

引用格式:刘家颖,赵志伟,高子梅,等.超细/纳米 WC-Co 硬质合金的烧结方式和晶粒抑制剂研究进展[J].材料工程,2025,53(2):71-83.

LIU Jiaying, ZHAO Zhiwei, GAO Zimei, et al. Research progress in sintering methods and grain inhibition of ultrafine/nano WC-Co cemented carbide[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(2):71-83.

超细/纳米 WC-Co 硬质合金的烧结方式和晶粒抑制剂研究进展

Research progress in sintering methods and grain inhibition of ultrafine/nano WC-Co cemented carbide

刘家颖,赵志伟*,高子梅,江 浩

(河南工业大学 材料科学与工程学院,郑州 450001)

LIU Jiaying, ZHAO Zhiwei*, GAO Zimei, JIANG Hao

(School of Material Science and Engineering, Henan

University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

摘要:WC-Co 硬质合金具有较高硬度、强度、耐磨性等性能而广泛应用于各种工业领域。相比于常规硬质合金,超细/纳米硬质合金的综合性能大大提升。制备超细/纳米硬质合金的关键在于抑制 WC 晶粒在烧结过程中的长大。本文从制备硬质合金的烧结方式和晶粒抑制剂两个方面探讨了抑制 WC 晶粒生长的关键因素及研究现状;介绍了常规烧结方式与快速烧结方式的优缺点;比较了不同烧结方式所制备硬质合金的晶粒尺寸与性能;介绍了其他增韧填料的抑制和增强作用、晶粒抑制剂的作用机理和复合晶粒抑制剂的优势。最后对制备超细/纳米硬质合金的快速烧结方式以及复合晶粒抑制剂提出了展望。快速烧结方式可以和计算机模拟相结合,促进快速烧结方式的广泛应用;复合晶粒抑制剂的种类、添加方式等需要进一步探索。

关键词:超细/纳米硬质合金;烧结方式;晶粒抑制剂;晶粒生长

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000280

中图分类号: TG125.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)02-0071-13

Abstract: WC-Co cemented carbides are widely used in various industrial fields because of their high hardness, strength, wear resistance, and other properties. Compared with conventional cemented carbides, the comprehensive properties of ultrafine/nano cemented carbides are greatly improved. The key to preparing ultrafine/nano-cemented carbides is inhibiting the growth of WC grains in the sintering process. In this study, the key factors inhibiting WC grain growth and the research status worldwide are discussed from two aspects of sintering methods and grain growth inhibitors for preparing cemented carbides. The advantages and disadvantages of the conventional sintering method and rapid sintering method are introduced, and the grain size and properties of cemented carbide prepared by different sintering methods are compared. The inhibition and reinforcement of other toughening fillers, the mechanism of grain inhibitors, and the advantages of composite grain inhibitors are introduced. Finally, the rapid sintering method and the composite grain inhibitors for preparing ultrafine/nano cemented carbides are proposed. The rapid sintering method can be combined with computer simulation to promote its wide application, and the types and adding methods of composite grain inhibitors require further exploration.

Key words: ultrafine/nano cemented carbide; sintering method; grain growth inhibitor; grain growth

硬质合金因具有优异的硬度和耐磨性、较高的切削效率以及耐高温等性能被广泛地应用在机械加工、石油钻井、采矿等领域^[1-2]。随着高精密制造业和信息技术的发展,人们对硬质合金的要求越来越高,常规

硬质合金已经越来越难以满足现代工业的加工要求^[3]。如何使 WC-Co 硬质合金的性能满足快速发展的现代工业的需求,是当今世界范围内科学家研究的热点。

晶粒尺寸是影响硬质合金硬度、强度等性能的重要因素之一。根据 WC 晶粒尺寸大小,将硬质合金分为中晶硬质合金($1.4\sim 3.4\ \mu\text{m}$)、细晶硬质合金($1.0\sim 1.3\ \mu\text{m}$)、超细硬质合金($0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$)及纳米硬质合金($<0.2\ \mu\text{m}$)等。对于常规微米级硬质合金,随着 WC 晶粒尺寸减小,硬质合金的硬度提升但是断裂韧性降低,硬度和韧性不能兼顾,限制了硬质合金的应用。研究表明,当晶粒尺寸降低到超细甚至纳米级时,合金中晶粒间的平均自由程(晶粒与晶粒之间的距离)会大幅减小,合金表现出高强度、高硬度以及较好的韧性^[4-5]。超细/纳米硬质合金具有更好的加工性能,提升了其应用范围,满足了更高的工业要求,因此制备具有良好综合性能的超细乃至纳米级晶粒的硬质合金成为目前研究的热点^[6]。

目前,国内外研究者主要通过改善烧结工艺流程、采用先进的烧结技术以及添加适量的晶粒抑制剂等方式减小 WC 晶粒尺寸,制备综合性能优良的超细硬质合金,如图 1 所示^[7-11]。烧结是制备硬质合金过程非常关键的一步。传统烧结方式加热周期长,烧结温度高,且制备过程中通常采用的原料粉体粒度较细,其表面能较大,反应活性大,在烧结过程中极易出现粉体的团聚和晶粒的异常长大^[5],对合金的性能造成影响。因此采用传统烧结方式制备超细硬质合金仍存在较多的困难。

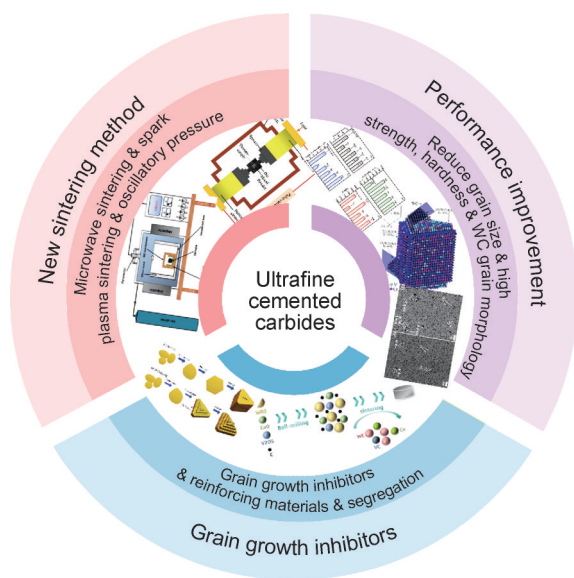


图1 制备 WC 超细硬质合金的烧结方式和晶粒抑制剂^[7-11]

Fig. 1 Sintering method and grain inhibitors for preparation of WC ultrafine cemented carbides^[7-11]

为了解决这一问题,研究人员研发了许多新型快速烧结技术和方法,快速烧结技术^[12]能够加快粒子扩散速度、降低烧结温度、缩短烧结时间,从而有效抑制

WC 晶粒的长大。目前采用较多的快速烧结方法有:放电等离子烧结、微波烧结、高频热感应烧结等。但新型烧结技术还没有得到广泛应用,需要深入探索烧结工艺流程以及烧结参数对合金的微观形貌、晶粒尺寸、性能的影响。国内外也有不少研究者在硬质合金制备过程中加入少量晶粒抑制剂(通常不超过 2.0%,质量分数,下同),抑制 WC 晶粒的长大,优化合金的微观结构,从而提升合金的性能。目前常用的晶粒抑制剂有过渡族碳化物、稀土元素等。晶粒抑制剂的种类、添加量、添加方式对合金的微观结构、晶粒尺寸以及性能的影响较大,因此需要深入探究晶粒抑制剂的作用机理以及添加量等因素对合金的影响。

综上所述,解决韧性与硬度矛盾、提高致密度、提升硬质合金综合性能最有效的方法是细化晶粒尺寸,制备超细甚至纳米级 WC 硬质合金。本文主要从硬质合金制备过程中的烧结方式、晶粒抑制剂两方面综述国内外的研究现状。

1 烧结方式

超细硬质合金制备的难点是在烧结过程中极易出现晶粒的粗化^[13]。在超细硬质合金的烧结过程中,采用的粉体较细,反应活性及烧结驱动力较大,晶粒长大是不可避免的^[14]。烧结是制备硬质合金非常重要的环节,不同的烧结方式对硬质合金的微观结构、晶粒尺寸及性能影响较大。因此,想要制备超细、纳米级别的硬质合金,首要的就是选择合理的烧结方式和工艺。常规的烧结方式主要包括真空烧结、热压烧结和热等静压烧结。

