。

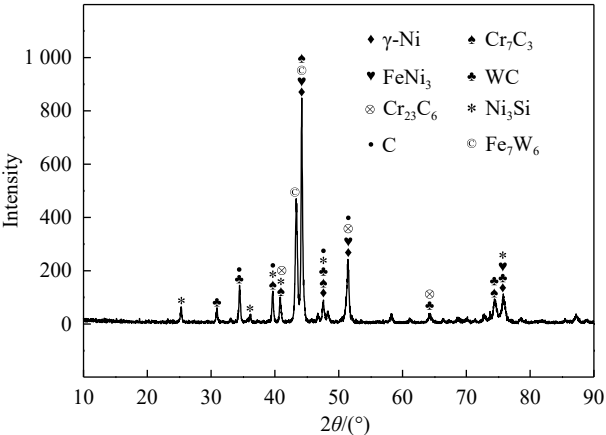


图 2 WC-氧化石墨烯 (GO)/Ni 复合熔覆层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of WC-graphene oxide(GO)/Ni composite coating

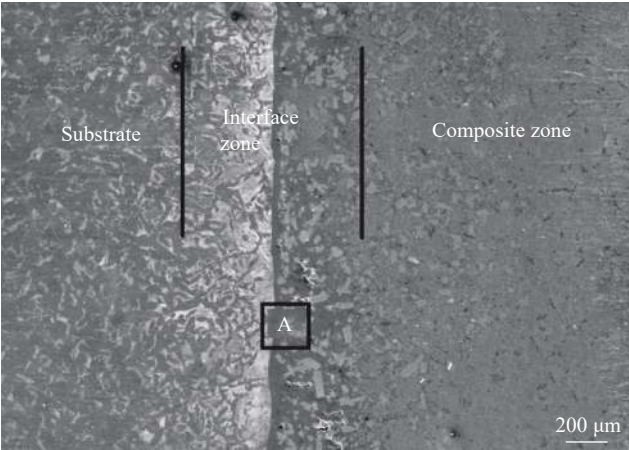
分析结果表明该熔覆层的主要组成相有 Cr₇C₃、Cr₂₃C₆、FeNi₃、WC、Ni₃Si、C、Fe₇W₆、γ-Ni 固溶体。其中 WC 相主要来自添加的增强相 WC 粉末, 添加的 WC 颗粒在熔覆过程中只有表层的少部分发生分解反应, 大部分还是保留了下来。合金粉末中的低熔点共晶元素 Si 在高温下扩散较快, 容易与多余的 Ni 元素形成弥散于共晶组织中的 Ni₃Si, Ni 元素和 Fe 元素由于原子半径相近而形成置换固溶体 FeNi₃。此外还有 Cr₇C₃ 和 Cr₂₃C₆ 相, 这两种相是在结晶过程中从晶界析出后分布在固溶体中的硬质相, 能有效提高熔覆层的硬度。C 为添加 GO 的主要成分, 而 FeNi₃ 和 Fe₇W₆ 为 Ni 基合金粉末在熔化、保温及凝固过程中形成的化合物, γ-Ni 固溶体的存在是由于熔覆层中 Cr、Fe 等原子置换 Ni 原子而形成, 同时 γ-Ni 固溶体还可以与 Fe、Si 等元素形成复杂的 Ni-Cr-Fe、Ni-Cr-Si 相^[17]。

2.2 WC-GO/Ni 复合熔覆层的微观形貌

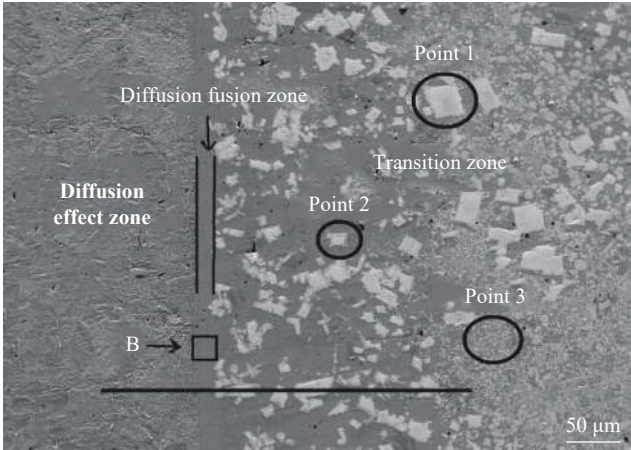
图 3 为真空熔覆温度为 1 060℃ 时 WC-GO/Ni 复合熔覆层的截面形貌。图 3(a) 为 WC-GO/Ni 复合熔覆层的整体微观形貌, 可以看出, 复合熔覆层与基体界面结合良好, 无任何夹杂、微裂纹等缺陷。WC-GO/Ni 复合熔覆层的横截面主要分为复合区 (Composite zone)、界面区 (Interface zone)、基体 (Substrate) 三大区域, 如图 3(a) 所示, 其中复合层区的厚度为 1.5 mm 左右, 晶粒比较细小。图 3(b) 是图 3(a) 中长方形区域 A 处的放大形貌。可以看到, 界面区又进一步细划分为过渡层区 (Transition zone)、扩散熔合区 (Diffusion fusion zone) 及扩散影响区 (Diffusion effect zone), 其中过渡层的厚度为 360 μm 左右, 在该区域分布有晶

粒尺寸粗大且呈多边形的相，扩散熔合区的厚度为 50 μm 左右，呈一条均匀的黑色带子，扩散影响区的厚度约为 400 μm ，呈灰白色。A 区域存在一条冶金熔合带(即扩散熔合区)，冶金熔合带右侧为过渡层区，冶金熔合带左侧为扩散影响区，冶金熔合带将基体和复合熔覆层紧密连接在一起，

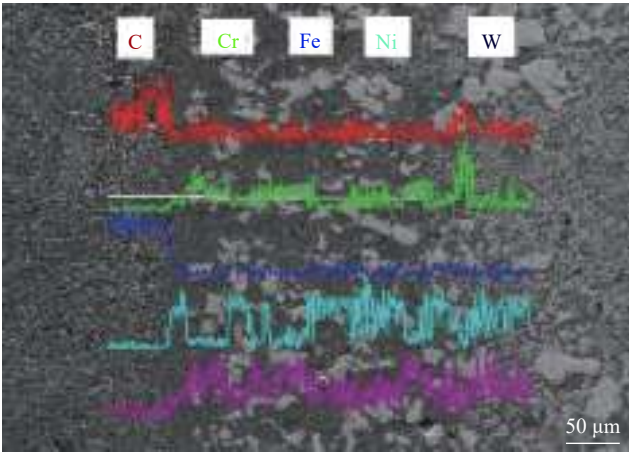
可以看出冶金熔合带组织致密，与基体结合良好，界面处没有显微裂纹及夹杂等缺陷。自过渡层区经扩散熔合区至扩散影响区做 EDS 线扫描，扫描方向和位置在图 3(b) 中横线处给出，图 3(c) 是线扫描结果。可以看出，从扩散影响区到扩散熔合区，C 元素含量先增加后急剧下降，Ni、Cr、W