在真空烧结(vacuum sintering)条件下,气体会在坯体尚未完全致密化前从气孔中逸出,能够大幅降低气孔率。何伟锋等^[15]研究者采用真空烧结制备了 WC-Co 硬质合金,在烧结温度 $1450\ ^\circ\text{C}$ 、保温时间 1 h 的条件下制备出了性能优异的硬质合金,密度为 $16.98\ \text{g}/\text{cm}^3$,硬度为 2150HV_{30} ,抗弯强度为 $2860\ \text{MPa}$ 。但真空烧结的工艺流程复杂,生产成本较高。热压烧结(hot-pressing sintering)是指在限定形状的石墨模具中对松散的粉末或粉末压坯施加单轴压力的同时进行加热的一种烧结方式。热压烧结容易获得接近理论密度、气孔率较低样品。Lin 等^[16]采用核壳结构前驱体制备 WC-Co 复合粉末,结果表明,通过热压烧结(烧结温度 $1270\ ^\circ\text{C}$ 、烧结压力 $150\ \text{MPa}$ 、保温时间 30 min)制备了具有良好力学性能的硬质合金(晶粒尺寸约 $360\ \text{nm}$,硬度 2240HV_{30})。与常规方法相比,该方法的反应温度及时间明显降低和缩短。但热压烧结

采用的是单向加压,在烧结的过程中容易出现坯体压力分布不均匀的情况,从而导致显微结构和力学性能的各向异性。热等静压(hot isostatic pressing, HIP)烧结是使材料在加热过程中经受各相均匀压力,借助高温高压的共同作用促进材料致密化的工艺。Chang 等^[17]采用热等静压烧结制备了纳米 WC-Co-Ni-Fe 硬质合金,和真空烧结对比发现,采用热等静压烧结,在 1250 °C, 1235 MPa, 100 min 的烧结条件下,纳米 WC 的横向断裂强度(transverse rupture strength, TRS)增加到 1842.7 MPa,耐腐蚀性提高,孔隙率略有下降。Wei 等^[18]采用热等静压烧结制备了 WC-10%Co 硬质合金。结果表明,热等静压烧结在后期液相烧结时,在各个方向上施加的均匀的气体压力会促进液相的流动,使黏结相 Co 在样品内部形成均匀的网状结构。此结构能够提高样品的断裂韧度和横向断裂强度。但是由于 HIP 的加热时间较长,WC 晶粒不可避免地会出现异常长大现象,使得样品的硬度下降。

传统烧结方式制备 WC-Co 硬质合金是通过接触加热的方式实现的。加热元件通过对炉壁和模具进行加热,间接对模具内的粉体进行加热,传热顺序是从外部到内部。这种加热方式传热效率低,烧结时间长,容易导致晶粒的长大^[19]。为了进一步抑制晶粒长大且提升致密度,研究人员在不断地开拓和探索低温、快速的烧结方式,以满足生产的要求,其中具有代表性的烧结方式有微波烧结、放电等离子烧结、高频感应热烧结等。

1.1 微波烧结

微波烧结(microwave sintering)是利用材料的介电损耗使样品直接吸收微波能量从而得以加热烧结的一种新型烧结方式,具有加热速度快、能耗低、可优化材料微观形貌的优点。与常规烧结方式不同,微波烧结能够实现体积加热。原料在吸收微波后将能量转化为分子内部的动能和势能,实现材料内外部同时加热。此外,在微波的作用下,WC 中离子的自由电子动能增加,从而降低了烧结反应的活化能,使烧结所需温度降低。微波烧结示意图如图 2(a)所示^[9]。Rumman 等^[20]通过对微波烧结的机理进行研究,揭示了微波烧结可在原子水平上传递能量,贯穿材料的整个体积,通过对材料整体加热实现致密化和合金化。Zhao^[5]采用微波烧结原位制备了 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-V}_8\text{C}_7$ 复合粉末,在 1100 °C 时,粉末为球形或近球形颗粒,并且显示出较好的分散性,这是由于微波的极化效应优化了材料的形貌。将复合粉末作为晶粒抑制剂,通过微波烧结,缩短烧结时间约 3 h,降低烧结温度 300 °C,制备的样品晶粒尺寸较小,约 500 nm,如图 2(b)所示。Qian 等^[21]采用微波烧结制备硬质合金,发现和传统烧结方式相比,液相在较低的温度下(1100 °C)出现,原因是微波烧结独特的加热方式以及高频电场促进晶粒表面带电空位的迁移,从而产生塑性变形,促进烧结。并且随着保温时间的延长和烧结温度的升高,样品的孔隙较少,晶粒尺寸细化,说明微波烧结可以降低合金的激活能,加速扩散,提升样品密度。Bao 等^[22]发现采用微波烧结制备的样品表面形成脱碳层,引起了 W

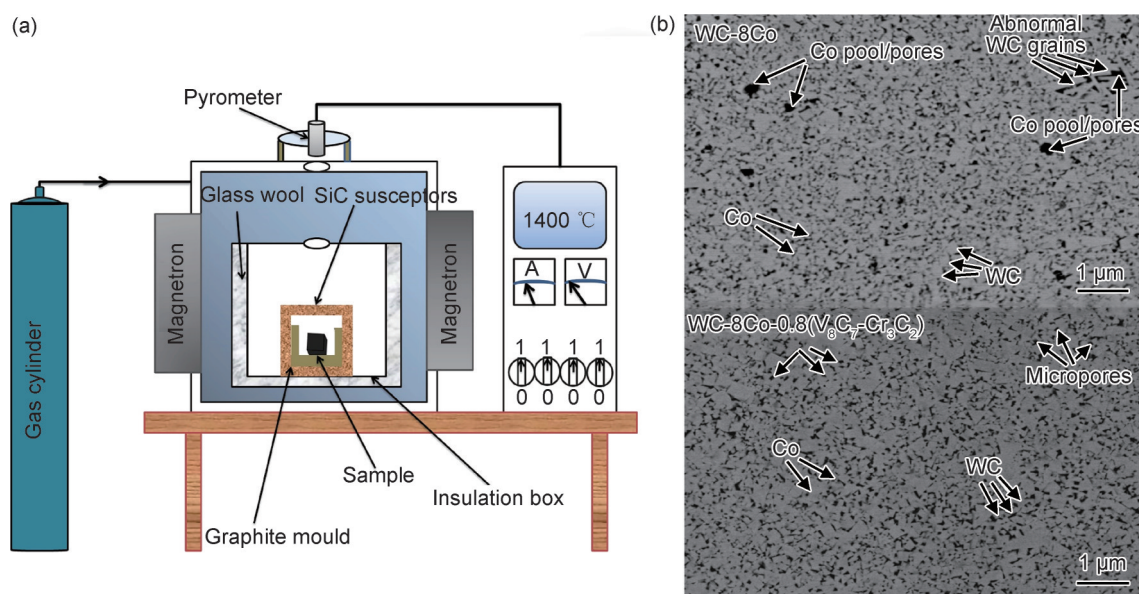


图 2 微波烧结示意图(a)^[9]及在 1300 °C 下加热 20 min 烧结的 WC-8Co 和 WC-8Co-0.8($\text{V}_8\text{C}_7\text{-Cr}_3\text{C}_2$)(b)^[5]

Fig. 2 Schematic diagram of microwave sintering(a)^[9], and SEM micrographs of WC-8Co and WC-8Co-0.8($\text{V}_8\text{C}_7\text{-Cr}_3\text{C}_2$) sintered by microwave heating at 1300 °C for 20 min(b)^[5]

和C的非平衡溶解度,样品中Co黏结相的W含量比真空烧结样品高29.50%。形成脱碳层的原因是,随着致密化过程的进行,尤其是在样品接近全致密时,渗透深度减小,电磁场主要作用于样品表面。此外微波与C的相互作用比Co和W强,使得C更容易被极化,从而在表面形成了脱碳层。由于脱碳效应,样品核心区晶粒长大被抑制。说明微波烧结对样品的表面影响非常重要。由于微波烧结独特的加热机理,不同材料对微波的吸收存在差异,微波烧结对样品适用范围有一定限制。

1.2 放电等离子烧结

放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)被称为场辅助烧结,其原理是通过模具两端释放高脉冲电流,脉冲电流释放等离子体作用于粉体,当等离子体达到一定浓度时就会击穿粉体表面的介质层使粉体处于高能状态,加快粒子扩散速率,从而实现快速烧结和快速致密化。图3(a)是放电等离子烧结示意图^[11]。SPS具有升温速率高、烧结时间短、致密化效果好等特点,能有效降低样品的烧结温度,减小晶粒尺寸^[23]。Wang等^[10]采用放电等离子烧结,在烧结温度为1250℃的条件下,制备了力学性能优异的超细WC-Co硬质合金,合金的晶粒尺寸为200 nm,相对密度达到98.9%,合金的硬度、断裂韧度和横向断裂强度分别为2110HV₃₀,10.4 MPa·m^{1/2}和1990 MPa。说明放电等离子烧结可以在较低的温度下,制备晶粒细小、致密度高、力学性能较好的硬质合金。Garbiec