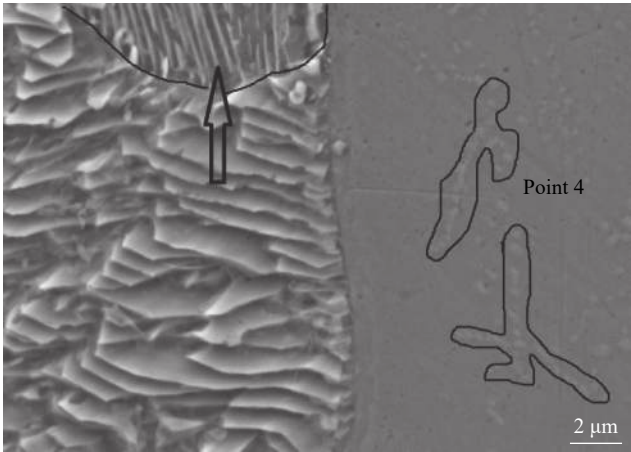
(a) Overall cross-sectional morphology



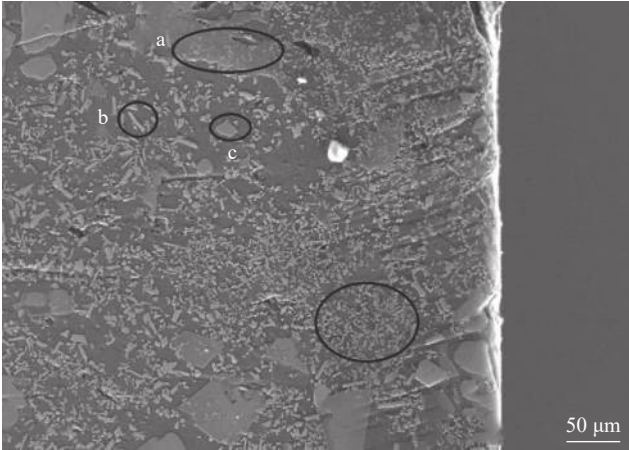
(b) Interface area morphology



(c) Element line scan



(d) B area magnified morphology



(e) Surface area morphology



(f) Ni

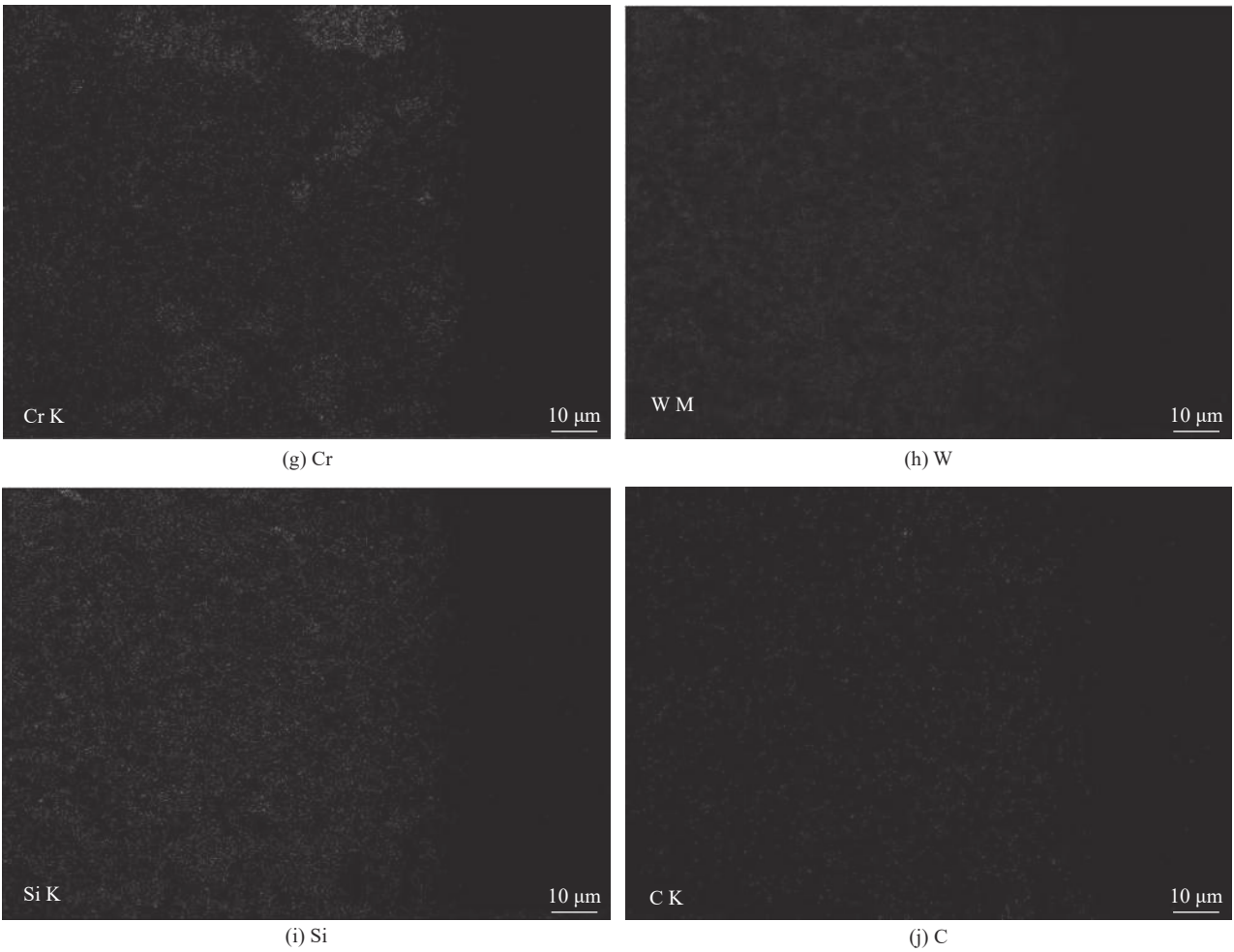


图3 熔覆温度 1060℃ 时 WC-GO/Ni 复合熔覆层的截面形貌

Fig. 3 Morphologies of WC-GO/Ni composite coating at cladding temperature of 1060℃