等^[24]采用放电等离子烧结技术,在烧结温度1200℃,烧结压力80 MPa的烧结条件下,样品的硬度和断裂韧度值分别达到了(1861±10)HV₃₀和9.30 MPa·m^{1/2}。与传统烧结方式制备的商用WC-6Co硬质合金相比,采用放电等离子烧结制备的硬质合金在生产效率更高的同时,产品的物理性能也可以得到有效提升。Sun等^[12]在较低的烧结温度(1200℃)条件下,制备了硬度为1938HV₃₀、断裂韧度为16.34 MPa·m^{1/2}的硬质合金,和常规烧结方式相比,样品的密度更高。原因是当样品受热时,各颗粒都自发受热,使烧结体迅速达到烧结温度,并同时由表面向内烧结,而常规烧结方式样品表面达到温度并烧结,但中心由于热量不能快速传递而未烧结。赵海锋等^[25]对比放电等离子烧结和真空烧结两种方式制备的样品性能差异,发现和真空烧结相比(1300℃,30 min样品密度92.8%),放电等离子烧结在较低温度下使硬质合金致密(1200℃,5 min样品相对密度95.1%,1300℃,3 min样品相对密度97.7%),合金硬度提升了近30%。原因是SPS特殊的直流脉冲电压使烧结中蒸发-凝固、塑性流动、表面扩散等过程得到加强,使样品在低温下快速致密,抑制晶粒长大。Wei等^[18]研究了SPS和HIP两种烧结方式制备样品的微观结构及力学性能的差异,结果表明,SPS烧结制备的合金晶粒更细,合金的硬度更高,如图3(b)所示^[18]。但由于放电等离子烧结的烧结温度低且烧结时间短,Co相无法充分浸润样品,导致样品的断裂韧度及横向断裂强度较低。

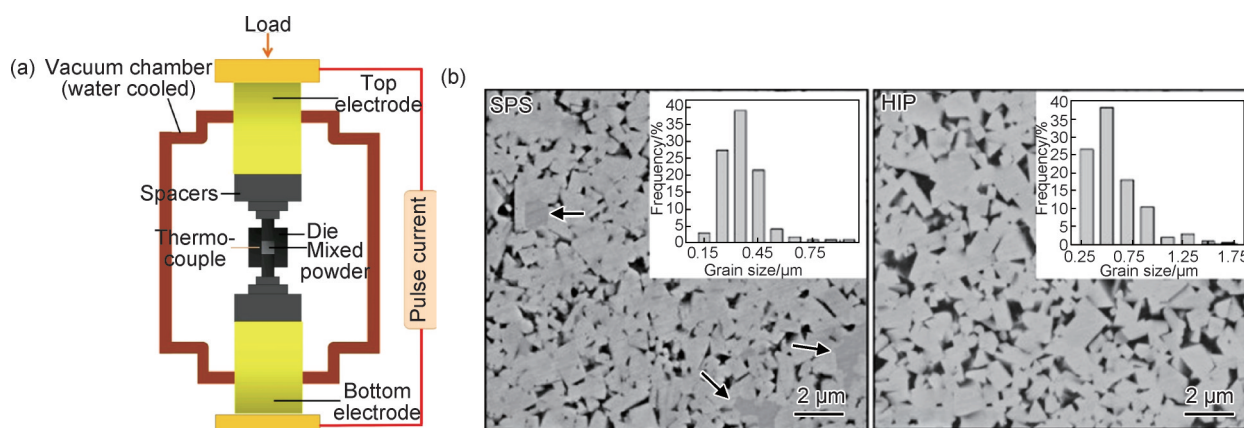


图3 放电等离子烧结示意图(a)^[11]及SPS和HIP烧结制备WC-Co块体试样SEM图像和WC晶粒尺寸分布(b)^[18]

Fig. 3 Schematic diagram of spark plasma sintering(a)^[11], and SEM images and WC grain size distributions of WC-Co bulk specimens prepared by SPS and HIP(b)^[18]

1.3 高频热感应热烧结

高频感应热烧结(high-frequency induction heated sintering, HFIS)是一种一步快速烧结方式,通过高频感应线圈产生电流对粉末进行加热,烧结的同时可以

对样品施加压力。高频感应热烧结具有升温速率高、烧结时间短等特点,可以在短时间内制备出具有较小晶粒尺寸、较高致密度的硬质合金。但高频热感应烧结设备复杂,感应部件互换性和加热机适应性较差,

因此不适合工业生产。图 4(a) 为高频感应热烧结示意图^[26]。Kang 等^[27]通过高频热感应烧结分别制备了 WC-8%, 10%, 12% Co 硬质合金, 研究表明, 高频感应热烧结制备的硬质合金性能较好, 原因是低温烧结时间短, 基本没有晶粒生长。Shon^[28]采用高频感应烧结方式制备了 WC-Al 合金, 实现了快速凝固, 在不降低硬度的情况下, 显著提高了硬质合金的断裂韧性, 并

且由于升温速率高以及粉末在高温下暴露时间短, WC 晶粒尺寸没有明显增大, 如图 4(b) 所示。Kim 等^[29]采用 HFIS 烧结方式, 实现了无黏结 WC 和 WC-Co 硬质材料的快速固结, 在 2 min 以内获得了接近完全致密的 WC, 原因是放电、电阻加热和压力施加效应的综合作用。和常规烧结样品相比, 采用高频热感应烧结的合金的力学性能更好。

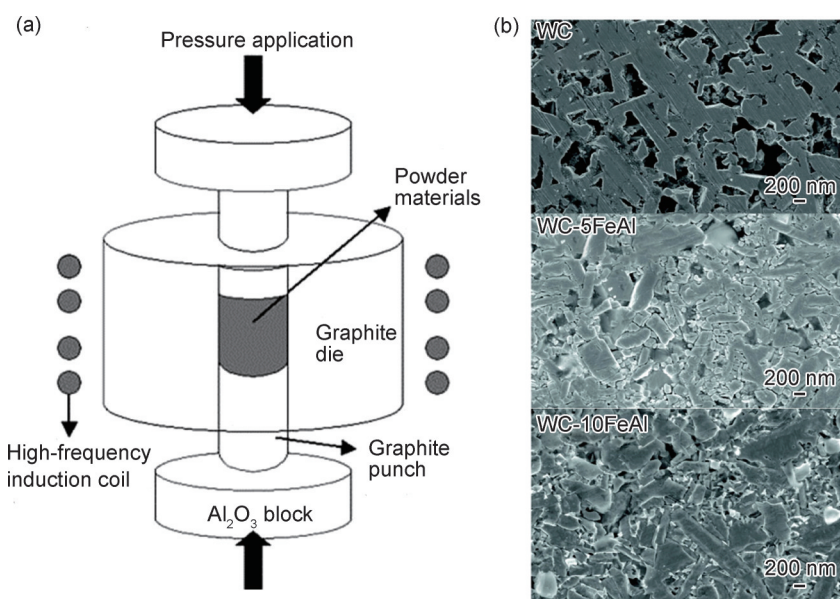


图 4 高频感应热烧结示意图(a)^[26]及高频感应热烧结制备的 WC, WC-5FeAl, WC-10FeAl 的 SEM 图(b)^[28]

Fig. 4 Schematic diagram of high frequency induction thermal sintering(a)^[26], and SEM images of WC, WC-5FeAl, and WC-10FeAl produced by HFIS(b)^[28]

不同烧结方式各有优缺点, 表 1^[10, 26, 29-41]总结了各种烧结方式的优缺点, 对比了不同烧结方式制备的样品的晶粒尺寸和致密度。从表中可以看出, 和传统烧结方式相比, 新型烧结方式的烧结温度低、保温时间短, 制备样品的晶粒尺寸小、相对密度高。为了研究不同烧结方式所制备的合金的力学性能差异, 对比了不同烧结方式样品的断裂韧度和硬度, 如图 5 所示^[27, 30-43]。从图中可以看出, 常规烧结方式所制备的样品的力学性能(图中绿色椭圆部分)不如新型烧结方式, 说明采用新型烧结方式可以有效提升合金的力学性能。综上所述, 相比于传统烧结方式, 新型烧结方式的升温速率更高、能有效抑制晶粒长大, 提高合金的致密度和力学性能, 尤其是 SPS 烧结。SPS 是应用相对广泛的新型烧结方式, 能够有效降低烧结温度、缩短反应时间、降低晶粒尺寸、实现快速烧结和快速致密化, 制备性能更佳的超细/纳米硬质合金。但目前新型烧结方式难以实现产业化生产, 主要用于实验研究。

2 晶粒抑制剂

在超细硬质合金制备过程中, 采用超细粉末原料是常用的手段, 但超细原料的反应活性较大, 在烧结过程中极易出现晶粒的异常长大, 因此被认为是制备超细硬质合金中重要的技术阻碍。研究表明, 除了采用快速烧结方式之外, 添加适当种类和含量的晶粒抑制剂也是有效的方法^[43-44]。常用的晶粒抑制剂是过渡族金属碳化物, 主要有: 碳化钒(VC)、碳化铬(Cr_3C_2)、碳化铌(NbC)、碳化钽(TaC)、碳化钛(TiC)、碳化锆(ZrC)等。除了过渡族金属碳化物外, 常用的添加剂还有稀土元素、多壁碳纳米管(MWCNTs)、石墨烯纳米片(GNSs)等。

2.1 过渡族碳化物

使用过渡族碳化物作为晶粒抑制剂时, 常用抑制剂的抑制效果顺序为^[45]: $\text{VC} > \text{Cr}_3\text{C}_2 > \text{NbC} > \text{TaC} > \text{TiC}$ 。因为 VC 和 Cr_3C_2 在 Co 中具有明显的溶解度和迁移率^[46], 其抑制效果最有效, 因此是采用最多的晶粒抑制剂。Egami 等^[47]发现在 VC 掺杂的 WC-Co 硬

表 1 不同烧结方式的优缺点及 WC 晶粒尺寸和致密度

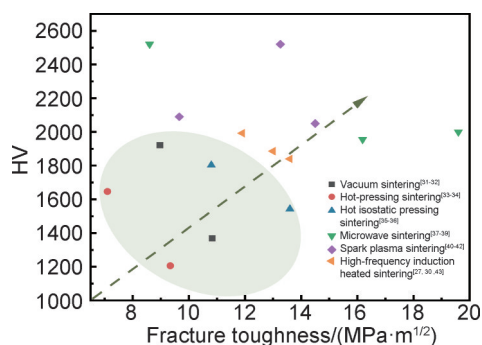
Table 1 Advantages and disadvantages of different sintering technologies, and grain size and densification of WC							
Sintering method	Mass fraction of raw powder/%	Sintering temperature/℃	Holding time/min	Grain size/nm	Relative density/%	Advantage	Disadvantage
Vacuum sintering ^[30]	WC-6Co	1450	120	910	99.48	Stable furnace atmosphere and high sample density	High energy consumption and production costs
Vacuum sintering ^[31]	WC-2Co-2Ni	1450	240	300	98.08		
Hot-pressing sintering ^[32]	WC-10CoCrFeMnNi	1100	20	2950	97.07	High density of samples	Uneven pressure distribution and low productivity
Hot-pressing sintering ^[33]	WC-1SiC	1600	10	770	98		
Hot isostatic pressing sintering ^[34]	WC-12C-0.8C	1100	30	253	99.97	Improve the densification and mechanical properties of samples	High production costs not conducive to industrial production
Hot isostatic pressing sintering ^[35]	WC-8Co-3Ti ₃ SiC ₂	1420	30	500			
Microwave sintering ^[36]	WC-10Ni-0.5SiC-0.5La ₂ O ₃	1475	10	450	99.75	Fast heating speed and high energy utilization	Narrow range of application, not conducive to industrial production
Microwave sintering ^[37]	WC-10Co-0.3Cr ₃ C ₂ -0.3VC-0.3Mo ₂ C	1400	10	260	98.20		
Microwave sintering ^[38]	WC-5Co-5Ti	1600			99.30		
Spark plasma sintering ^[10]	WC-8Co-0.4VC-0.4Cr ₃ C ₂	1250	5	200	98.90	Fast heating speed, short holding time, effective reduction of sintering temperature, high sample densities	The process needs further study
Spark plasma sintering ^[39]	WC-10Co-2VC	1100	5	65			
Spark plasma sintering ^[40]	WC-10Co-0.25VC-0.25Cr ₃ C ₂ -0.4MWCNTs	1350	8	200-400			
Spark plasma sintering ^[41]	WC-6Co-1Mo	1250	5	900	99.01		
High-frequency induction heated sintering ^[29]	WC-10Co	1250	1	260	99.50	Short holding time and fast heating up	Complex equipment and unfavorable for industrial production
High-frequency induction heated sintering ^[42]	WC-15Co	1150	1	258	99.4		
High-frequency induction heated sintering ^[26]	WC-12Co	1250	1	240	99.90		

质合金中,沿边界发现(V,W)C_x的沉淀物。Henjered等^[48]认为Cr₃C₂掺杂WC-Co中较慢的晶界迁移限制了WC晶粒的生长。Suzuki等^[49]发现在掺杂高Cr的WC-Co合金中观察到Cr基M₇C₃的沉淀。虽然Cr₃C₂同样可以在WC晶界处形成(Cr,W)C_x偏析层,但是抑制效果相较VC来说稍差一些。研究表明,这些偏析层阻碍了Co液相中W向WC晶粒的扩散^[50]。

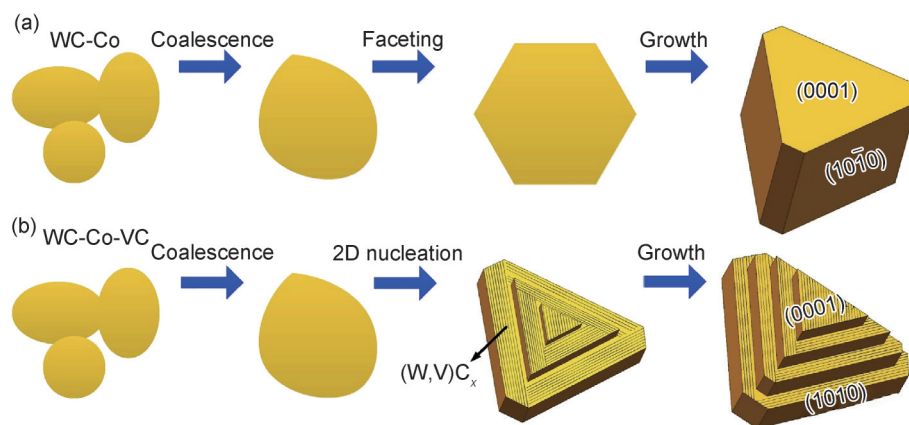
国内外研究者对晶粒抑制剂的抑制机理进行了深入研究。研究发现^[51-52],在不添加晶粒抑制剂的时候,W原子和C原子通过晶粒表面的Co扩散,形成多

面晶粒。添加VC之后会在WC晶粒的(0001)和(10 $\bar{1}$ 0)面上形成(V,W)C_x膜。膜的存在提升了(0001)面边缘的二维形核势垒,阻止了W和C的扩散。在前一个核生长完成之前,新的核可以出现在(0001)面的中心,然后现有的核在(0001)面上同时生长。因此,WC晶粒沿[0001]方向堆积,形成基于(0001)基面的多台阶,如图6所示^[10]。

Guo等^[7]发现在(0001)面上存在的(V,W,Cr)C_x偏析层能够有效抑制WC晶粒沿[0001]方向生长。在

图 5 不同烧结方式硬质合金的硬度与断裂韧性关系^[27,30-43]Fig. 5 Relationship between hardness and fracture toughness of cemented carbides sintered in different ways^[27,30-43]

(10 $\bar{1}$ 0)面上, (Cr, W, V)C_x 偏析层, 能够有效抑制晶粒沿着[12 $\bar{1}$ 0]方向生长。通过添加复合晶粒抑制剂

图 6 WC 晶粒生长机制示意图^[10] (a)WC-Co; (b)WC-Co-VCFig. 6 Schematic diagram of WC grain growth mechanism^[10] (a)WC-Co; (b)WC-Co-VC

不同的晶粒抑制剂对合金的性能影响不同。图 9 为通过低压热等静压烧结制备的不含晶粒抑制剂的和含晶粒抑制剂的 WC-Co 硬质合金的平均晶粒尺寸及力学性能的比较^[8]。从图中可以看出, VC 和 Cr₃C₂ 抑制晶粒长大的效果最好, 硬度提升明显。Tang 等^[54]添加 VC, 制备不同 Co 含量(1%, 2%, 3%)硬质合金, 结果表明, VC 可以有效抑制 WC 晶粒长大, 所制备的硬质合金具有极高的硬度(2450HV₃₀, 2377HV₃₀, 2325HV₃₀)。有研究表明^[55-56], 添加 VC 可以提高硬质合金的高温硬度。但从图中可以看出, 添加 VC 的硬质合金横向断裂强度下降明显, 但添加 Cr₃C₂ 的硬质合金的横向断裂强度明显提升, 这与 Chen 等^[53]的研究结果一致。添加 NbC 虽然不能大幅提高硬质合金的硬度, 但可以提高硬质合金的韧性。综上所述, 单一晶粒抑制剂对 WC 晶粒生长的抑制效果不如复合晶粒抑制剂, 且单一晶粒抑制剂对合金性能提升局限于某一方面, 对合金的综合性能提升有所欠缺, 因此, 对复合