元素含量先保持平稳不变,在扩散熔合区和扩散影响区交界处大幅度上升,其中 Ni 元素变化幅度更大,Fe 元素含量急剧下降,并无其他杂质元素或杂质相的出现,其扩散过程都是沿着浓度降低的方向进行。在靠近扩散熔合区右侧的过渡层区域内可见一些粗大的白色颗粒和白色絮状物弥散分布在 Ni 基固溶体上,形成了一条明显的过渡带,经 EDS 分析结果显示,点 1 处的柱状四边形或六边形相主要为 C 元素和 Cr 元素,结合相关研究报道可知 Cr 的碳化物形态主要为四边形或六边形^[18],点 2 处的尺寸较小的相是在过渡层中分布的白亮色的块状物,和点 1 处相比其形状是多边形而且尺寸不足点 1 处相的十分之一,EDS 分析结果显示其所含元素为 W(26.32at%) 和 C(27.09at%),原子百分比接近 1 : 1,由此推断这种类型的相为 WC,经测量其尺寸为 3~10 μm,与图 1 中 WC 原始尺寸相当,进一步确定点 2 类型的相为 WC。同时在少量块状 WC 的周围出现了更小尺寸的团

絮状物,对点 3 进行 EDS 分析,结果显示其所含元素原子分数为 C(25.18at%)、W(12.24at%)、Ni (46.02at%)、Fe(9.13at%)、O(7.43at%),其中 C 元素和 W 元素的原子比接近 2 : 1,图 3(d) 是图 3(b) 中长方形区域 B 处的放大形貌。从图 3(d) 中圈出的区域可以看出冶金熔合区零星分布着少量的白色颗粒,经 EDS 分析点 4 可知其主要元素为 W 和 Fe,结合图 2 可判断白色小颗粒为 Fe₇W₆,在烧结过程中低熔点共晶组元 Si 快速扩散与 Ni 元素形成 Ni₃Si 相,少量的 Fe、B 元素与 Ni 元素形成的 Ni₃Fe、Ni₃B 相弥散分布于共晶组织中,在结晶过程中从晶界析出的 Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ 硬质相分布在 γ-Ni 固溶体中。图 3(d) 左侧区域是扩散影响区。可以看到分布有大量的片层状珠光体,图中箭头所指位置珠光体的片层分布方向及层之间的距离与下面的片层状不同,原因是扩散影响区与冶金熔合区毗邻,受到扩散元素的影响,从而使其结晶方向和结晶速度发生变化。图 3(e) 是图 3(a) 中

复合区的放大形貌。可以看出,复合区相的颗粒尺寸比较细小,图 3(e) 中 a 处是大片的浅灰色相,里面镶嵌有亮白色小颗粒, b 处是亮白色的长条状相, c 处是不规则多边形相, d 处是团絮状小颗粒,对图 3(e) 进行面扫描,图 3(f)~3(j) 给出了扫描结果,图 3(f) 显示 Ni 元素在大颗粒相处分布相对较少,其他区域基本分布均匀,图 3(g) 显示 Cr 元素主要分布在大颗粒相的位置,结合其形貌和图 2 可判断这些大颗粒相是 Cr 的碳化物 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 等,图 3(h) 为 W 元素分布的区域,这些位置正好是图 3(e) 中亮白色小颗粒分布的区域,结合其形状尺寸大小可知这些小颗粒是添加相 WC 及部分 WC 的分解相 W_2C ,图 3(i) 是 Si 元素的分布图,结合图 2 的 XRD 图谱可知 Si 元素在烧结过程中快速扩散与 Ni 元素形成低熔点共晶组元 Ni_3Si 相,图 3(j) 是 C 元素的分布图,结合图 2 的 XRD 图谱可知 C 元素的来源主要是加入的 GO,其分散性比较好,比较均匀地分散在熔覆层中。

2.3 WC-GO/Ni 复合熔覆层的形成过程

图 4 为真空熔覆温度为 900°C 左右时 WC-GO/Ni 复合熔覆层的微观形貌。图 4(a) 是熔覆层的整体截面形貌。可以看到,过渡层区与复合区呈现出明显不同的形貌,靠近过渡层区的熔覆层基本保留了原始的颗粒形貌, Ni 基合金颗粒和 WC 颗粒熔化不明显,而靠近复合区的熔覆层则是断断续续的片状熔合区域,颗粒之间已经形成熔合程度不同的烧结颈,局部颗粒间存在孔隙,此时的 Ni 基合金颗粒和 WC 颗粒的形状变化特别明显。图 4(b) 是图 4(a) 中过渡层区 C 区域处的放大形貌。可见有少量表面光滑的圆形颗粒(如图中箭头 a 所示)与图 1(a) 中的颗粒基本相同,说明这些圆形颗粒基本上是未熔的 Ni 颗粒,而表面粗糙颗粒则为刚要熔化的颗粒(如图中箭头 b 所示),图 4(c) 是将其进一步放大后的形貌。可以看到,两个球状颗粒间已经熔合形成烧结颈,使彼此连接在一起,表面粗糙不光滑且比较疏松,其中部分粗糙片区即将脱落或已经脱落,EDS 检测结果显示粗糙片状物主要是 Ni、Cr、C 元素组成,其中的 C 元素来源主要是加入的 GO。

图 4(d) 是图 4(a) 中复合区 D 区域的放大形貌。与图 4(b) 相比复合区的熔覆层较过渡层的熔覆层变得明显致密,表面光滑的球状颗粒在该区域很难发现,原因是表面光滑的球状颗粒在高温下熔融,金属原子之间进行碰撞和迁移,从宏观上看

颗粒形状发生了改变,颗粒间的间隙缩小或甚至紧紧挨在一起。图 4(e) 是在图 4(d) 上椭圆处选取的一个小颗粒,对该颗粒进行形貌组织研究,EDS 分析结果显示这个颗粒主要由 Ni 基固溶体及少量 W 和 Cr 的碳化物组成,表面分布着疏松的絮状物为 Ni 基固溶体,絮状物区存在局部裂纹或剥离。处于图中矩形区域 E 处的是表面絮状物剥落后的表面形貌。图 4(f) 是图 4(e) 絮状物掉落后的裸露出来的放大形貌。可以看出,裸露出来的面上布满了大小形状不一的“湿疹”状物质,EDS 分析结果显示这些“湿疹”状物质主要组成元素是 Ni 元素和 Cr 元素,对点 5 处透明片状物进行 EDS 分析,发现其 C 的质量分数为 68.9wt%,由此可知该透明片状物是前期预制层中加入的 GO。

图 5 为真空熔覆温度为 960°C 左右时 WC-GO/Ni 复合熔覆层的形貌。图 5(a) 是复合熔覆层过渡层区的显微形貌。可以看出,该温度条件下仍然有球状颗粒,但与前一阶段不同的是球状颗粒明显减少,由于在高温下金属颗粒熔化,颗粒间发生了不同程度的熔合,颗粒间熔合形成烧结颈,使相邻的颗粒相互熔合在一起,随着温度的升高和时间的延长颗粒间的烧结颈逐渐变大,这样颗粒间的有效熔合体积增大并且结合得更牢固,部分颗粒间未形成烧结颈或者形成的烧结颈很小,结果导致颗粒间的熔合不牢固,使其容易从熔覆层上剥落,原因是这部分颗粒周围 WC 颗粒较多,在高温下周围的 WC 由于没有达到其熔点而只有很少部分发生分解,大部分还是保留了下来,因此 WC 颗粒在一定程度上阻碍了这些合金颗粒之间的进一步熔合。图 5(b) 是图 5(a) 中矩形区域 F 处的放大形貌。与前一阶段(900°C)不同之处是该温度下有大量的针状物出现,说明金属颗粒熔化后又在其表面生成了新相,这些针状物粗细不一,粗的针状物直径达到了 $2\sim 3\ \mu\text{m}$,细的针状物直径 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右,EDS 分析结果显示这些针状物是 C 元素和 Cr 元素形成的化合物,由图 2 复合熔覆层的 XRD 图谱可知这些针状物是 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 等化合物。图 5(c) 是图 5(a) 中矩形区域 G 处的放大形貌,该区域主要是未完全熔化的球状颗粒表面形貌。可以看出,球状颗粒表面同样包裹着针状物,EDS 分析结果同样显示这些针状物是 C 元素和 Cr 元素形成的化合物 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 ,与图 5(b) 不同的是这些针状物之间排列比较密集,并且粗细也相对均匀,对点 6 进行 EDS 分析,检测结果

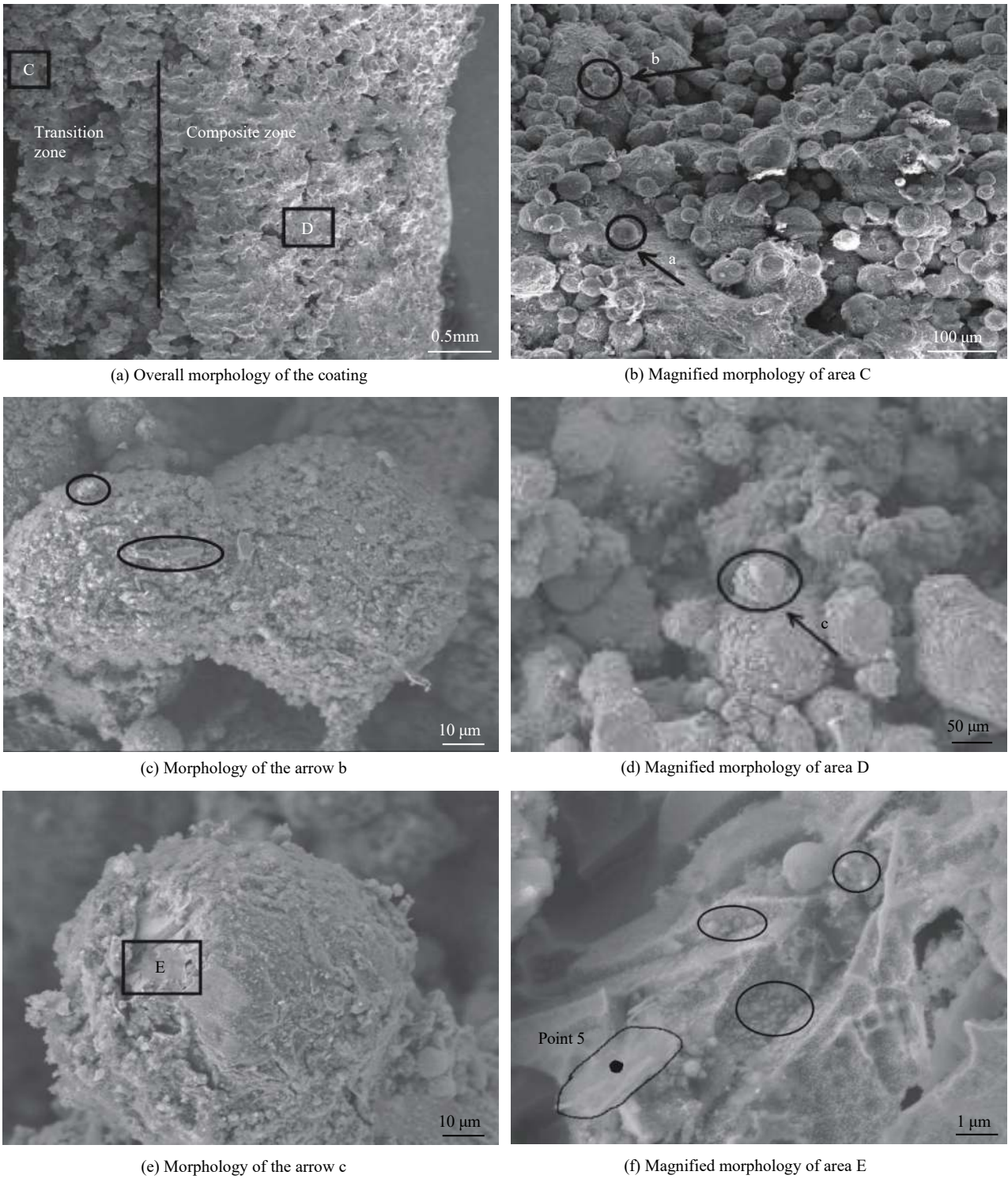


图4 熔覆温度 900℃ 时 WC-GO/Ni 复合熔覆层的形貌

Fig.4 Morphologies of WC-GO/Ni composite coating at a cladding temperature of 900℃

显示 C 的质量分数高达 65.3wt%，根据其形态可知该处片状物是实验中加入的 GO 分散在了球状颗粒表面。

图 5(d) 是复合熔覆层复合区的截面形貌。可

以看出，复合区的球状颗粒不复存在，只是在部分区域 (如图中矩形区域 H) 还隐约能看到球状颗粒的痕迹，图中箭头所指位置是熔覆层在凝固过程中形成的小熔池，熔覆层内部在高温下产生的