能够实现 WC 晶粒基面和棱柱面的完全包覆, 从而达到令人满意的抑制效果, 限制 WC 晶粒生长。图 7 为 (V, W, Cr)C_x 和 (Cr, W, V)C_x 沉淀物覆盖的 WC 晶粒的示意图(原子尺度)^[7], X_{Cr} 和 X_V 分别表示 Cr 和 V 的摩尔分数。Chen 等^[53]发现 (V, W)C_x 能够在烧结过程中偏析到 WC 晶粒的(0001)面和(10 $\bar{1}$ 0)面上, 使 WC 晶粒长成阶梯状的三棱柱, WC 晶粒尺寸减小, 硬度提高, 但 WC 晶粒的多阶化使横向断裂强度降低, VC 被 Cr₃C₂ 部分取代后, 抑制了 VC 界面上偏析的趋势, WC 晶粒没有形成多台阶形貌, 提升了合金的横向断裂强度, 如图 8 所示^[53]。单一晶粒抑制剂的抑制效果有限, 且对合金的性能提升有局限性, 添加复合晶粒抑制剂, 可以达到更好的抑制效果, 提升合金的综合性能。

晶粒抑制剂的研究是有必要的。

2.2 其他添加剂

稀土元素如 Re, Y, Ce 等也可以作为抑制 WC 晶粒生长的抑制剂使用, 减小 WC 晶粒尺寸, 如图 10 所示^[57]。从图中可以发现, 添加稀土元素可以有效减小 WC 晶粒尺寸。Jing 等^[58]研究者通过添加 Re 诱导 Co 的马氏体相变, 同时减弱{0001}织构, 促进 WC 晶粒各向同性, 减小晶粒尺寸, 制备的硬质合金具有优异的硬度(1648.4HV₃₀)、TRS(3690 MPa)以及耐磨性。Yang 等^[59]通过添加 Y₂O₃, 制备了力学性能优异的硬质合金(硬度为 19.64 GPa, 断裂韧性为 11.97 MPa·m^{1/2}), 研究表明, 添加 Y₂O₃ 可以使晶粒细化。Deng 等^[60]添加 CeO₂ 作为抑制剂, 结果表明, 在合适的添加量(0.5%)下, CeO₂ 作为抑制剂可以有效抑制 WC 晶粒长大, 提升合金的力学性能(硬度 1752HV₃₀, 断裂韧性 18.5 MPa·m^{1/2}, 横向断裂强度 2245 MPa)。稀土元素可以抑制 WC 晶粒生长, 但稀土元素的含量和种类需

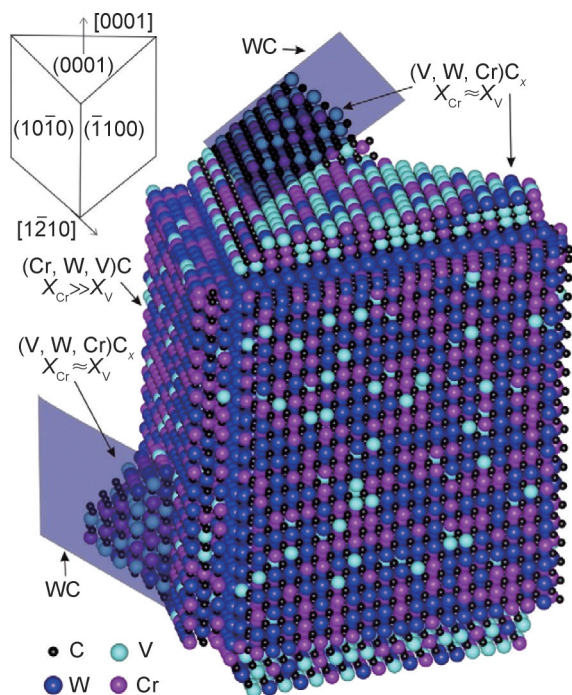


图7 被 $(V, W, Cr)C_x$ 和 (Cr, W, V) 沉淀物覆盖的WC晶粒的示意图(原子尺度)^[7]

Fig. 7 Schematic diagram (atomic scale) of WC grains covered by $(V, W, Cr)C_x$ and (Cr, W, V) precipitates^[7]

要进一步研究。稀土元素添加过多,会影响Co黏结剂与WC颗粒之间的润湿性,从而影响合金的性能。稀土元素和过渡族碳化物共掺杂的抑制剂效果更好,可

以有效提升合金的性能,但掺杂的种类和作用机理需要进一步研究。

其他常用的添加剂还有多壁碳纳米管和石墨烯等。Bai等^[61]研究了碳纳米管对硬质合金微观结构和力学性能的影响。随着碳纳米管含量增加,合金的晶粒尺寸及相对密度先增大后减小(碳纳米管含量为0.5%时最佳),其原因是加入过量的碳纳米管会发生团聚,从而降低抑制效果。Zhao等^[62]在烧结过程中添加多壁碳纳米管作为添加剂,研究表明,与未添加MWCNTs的样品相比,添加后的样品的晶粒尺寸得到了有效抑制。在合适的添加量之下,MWCNTs能够均匀地分布在晶粒之间,有利于抑制烧结过程中WC晶粒的生长。Sun等^[63]和Hezaveh等^[64]的研究表明,由于石墨烯具有优异的导电性和导热性,可以改善固结过程中电流和热量的分布,从而促进合金的烧结,提升合金的致密化程度。Qi等^[65]研究了石墨烯对硬质合金的微观结构和力学性能的影响,结果表明,在最佳含量(0.6%)时,合金的晶粒尺寸减小,合金具有优异的综合性能(硬度为2009HV₃₀,断裂韧度为11.72 MPa·m^{1/2})。MWCNTs, GNSs等其他添加剂需要控制其添加量,添加量过多会造成团聚从而影响合金的性能。

2.3 复合晶粒抑制剂

相比单一晶粒抑制剂,采用复合晶粒抑制剂可

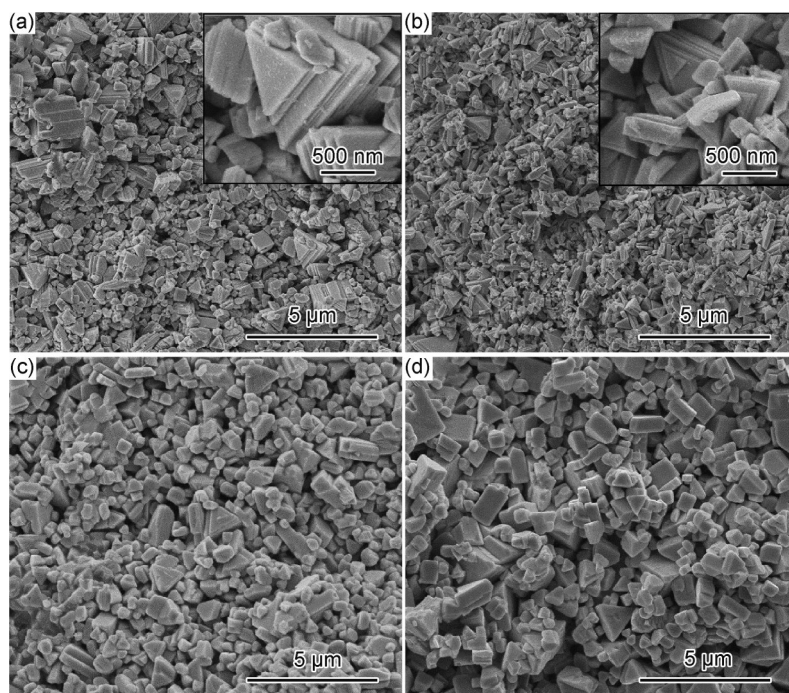


图8 WC晶粒形貌的SEM图^[53]

(a)WC-0.5VC-6Co;(b)WC-0.8VC-6Co;(c)WC-0.3VC-0.2Cr₃C₂-6Co;(d)WC-0.2VC-0.3Cr₃C₂-6Co

Fig. 8 SEM images of WC grains^[53]

(a)WC-0.5VC-6Co;(b)WC-0.8VC-6Co;(c)WC-0.3VC-0.2Cr₃C₂-6Co;(d)WC-0.2VC-0.3Cr₃C₂-6Co

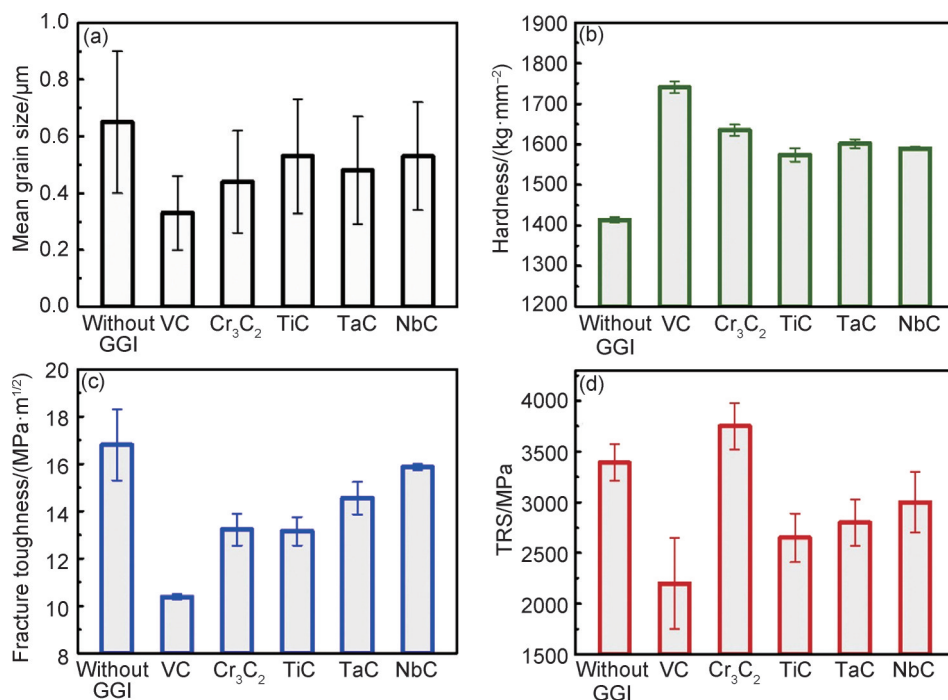


图9 不含晶粒抑制剂和含晶粒抑制剂(VC, Cr₃C₂, TiC, TaC, NbC)的WC-Co硬质合金的平均晶粒尺寸和力学性能的比较^[8]

(a)平均晶粒尺寸;(b)硬度;(c)断裂韧度;(d)横向断裂强度

Fig. 9 Comparison of average grain size and mechanical properties of WC-Co cemented carbides without and with grain growth inhibitors (VC, Cr₃C₂, TiC, TaC, NbC)^[8]

(a)average grain size;(b)hardness;(c)fracture toughness;(d)transverse breaking strength

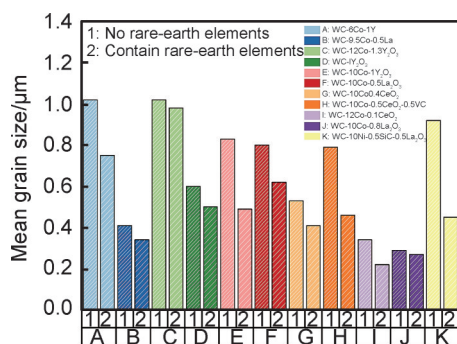


图10 添加和未添加稀土元素时WC的平均晶粒尺寸^[57]

Fig. 10 Average grain size with and without adding rare-earth elements^[57]

以有效抑制晶粒长大,提升合金的综合力学性能,如图11所示^[45]。从图中可以看出添加TaC对合金的力学性能没有明显提升,与图9结果一致。但是,Tian等^[66]的研究表明,TaC和Cr₃C₂共同掺杂可以显著提高硬质合金的断裂韧度和横向断裂强度。从图中还可以看出添加VC-Cr₃C₂(混合)可以制备硬度和断裂韧度较好的硬质合金。Zhao^[5]合成了纳米复合材料V₈C₇-Cr₃C₂,将合成的纳米复合材料作为晶粒抑制剂,制备了平均晶粒尺寸约为500 nm的超细硬质合金,并且硬质合金的硬度和断裂韧度分别提升了6.7%和7.2%。Chen等^[37]以VC-Cr₃C₂-Mo₂C作为复合晶粒

抑制剂,制备了具有优异力学性能的硬质合金(硬度19.6 GPa、断裂韧度16.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)。添加过渡族碳化物或者稀土元素可以阻碍W和C原子的迁移,阻碍WC长大,但是添加单一晶粒抑制剂对于硬质合金性能的提升往往局限在某一方面,对合金的整体性能提升不足。添加复合晶粒抑制剂可以更有效地抑制WC晶粒长大,优化合金的微观形貌,提升合金的综合性能。想要获得综合性能优异的硬质合金,采用复合晶粒抑制剂将会是未来研究方向。复合晶粒抑制剂的种类以及含量对合金的微观形貌影响较大。晶粒抑制剂的种类不同,对合金的性能影响不同;晶粒抑制剂的含量过多,会影响界面相干性,导致气孔和缺陷数量增加,降低合金的性能。因此需要对复合晶粒抑制剂的种类、含量以及作用机理等深入探讨研究,这有助于制备综合性能优异的硬质合金。

除了添加过渡族碳化物作为复合晶粒抑制剂,其他添加剂和过渡族碳化物共掺杂也可以有效抑制晶粒长大,制备超细/纳米硬质合金。王雷^[67]研究发现,WC-10Co-0.6VC添加适量的Ce(0.4%),合金的晶粒尺寸减小,硬度和弯曲强度升高(硬度2017.5HV₃₀,弯曲强度2517.57 MPa)。Deng等^[60]对比仅添加CeO₂和添加VC-CeO₂的样品发现,添加VC-CeO₂的合金

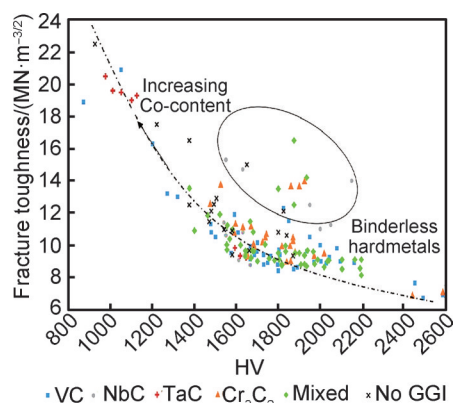


图 11 含不同晶粒抑制剂的硬质合金的硬度与断裂韧度的关系^[45]

Fig. 11 Relationship between hardness and fracture toughness of cemented carbides containing different grain inhibitors^[45]

的晶粒尺寸更小,综合力学性能更佳(硬度 1987HV₃₀, 断裂韧度 16.1 MPa·m^{1/2})。Jiang 等^[40]采用放电等离子烧结,以纳米 VC-Cr₃C₂作为复合晶粒抑制剂,多壁碳纳米管为增强材料,对比没有添加多壁碳纳米管的样品发现,合金的硬度和断裂韧度分别提高了 3.33% 和 10.04%(硬度 2520.85HV₃₀,断裂韧度 13.26 MPa·m^{1/2})。过渡族碳化物与其他添加剂(稀土元素、多壁碳纳米管等)可以有效提升合金的力学性能,但添加种类和含量需要进一步研究,这将会是研究热点。

2.4 晶粒抑制剂的添加方式

目前,在 WC-Co 硬质合金中添加晶粒抑制剂主

要有两种方法。一种是在 WC 和 Co 粉混合阶段向其中添加晶粒抑制剂,从而得到 WC、Co 和晶粒抑制剂均匀混合的混合物。但是,这种方法想要实现均匀的抑制效果就需要长时间有效的混合手段。另一种方法是原位合成晶粒抑制剂。在粉末混合阶段将晶粒抑制剂(氧化物)、氧化钨、氧化钴和碳黑进行均匀的混合,采用原位渗碳的方法制备均匀分布的晶粒抑制剂。图 12 为原位渗碳合成晶粒抑制剂的示意图^[68]。Wang 等^[69]通过三个步骤(形成前驱体、脱氧及碳化烧结),采用仲钨酸铵、偏钨酸铵、草酸钴制备前驱体粉体,然后加入炭黑进行脱氧预烧结和碳化烧结,制备了 WC-Co-VC 硬质合金。研究表明,采用原位渗碳法制备的硬质合金能够达到优异的性能。WC-12Co-2VC 在 1350 °C 烧结 2 h 时,断裂韧度达到最大值 16.45 MPa·m^{1/2};而 WC-12Co-6VC 在 1400 °C 烧结 2 h 时,维氏硬度达到最大值 2124HV₃₀, Xu 等^[68]使用 WO₃-Cr₂O₃-C 粉末通过一步还原碳化法制备的 WC 粉的平均粒径更小(67 nm),粒径分布更窄(40~140 nm),有效地抑制了 WC 晶粒的生长,缩小了 WC 晶粒的粒径分布。并且发现 Cr₂O₃ 的存在促进了碳化反应的发生,且晶粒抑制剂的分布更加均匀。综上所述,采用原位渗碳添加方式能够使晶粒抑制剂分布更加均匀,抑制晶粒长大效果更好,制备的硬质合金综合性能更好,具体的工艺设计需要进一步研究。