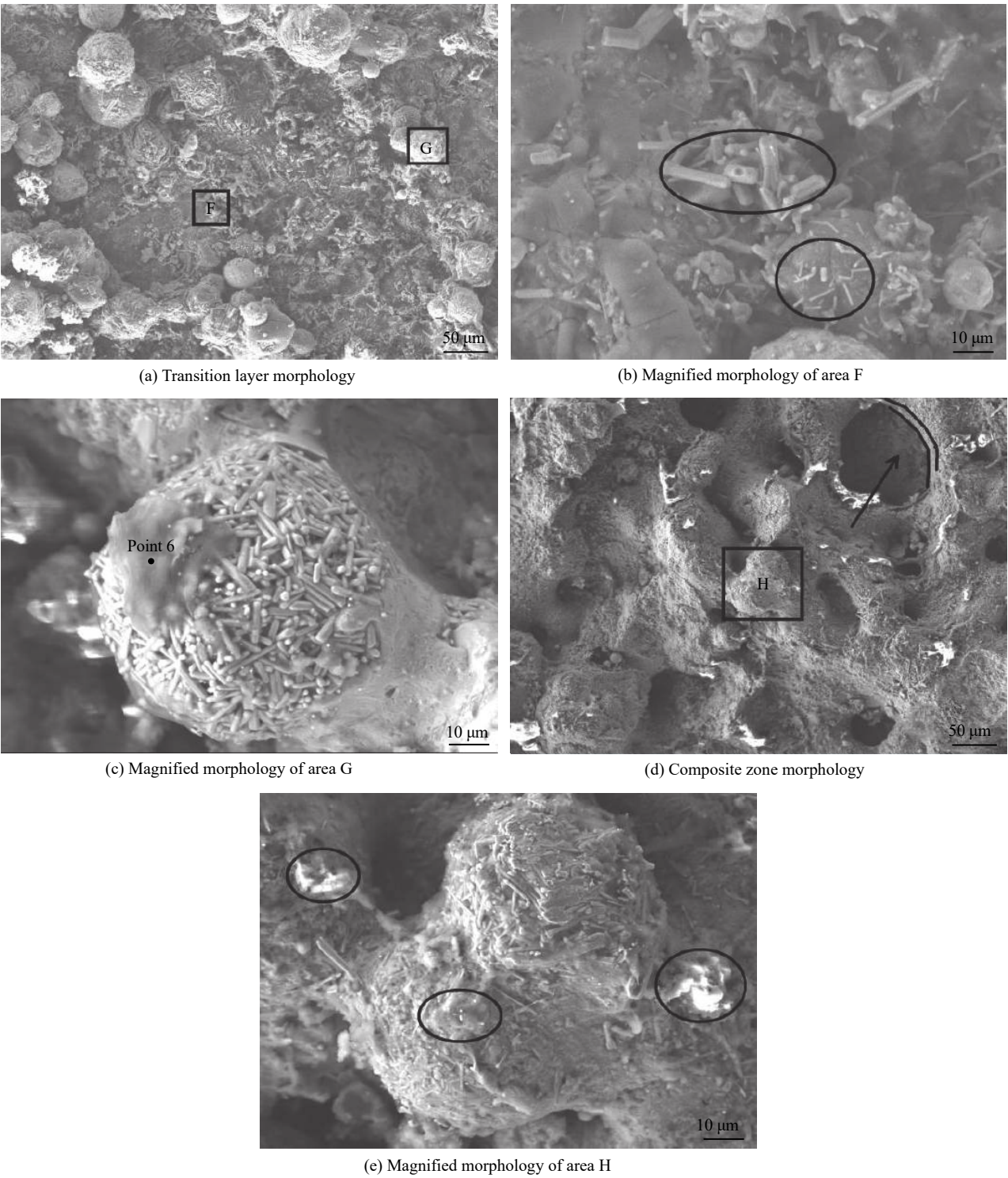


图 5 熔覆温度为 960℃ 时 WC-GO/Ni 复合熔覆层的形貌

Fig. 5 Morphologies of WC-GO/Ni composite coating at cladding temperature of 960 °C

气体进入熔池无法排出，气体在熔池中占据了一定的体积，最后就形成图示的空穴，在熔覆层冷却时气体分子动能减小，气体分子之间的距离也随之减小，气体在熔池中占据的体积也相应收缩，在熔池内腔表面张力的作用下形成图中所示的一

薄层光滑的凝固层。图 5(e) 是图 5(d) 中矩形区域 H 处的放大形貌。在近似球形的颗粒上面长满了针状物，这些针状物同图 5(c) 中针状物一样分布比较均匀，不同的是这些针状物直径相对较小，并且在这些针状物的上面覆盖了絮状物，经 EDS

检测这些针状物是由 C 元素和 Cr 元素组成的化合物, 由此推断该化合物是 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 等, 周围的絮状物由 C 元素和 W 元素组成, 其中 C 元素和 W 元素的原子比接近 2 : 1, 结合 XRD 图谱可推断絮状物是 W_2C , 由于在持续高温的条件下块状 WC 颗粒表层部分分解生成了 W_2C , 生成的 W_2C 团聚在一起待熔覆层冷却后便得到絮状物的形貌。

2.4 WC-GO/Ni 复合熔覆层的形成机制

真空熔覆 Ni 基复合熔覆层时, 粉末的烧结过程大致可分为五个界限不明显的阶段: I 未烧结阶段、II 黏结变形阶段、III 烧结颈形成长大阶段、IV 封闭孔隙球化阶段、V 熔覆层致密化阶段, 图 6 为粉末颗粒烧结过程模型。根据烧结理论^[18], 在烧结的初期 (I、II) 颗粒间的原始接触点或接触面转变成晶粒结合, 即通过形核长大等原子迁移过程开始形成烧结颈, 颗粒内的晶粒不发生改变, 颗粒外形也基本没有变化; 在烧结的中期 (II、III) 原子向颗粒黏结面的大量迁移使烧结颈扩大, 颗粒间距离缩小, 形成连续的孔隙网, 同时由于晶粒的长大, 晶界越过孔隙移动; 在烧结的后期 (IV、V) 多数孔隙被完全分离, 封闭孔隙数量大大增加, 孔隙形状趋于球化且不断缩小。随着熔覆温度逐渐升高到 900℃ 左右时, 在熔覆层的复合区 (图 4(a) 右) 呈现出断断续续的熔合形貌, Ni 基合金颗粒之间已经形成熔合程度不同的烧结颈, 局部颗粒间存在孔隙, 此区域的 Ni 基合金颗粒和碳化钨颗粒的形状变化特别明显, 符合 II、III 阶段的特征, 而过渡层区 (图 4(a) 左) 的熔覆层基本保留了原来的机械啮合颗粒形貌, Ni 基合金颗粒和 WC 颗粒熔化不明显, 符合 I、II 阶段的特征, 因此此时还没有出现扩散熔合区和扩散影响区; 相比之下温度升高到 960℃ 左右时, 熔覆层的复合区 (图 5(d)) 变得明显致密, 原来的球状颗粒在高温下熔融, 金属原子之间进行碰撞和迁移, 从宏观上看颗粒形状发生了变化, 颗粒间的间隙缩小甚至紧挨在一起, 使熔覆层整体体积稍有收缩, 符合 III、IV 阶段的特征, 温度在 960℃ 左右时的过渡层区 (图 5(a)) 仍然有球状 Ni 基合金颗粒, 但与温度在 900℃ 左右时期不同的是球状的 Ni 基合金颗粒明显减少, Ni 基合金颗粒间相互变形熔合形成烧结颈, 符合 II、III 阶段的特征, 随着温度的升高和时间的延长颗粒间的烧结颈逐渐长大,

这样颗粒间的有效熔合体积增大并且结合得越牢固, 部分颗粒间未形成烧结颈或者形成的烧结颈很小, 因此 Ni 基合金颗粒容易从熔覆层上剥落, 由于这部分颗粒周围 WC 颗粒较多, 即使在较高温度下表层的 WC 依然只有很少部分的分解, 大部分依旧保留了下来, 因此 WC 颗粒较多区域的 Ni 基合金颗粒之间的熔合会受到或多或少的影 响, 此温度条件下扩散熔合区和扩散影响区还是不太明显; 当熔覆温度在 1 060℃ 左右时复合区 (图 3(d)) 和界面区 (图 3(e)) 的熔覆层已经非常致密, WC 与新生成的相之间形成了良好的冶金熔合, 此时熔覆层出现了扩散熔合区和扩散影响区, 扩散熔合区和基体紧密熔合在一起, 因此真空熔覆时复合区金属颗粒的熔化先于界面区金属颗粒的熔化, 出现上述现象的原因是在真空熔覆时处于复合区的金属原子上方与稀薄空气接触, 受到极少数气体分子的作用, 复合区的金属原子下方受内部金属原子的吸引, 由于气相分子密度远远小于液相分子的密度, 因此气相分子对复合区金属原子的吸引力远远小于液相内部金属原子对它的吸引力。因此, 复合区金属原子受到一个垂直于熔覆层表面指向熔覆层内部的引力, 这种受力不均匀引起复合区原子的势能高于内部原子的势能, 还有在真空熔覆时由于重力的原因使复合区的金属原子有向下运动的趋势, 因此复合区金属颗粒的熔化先于界面区的金属颗粒, 凝固时复合区的金属优先倾向于凝固收缩达到减小其表面积而产生表面张力, 抑制了晶体的生长, 从而熔覆层在复合区的相颗粒尺寸比较细小。

从热力学的角度来说烧结颈的形成是随着温

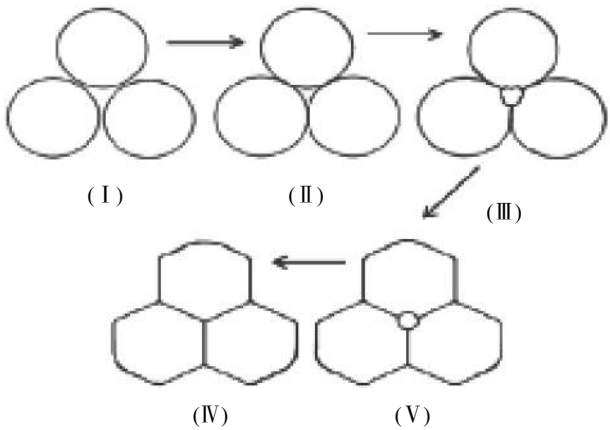


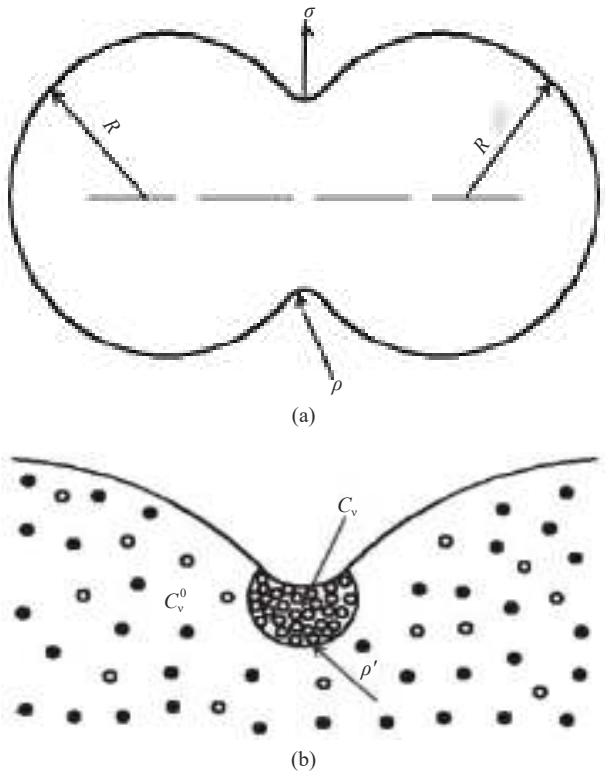
图 6 粉末烧结过程模型

Fig. 6 Powder sintering process model

度的升高，球状颗粒表面的金属原子运动越来越剧烈，有的金属原子在自己的平衡位置作往复振动，金属原子间的吸引力大于金属原子运动的动能，它们相互约束使彼此不能远离，而当温度继续升高时，球状颗粒表面的金属原子获得的动能增加，此时金属原子间的吸引力再也无法维持它们之间的位置平衡，金属原子离开平衡位置开始做无规则的运动，球状颗粒表面金属原子的混乱度增加。相邻球状颗粒表面的金属原子在剧烈运动时发生相互碰撞，由于加热获得高动能的原子在碰撞过程中能量损失，动能减小，不能远距离运动，从而又在小范围内做无规则振动，从宏观上看形成图 4(c) 所示的形貌；从动力学的角度来说烧结的原动力是烧结过程中孔隙表面自由能的降低，烧结动力是表面张力造成的一种机械力，其垂直作用于烧结颈曲面上，使烧结颈向外扩大，图 7(a) 给出了库钦斯基的简化烧结颈模型^[19]，作用于烧结颈的应力如下：

$$\sigma = -\frac{\gamma}{\rho}$$

(1)



R—Particle radius; *σ*—Sintering stress; *ρ*—Curvature radius of sintering neck; *ρ'*—Circle with radius *ρ*; *C_v⁰*—Vacancy concentration in sintered pellets; *C_v*—Vacancy concentration in a circle with radius *ρ*