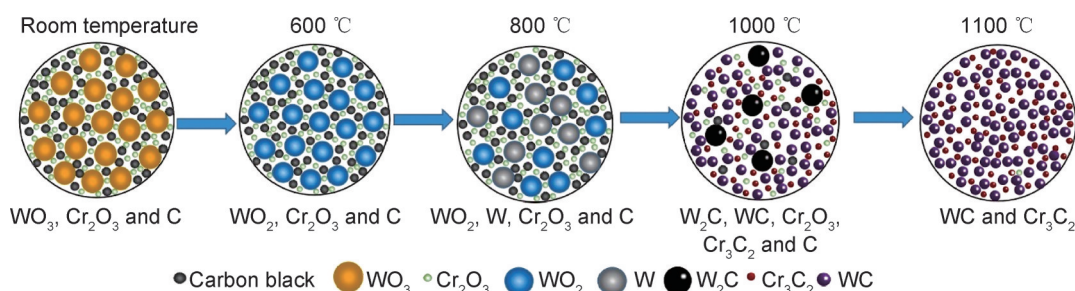


图 12 原位渗碳合成晶粒抑制剂示意图^[68]

Fig. 12 Schematic diagram of grain inhibitor synthesized by *in-situ* carburization^[68]

3 结束语

随着工业的不断发展,对超细硬质合金的需求不断增加,性能要求也不断提高。因此,需要对硬质合金的烧结和强化以及控制 WC 晶粒生长的关键技术进行探讨和分析。常规烧结手段已经广泛应用于合金制备的过程中,同时能够制备性能优异的超细硬质合金的快速、低温烧结技术在不断涌现,为制备性能更加优异的超细/纳米 WC 硬质合金提供有效的技术支

持。相比于常规烧结方式,新型烧结方式能够缩短烧结时间、降低烧结温度,从而降低烧结驱动力,抑制晶粒生长。同时,新型烧结方式例如放电等离子烧结,可以在烧结过程中施加压力从而制备晶粒尺寸更小、致密度更高的硬质合金。然而新型烧结方式的工艺流程以及烧结参数等因素对硬质合金性能的影响需要进一步探索,这可以和计算机模拟相结合,从而降低实验探究的繁杂程度,促进新型烧结方式的广泛应用。为了阻碍 WC 晶粒在烧结过程中的长大,研究人

员对晶粒抑制剂的种类、添加方式、含量及机理等方面投入了较多研究。碳化钽是目前抑制 WC 晶粒长大效果最好的晶粒抑制剂,但单一晶粒抑制剂对硬质合金的性能提升有限,因此复合晶粒抑制剂已经引起了研究人员的广泛关注,正在逐渐成为国内外研究的热点之一。复合晶粒抑制剂的添加方式、种类以及复杂的作用机理等方面仍需进一步研究。其他添加剂的使用,例如多壁碳纳米管、石墨烯等,可以抑制晶粒长大,提高合金的韧性,制备出性能优异的硬质合金,但是距离实际生产中的使用还有一段距离。其他添加剂以及稀土元素等可以和过渡族碳化物共同提升合金的性能,这需要进一步研究。超细硬质合金的制备关键还是在于快速烧结技术和晶粒抑制剂的使用,对快速烧结技术及晶粒抑制剂的研究有助于开发先进的制备工艺和烧结技术,控制硬质合金的晶粒尺寸并提升硬质合金的综合性能。

参考文献

- [1] GARCÍA J, COLLADO C V, BLOMQUIST A, et al. Cemented carbide microstructures: a review[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 80:40-68.
- [2] LI C W, CHANG K C, YEH A C. On the microstructure and properties of an advanced cemented carbide system processed by selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 782:440-450.
- [3] 于淞百, 蒋豪丽, 闵凡路, 等. 超细 WC 和细 WC/Co 添加对 WC-10Co 硬质合金微观结构与力学性能的影响[J]. *材料工程*, 2023, 51(7): 136-145.
YU S B, IANG H J, MIN F L, et al. Effects of addition of ultrafine WC and fine WC/Co on microstructure and mechanical properties of WC-10Co cemented carbides[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(7): 136-145.
- [4] HE R G, LI B, OU P H, et al. Effects of ultrafine WC on the densification behavior and microstructural evolution of coarse-grained WC-5Co cemented carbides[J]. *Ceramics International*, 2020, 46:2852-12860.
- [5] 余顺仕, 陈松, 李广慧, 等. WC/Co 硬质合金界面特征分布[J]. *材料工程*, 2024, 52(7): 204-213.
YU S S, CHEN S, LI G H, et al. Interface character distributions in WC/Co cemented carbide[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(7): 204-213.
- [6] 廖宇, 张钱伟, 胡启明. 硬质合金中 Co 相强化的研究现状与展望[J]. *材料工程*, 2024, 52(7): 109-119.
LIAO Y, ZHANG Q W, HU Q M. Research status and prospect of Co-phase strengthening in cemented carbide[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(7): 109-119.
- [7] GUO W T, LI K, DU Y, et al. Microstructure and composition of segregation layers at WC/Co interfaces in ultrafine-grained cemented carbides co-doped with Cr and V[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 58:68-73.
- [8] LIU X W, SONG X Y, WANG H B, et al. Complexions in WC-Co cemented carbides[J]. *Acta Materialia*, 2018, 149:164-178.
- [9] SINGH R, SHARMA V. Experimental investigation for cutting performance of cemented carbide cutting insert developed through microwave sintering[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Material*, 2022, 106, 105867.
- [10] WANG B X, WANG Z H, YIN Z B, et al. Preparation and properties of the VC/Cr₃C₂/TaC doped ultrafine WC-Co tool material by spark plasma sintering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 816:152598.
- [11] 程鑫. 自蔓延燃烧超快速合成 Cu₂SnSe₃ 基化合物及其热电性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
CHENG X. Self-propagating high-temperature synthesis and thermoelectric performances of Cu₂SnSe₃ based compounds[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.
- [12] SUN L, YANG T E, JIA C C, et al. VC, Cr₃C₂ doped ultrafine WC-Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, 29:147-152.
- [13] FANG Z Z, WANG H T, KUMAR V. Coarsening, densification, and grain growth during sintering of nano-sized powders-a perspective[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, 62:110-117.
- [14] SAHEB N, ALGHANIM A. Low temperature synthesis of highly pure cordierite materials by spark plasma sintering nano-oxide powders[J]. *Ceramics International*, 2020, 46: 23910-23921.
- [15] 何伟锋, 杨宇辉, 王珂玮, 等. 真空烧结温度对 WC-Co 硬质合金微观组织及性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2023, 52:72-77.
HE W F, YANG Y H, WANG K W, et al. Effect of vacuum sintering temperature on microstructure and properties of WC-Co cemented carbide[J]. *Hot Working Technology*, 2023, 52: 72-77.
- [16] LIN H, SUN J C, LI C H, et al. A facile route to synthesize WC-Co nanocomposite powders and properties of sintered bulk[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 682:531-536.
- [17] CHANG S H, CHANG P Y. Study on the mechanical properties, microstructure and corrosion behaviors of nano-WC-Co-Ni-Fe hard materials through HIP and hot-press sintering processes[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 618: 56-62.
- [18] WEI C B, SONG X Y, FU J, et al. Microstructure and properties of ultrafine cemented carbides-differences in spark plasma sintering and sinter-HIP[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 552: 427-433.
- [19] MEREDITH R J. Engineers' handbook of industrial microwave heating[M]. London: The Institution of Engineering and Technology, 2011.
- [20] RUMMAN R, CHUAN L C, QUINTON J S, et al. Understanding the potential of microwave sintering on WC-Co[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2019, 81:7-14.
- [21] QIAN Y J, ZHAO Z W. Microstructure and properties of ultrafine cemented carbides prepared by microwave sintering of nano-