图 7 烧结颈形成过程模型

Fig. 7 Sintered neck formation process model

其中： σ 为烧结应力； γ 为表面张力； ρ 为烧结颈的曲率半径；负号表示作用于曲颈面上的应力是张力，方向朝外，其作用效果使烧结颈扩大。作用于烧结颈曲面上的张应力改变了烧结小球内的空位浓度分布，使烧结颈表面以下在半径为 ρ' 的圆内具有过剩的空位浓度 (ΔC_v)，当发生空位扩散时，过剩空位浓度梯度将引起烧结颈表面以下微小区域内的空位向球体内扩散，从而造成原子向相反方向迁移，使颈部长大，图 7(b) 为示意图。图 4(e) 中金属颗粒表面分布着的絮状物区存在局部开裂或剥落，原因是金属颗粒在熔点附近时颗粒表层原子间距接近于固体原子间距，熵变及焓变均不大，系统混乱度只是稍大于固体，其内部原子结合键只有部分破坏，熔融液态金属中处于热运动的原子能量有高有低，大量不停振动着的原子团簇不断分化组合，由于能量起伏使一部分金属原子从某个团簇中分化出去，同时又有另一些原子组合到该团簇中，就这样此起彼伏不断发生着涨落过程，似乎团簇本身在“游动”一样，原子团簇的尺寸及内部原子数量都随时间和空间发生着改变，到最后温度降低时由于原子团簇分布不均匀而产生应力，使颗粒表面出现裂纹和分布不均匀的絮状物。

随着温度的升高 Ni 基合金颗粒表层长出了大量的针状物，说明金属颗粒熔化后又在其表面生成了新相，结合前面分析可知这些新相是 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 等化合物，复合区与界面区不同的是复合区的针状物之间排列比较密集，并且粗细也相对均匀，原因是球状颗粒表面原子受内部的作用力较大，而朝着外部的方向受力较小，这种受力不均匀引起表面原子的势能高于内部原子的势能，因此，球状颗粒倾向于减小其表面积而产生表面张力，从而使表面的针状物 C、Cr 化合物快速生长，并且紧紧包裹在球状颗粒表面，图 4(f) 中出现了“湿疹”状物质，出现这种现象的原因是同种元素及不同元素之间的原子结合力存在差别，结合力较强的原子容易聚集在一起，把别的原子排挤到别处，表现为游动原子团簇之间存在着成分差异，而且这种局域成分的不均匀性随原子热运动在不时发生着变化；GO 是氧化还原法制备石墨烯的重要中间产物，由于其本身所具有的特殊化学结构，GO 也被看作一种新型二维柔性材料，二维结构的 GO 具有较高的比表面积及表面活性等优异的性能，GO 含有大量的含氧官能团，

使其片层之间能够摆脱强大的 π - π 范德华吸引力而彼此分开^[20], GO 都相对比较均匀地分散在熔覆层中。随着 Ni 基合金的不断熔化及针状物 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 等的不断长大,熔融的 Ni 基合金熔液与基体之间也发生扩散,由于存在较高的浓度差,熔覆层中的 Ni、W 和 Cr 元素在扩散驱动力的作用下向基体方向扩散,同时基体中的 Fe 和 C 元素向熔覆层方向扩散,从热力学的角度来看,在等温等压条件下不管组元原子浓度梯度如何,组元原子总是从化学位高的地方自发地迁移到化学位低的地方,从而达到降低系统自由能的目的,达到动态平衡的条件是在系统中只有当每一种组元的化学位各点都相等时,宏观上不再看到物质的转移,而图 3(c) 显示在界面上各元素扩散没有达到平衡,由于扩散原子在晶体中每跃迁一次最多也只能移动 0.3~0.5 nm 的距离^[21],要扩散 1 mm 的距离,必须跃迁亿万次才能实现,而且原子跃迁的过程是随机的,只有经过相当长的时间才能达到平衡状态,真空熔覆冷却过程是随炉冷却,并且保温时间也不长,还有通过扩散使固溶体的溶质组元浓度超过了固溶度极限而形成了新的相 FeNi_3 、 Fe_7W_6 ,由此可见,在此区域因元素扩散而形成了良好的冶金熔合,即为扩散熔合区, FeNi_3 、 Fe_7W_6 分散在扩散熔合区。由于扩散熔合区扩散元素含量变化较大,因此在扩散熔合区靠近基体一侧形成了扩散影响区,主要由珠光体组成,而在扩散熔合区与复合区之间形成了过渡层区,因此在扩散熔合区靠近过渡层的一侧主要为 Ni 基固溶体,靠近基体一侧主要为 Fe 基固溶体,过渡层中的 B 和 Si 在 γ -Ni 固溶体中溶解度很小,这些元素趋向于晶界和枝晶间, Si 元素快速扩散与 Ni 元素结合形成 Ni_3Si 弥散在共晶组织中, B 元素主要存在于晶界;由于 C 元素和 Cr 元素的亲和力较大,容易形成 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 ,可阻止 C 元素和 Cr 元素的扩散^[22],因此,熔合区的 C、Cr 等元素非常少,基本上没有硬质相。由于熔覆层中加入了高熔点 ($2\,776^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$) 的硬质相 WC,熔覆时温度虽未达到 WC 的熔点,但在持续高温的条件下使块状 WC 颗粒表层局部区域分解生成了 W_2C 和 C,即 $2\text{WC}=\text{W}_2\text{C}+\text{C}$,或是与合金中的成分发生互相扩散和化学反应,使 WC 颗粒从边缘开始形成向外辐射的絮状组织,此外在熔覆层冷却时 WC 也会以外延生长的方式析出,从而在其边缘部分形成絮状组织^[23-25],因此 WC 颗粒只有边

角容易获得能量处发生了分解,同时 Ni 基合金颗粒熔融状态的熔体在 WC 颗粒表面可形成接近铺展的润湿,另一方面边角区域的 WC 由于活性较高可发生分解或与 Ni 基合金中的 Ni 基固溶体及合金元素形成复相碳化物,例如 M_7C_3 ($\text{M}=\text{W}$ 、 Cr) 为复杂六方点阵结构, M_{23}C_6 ($\text{M}=\text{W}$ 、 Cr 、 Ni) 为复杂立方点阵结构,当温度达到熔点后保温冷却最终形成组织致密、与基体结合良好的 WC-GO/Ni 复合熔覆层。

3 结论

(1) 采用真空熔覆技术在 45 钢表面获得了 WC-氧化石墨烯 (GO)/Ni 复合熔覆层,熔覆层组织致密,与基体结合良好,界面处无裂纹夹杂等缺陷,熔覆层厚度达到 1.0~1.5 mm。

(2) 整个熔覆层从表面至基体由复合区、过渡层区、扩散熔合区和扩散影响区组成,主要组成相有 Cr_7C_3 、 FeNi_3 、WC、 Cr_{23}C_6 、 Ni_3Si 、C、 Fe_7W_6 、 γ -Ni 固溶体等,界面处发生了反应扩散, FeNi_3 、 Fe_7W_6 分散在冶金熔合带,扩散影响区主要组织为珠光体,熔覆层与基体形成了良好的冶金熔合。

(3) 复合区的物相尺寸小于界面区的物相尺寸,复合熔覆层在同一温度条件下都是复合区的金属颗粒熔化先于界面区,随着温度的升高熔覆层组织越来越致密,凝固时熔化不完全的金属颗粒上先长出团簇物 (Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6),这些团簇物在过冷条件下继续长大变成针状物,最后被 Ni 基固溶体和 WC 紧紧包裹在一起形成了复合熔覆层。

参考文献:

[1] 王智慧,杨爱弟,贺定勇,等.真空熔覆镍基合金涂层中碳化钨颗粒转变行为[J].稀有金属材料与工程,2008,37(10):1869-1871.
WANG Z H, YANG A D, HE D Y, et al. Transformation behavior of tungsten carbide particles in vacuum cladding nickel-based alloy coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(10): 1869-1871(in Chinese).
[2] ESO O, FANG Z, GRIFFO A. Liquid phase sintering of functionally graded WC-Co composites[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2005, 23(2): 233-241.
[3] ESO O, FANG Z, GRIFFO A. Kinetics of cobalt gradient formation during the liquid phase sintering of functionally graded WC-Co[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2008, 25(4): 286-292.
[4] 杨贵荣,高大文,宋文明,等.45钢表面Ni/WC复合熔覆层的形

- 成机制[J]. *材料研究学报*, 2019, 33(2): 87-94.
- YANG G R, GAO D W, SONG W M, et al. Formation mechanism of Ni/WC composite cladding layer on 45 steel surface[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2019, 33(2): 87-94(in Chinese).
- [5] YANG G R, HUANG C P, SONG W M, et al. Microstructure characteristics of Ni/WC composite cladding coatings[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2016, 23(2): 184-192.
- [6] BANSAL A, ZAFAR S, SHARMA A K. Microstructure and abrasive wear performance of Ni-WC composite microwave clad[J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2015, 24(10): 1-9.
- [7] PAATSCH W. Energy turnaround-A challenge for surface technology[J]. *Transactions of the IMF*, 2016, 94(5): 228-230.
- [8] 刘喜明. Ni基合金+WC激光熔覆层再加热时的显微组织变化特性[J]. *应用激光*, 2006, 26(6): 381-384.
- LIU X M. Microstructure changes of Ni-based alloy+WC laser cladding layer during reheating[J]. *Applied Laser*, 2006, 26(6): 381-384(in Chinese).
- [9] GAO Y, LUOB H, HE K J, et al. Mechanical properties and microstructure of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides prepared by vacuum sintering[J]. *Vacuum*, 2017, 143: 271-282.
- [10] GAO Y, LUOB H, HE K J, et al. Effect of Fe/Ni ratio on the microstructure and properties of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(2): 2030-2041.
- [11] ELKHOSHKHANY N, HAFNWAY A, KHALED A. Electrodeposition and corrosion behavior of nano-structured Ni-WC and Ni-Co-WC composite coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 1505-1514.
- [12] WANG J Y, PENG C, TANG J, et al. Friction and wear characteristics of hot-pressed sintered NiCr-WC-Al₂O₃ composites with a certain amount of graphene at different temperatures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 737: 515-529.
- [13] SIMUNOVIC K, SARIC T, SIMUNOVIC G. Different approaches to the investigation and testing of the Ni-based self-fluxing alloy coatings a review. Part 1. General facts, wear and corrosion investigations[J]. *Tribology Transactions*, 2014, 57(6): 955-979.
- [14] PARK Y S, BAE D H. Assessment of the crack growth characteristics at the low fatigue limit of a multi-pass welded Ni-based alloy 617[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2014, 28(4): 1251-1256.
- [15] GUO C, CHEN J M, ZHOU J C, et al. Effects of WC-Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(8-9): 2064-2071.
- [16] GUO C, ZHOU J S, CHEN J M, et al. High temperature wear resistance of laser cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni composite coatings[J]. *Wear*, 2011, 270(7): 492-498.
- [17] 叶宏, 喻文新, 雷丽萍, 等. H13钢表面激光熔覆Ni基涂层的组织与耐磨性能[J]. *特种铸造及有色合金*, 2016, 36(7): 690-693.
- YE H, YU W X, LEI L P, et al. Microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based coating on H13 steel surface[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2016, 36(7): 690-693(in Chinese).
- [18] MAHMOUDI B, TURY B, HAGER C H, et al. Effects of black oxide and a WC-C coating on the micropitting of SAE 52100 bearing steel[J]. *Tribology Letters*, 2015, 58(2): 20-26.
- [19] 王盘鑫. 粉末冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- WANG P X. Powder metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005(in Chinese).
- [20] 杨柳, 苗媛媛, 刘镇波. 氧化石墨烯复合材料及其性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2018, 27(6): 42-47.
- YANG L, MIAO Y Y, LIU Z B. Study on graphene oxide composites and their properties[J]. *China Adhesives*, 2018, 27(6): 42-47(in Chinese).
- [21] 崔忠圻, 覃耀春. 金属学与热处理[M]. 第2版. 北京: 机械工业出版社, 2007.
- CUI Z Q, TAN Y C. Metallography and heat treatment[M]. 2nd Ed. Beijing: China Machine Press, 2007(in Chinese).
- [22] 潘金生, 全健民, 田民波. 材料科学基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- PAN J S, TONG J M, TIAN M B. Material science foundation[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011(in Chinese).
- [23] 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): 12-19.
- YUAN Y L, LIZ G. Dissolving and precipitating characteristics of WC and carbides in the Ni60A+WC graded coating[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2013(11): 12-19(in Chinese).
- [24] 王智慧, 杨爱弟, 张田, 等. 真空熔覆WC颗粒增强复合涂层中WC溶解行为的研究[J]. *材料工程*, 2008(9): 59-62, 66.
- WANG Z H, YANG A D, ZHANG T, et al. Dissolution behavior of WC in WC reinforced composite coatings[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2008(9): 59-62, 66(in Chinese).
- [25] ZHANG Z, LIU H X, ZHANG X W, et al. Dissolution behavior of WC reinforced particles on carbon steel surface during laser cladding process[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 430-432: 137-141.