- composites[J]. *Crystal*, 2020, 10:507.
- [22] BAO R, YI J H, PENG Y D, et al. Skin effect of WC-8wt. % Co alloy by microwave sintering[J]. *Rare Metals*, 2022, 41: 1364-1368.
- [23] WANG L J, ZHANG J F, JIANG W. Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2013, 39:103-112.
- [24] SIWAK P, GARBIĆ D. Microstructure and mechanical properties of WC-Co, WC-Co-Cr₃C₂ and WC-Co-TaC cermets fabricated by spark plasma sintering[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26:2641-2646.
- [25] 赵海峰, 朱丽慧, 黄清伟. 放电等离子技术快速烧结纳米 WC-10%Co-0.8%VC 硬质合金[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(1):82-85.
- ZHAO H F, ZHU L H, HUANG Q W. Nanocrystalline WC-10%Co-0.8%VC cemented carbides prepared by spark plasma sintering[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(1):82-85.
- [26] KIM H C, SHON I J, JEONG I K, et al. Rapid sintering of ultra fine WC and WC-Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties[J]. *Metals and Materials International*, 2008, 13:39-45.
- [27] KANG D S, WOO K D, KWON E P, et al. Fabrication of nanostructured WC-based hard materials with different contents of Co by high frequency induction heated sintering[J]. *Surface Review and Letters*, 2010, 17:251-255.
- [28] SHON I J. Rapid consolidation of nanostructured WC-FeAl hard composites by high-frequency induction heating and its mechanical properties[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2016, 61:185-191.
- [29] KIM H C, SHON I J, MUNIR Z. A Rapid sintering of ultra-fine WC-10wt. % Co by high-frequency induction heating[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40:2849-2854.
- [30] DENG X C, KANG X D, ZHANG G H. Effects of carbothermal prereduction temperature and Co content on mechanical properties of WC-Co cemented carbides[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, 20:2536-2547.
- [31] YANG X H, WANG K F, CHOU K C, et al. Preparation of low binder WC-Co-Ni cemented carbides with fine WC grains and homogeneous distribution of Co/Ni[J]. *Materials Today Communication*, 2022, 30:103081.
- [32] ZHAO Z D, WANG K W, HU Y J. Microstructure and properties of coarse WC-10CoCrFeMnNi cemented carbide by mechanical alloying and hot pressing sintering[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 37:107137.
- [33] NINO A, NAKAIBAYASHI Y, SUGIYAMA S, et al. Effect of Mo₂C addition on the microstructures and mechanical properties of WC-SiC ceramics[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, 64: 35-39.
- [34] BONACHE V, SALVADOR M D, FERNANDEZ A, et al. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, 29:202-208.
- [35] LI M, GONG M F, CHENG Z L, et al. Novel WC-Co-Ti₃SiC₂ cemented carbide with ultrafine WC grains and improved mechanical properties[J]. *Ceramics International*, 2022, 48: 22335-22342.
- [36] ZHANG J J, NIE W Y, WEI X L, et al. Microstructure and properties of *in situ* La₂O₃ and SiC co-doped WC-10wt. % Ni cemented carbides prepared by microwave sintering[J]. *Ceramics International*, 2020, 46: 28013-28024.
- [37] CHEN W Y, YIN Z B, LI X L, et al. Effect of co-doped additives on microstructure and mechanical properties of microwave-sintered WC-10Co cemented carbide tool materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 962:171148.
- [38] GHASALI E, OROOJI Y, TAHAMTAN H, et al. The effects of metallic additives on the microstructure and mechanical properties of WC-Co cermets prepared by microwave sintering[J]. *Ceramics International*, 2020, 46:29199-29206.
- [39] SONG X Y, GAO Y, LIU X M, et al. Effect of interfacial characteristics on toughness of nanocrystalline cemented carbides[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61:2154-2162.
- [40] JIANG H, ZHAO Z W, QIAN Y J, et al. Effects of nanocomposite grain growth inhibitors and multi-walled carbon nanotubes on the microstructure and mechanical properties of ultrafine cemented carbides[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 26:3054-3069.
- [41] 郭圣达, 鲍瑞, 易健宏, 等. SPS 制备含钼 WC-6Co 硬质合金的工艺性能[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(3):556-564.
- GUO S D, BAO R, YI J H, et al. Effects of SPS sintering parameters on microstructure and properties of WC-6Co cemented carbides with Mo addition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(3):556-564.
- [42] KIM H C, OH D Y, SHON I J. Sintering of nanophase WC-15vol. % Co hard metals by rapid sintering process[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2004, 22:197-203.
- [43] 陈慧. 晶粒长大抑制剂对超细 WC-Co 硬质合金性能的影响[D]. 成都:西华大学, 2011.
- CHEN H. Effect of inhibitors on properties of ultra-fine WC-Co cemented carbides[D]. Chengdu: Xihua University, 2011.
- [44] 黄公治, 尹超, 蒋甘澍. 碳化物抑制剂在硬质合金中的应用与研究现状[J]. *硬质合金*, 2023, 40(2):147-157.
- HUANG G Z, YIN C, JIANG G P. Application and research status of carbide inhibitors in cemented carbides[J]. *Cemented Carbides*, 2023, 40(2):147-157.
- [45] FARAG S, KONYASHIN I, RIES B. The influence of grain growth inhibitors on the microstructure and properties of submicron, ultrafine and nano-structured hardmetals-a review[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 77:12-30.
- [46] Al-AQEELI N. Characterization of nano-cemented carbides Co-doped with vanadium and chromium carbides[J]. *Powder Technology*, 2015, 273:47-53.

- [47] EGAMI A, EHIRA M, MACHIDA M. Morphology of vanadium carbide in submicron hardmetals[J]. R and D: Research and Development Kobe Steel Engineering Reports, 1994, 44: 63-66.
- [48] HENJERED A, HELLSING M, ANDREN H O, et al. Quantitative microanalysis of carbide/carbide interfaces in WC-Co-base cemented carbides[J]. Mater Sci Technol, 1986, 2:847.
- [49] SUZUKI H, TOKUMOT K. Microstructures and mechanical properties of WC-Cr₃C₂-15%Co cemented carbide[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1984, 31: 56-59.
- [50] YAMAMOTO T, IKUHARA Y, WATANABE T, et al. High resolution microscopy study in Cr₃C₂-doped WC-Co[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(16): 3885-3890.
- [51] KAWAKAMI M, KITAMURA K. Segregation layers of grain growth inhibitors at WC/WC interfaces in VC-doped submicron-grained WC-Co cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 52:229-234.
- [52] ZHONG Y, SHAW L L. Growth mechanisms of WC in WC-5.75wt.%Co[J]. Ceramics International, 2011, 37:3591-3597.
- [53] CHEN H, YANG Q M, YANG J G, et al. Effects of VC/Cr₃C₂ on WC grain morphologies and mechanical properties of WC-6wt.% Co cemented carbides[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 714:245-250.
- [54] TANG X Q, WANG Z H, HUANG L, et al. Preparation, properties and microstructure of high hardness WC-Co cemented carbide tool materials for ultra-precision machining[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2023, 116: 106356.
- [55] LI X K, WANG L, LIU Y, et al. Enhanced high temperature mechanical properties of WC-Co cemented carbides by VC addition[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 116: 106355.
- [56] PENG C, TANG H, LIANG P J, et al. Spark plasma sintering of WC-VC0.5 composites with exceptional mechanical properties and high-temperature performance[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 831:142360.
- [57] WU Y C, LU Z Y, QIN Y Q, et al. Ultrafine/nano WC-Co cemented carbide: overview of preparation and key technologies[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 5822-5839.
- [58] JING K F, GUO Z X, HUA T, et al. Strengthening mechanism of cemented carbide containing Re[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 838:142803.
- [59] YANG Y, LUO L M, ZAN X, et al. Synthesis of Y₂O₃-doped WC-Co powders by wet chemical method and its effect on the properties of WC-Co cemented carbide alloy[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2020, 92: 105324.
- [60] DENG X C, ZHANG H, ZHANG G H. Effect of CeO₂ and VC co-doping on the microstructure and properties of WC-10Co cemented carbide[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 108:105938.
- [61] BAI T, XIE T T. Fabrication and mechanical properties of WC-Al₂O₃ cemented carbide reinforced by CNTs[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 201:113-119.
- [62] ZHAO Z W, ZHANG G G, WANG S, et al. Preparation of ultrafine cemented carbides with uniform structure and high properties by microwave sintering[J]. Materials Letters, 2020, 260: 126971.
- [63] SUN J L, HUANG Z F, ZHAO J. High-hard and high-tough WC-TiC-Co cemented carbide reinforced with graphene[J]. Materials Today Communications, 2021, 29:102841.
- [64] HEZAVEH T, MOAZAMI-GOUDARZI M, KAZEMI A. Effects of GNP on the mechanical properties and sliding wear of WC-10wt.% Co cemented carbide[J]. Ceramics International, 2021, 47:18020-18029.
- [65] QI W Z, ZHAO Z W, QIAN Y J, et al. Effect of graphene on the microstructure and mechanical properties of WC-based cemented carbide[J]. Crystals, 2023, 13:1414.
- [66] TIAN H X, PENG Y B, DU Y, et al. Thermodynamic calculation designed compositions, microstructure and mechanical property of ultra-fine WC-10Co-Cr₃C₂-TaC cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, 69:11-17.
- [67] 王雷. 超细 WC-10Co 硬质合金的制备及组织结构和性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- WANG L. Preparation and microstructures and properties of ultra-fine WC-10Co cemented carbides[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [68] XU G Z, LIU R, YANG Q M, et al. Synthesis of WC-0.67wt.% Cr₃C₂ nanopowders by a one-step reduction-carbonization method and their characterization[J]. Ceramics International, 2022, 48:22718.
- [69] WANG K F, YANG X H, DENG X C, et al. Enhancement of the mechanical properties of ultrafine-grained WC-Co cemented carbides *via* the *in-situ* generation of VC[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 903:163961.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52274362);河南省重点研发专项资助项目(221111230800)

收稿日期:2024-04-16;修订日期:2024-11-06

通讯作者:赵志伟(1979—),男,教授,博士,主要从事超细硬质合金的制备及其应用研究,联系地址:河南省郑州市莲花街100号河南工业大学材料科学与工程学院(450001),E-mail:zzw3217@163.com

(本文责编:齐书涵)