2016年5月 May 2016

文章编号: 1004-0609(2016)-05-1065-10

# WC 粒度对 WC-15Fe-5Ni 硬质合金 组织与性能的影响



朱 斌, 柏振海, 高 阳, 罗兵辉

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要:在1450 ℃下通过低压烧结制备5种0.83~15.03 µm 不同 WC 粉末粒度的 WC-15%Fe-5%Ni(质量分数)硬 质合金,并通过 SEM、XRD、EDS、力学性能测试仪、磨损试验机和电化学工作站研究 WC 粉末粒度对合金的 显微组织和性能的影响。结果表明:随 WC 粉末粒度的减小,合金的 WC 晶粒尺寸减小,抗弯强度和硬度升高,断裂韧性降低,耐磨性能提高,耐酸性溶液腐蚀性能变差;当 WC 粒度较大时,合金的断裂方式主要为穿晶断裂; 当 WC 粒径较小时,断裂方式主要为沿晶断裂;当 WC 粉末粒度为 1.31 µm 时,硬质合金的综合性能最好,抗弯 强度、硬度、断裂韧性、磨损率和自腐蚀电流密度分别达到 2717 MPa、960 MPa、10.7 MPa·m<sup>1/2</sup>、6.986003×10<sup>-7</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m)和 3.43698×10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>。

关键词: WC 粒度; WC-Fe-Ni 硬质合金; 微观组织; 力学性能 中图分类号: TG135.5 文献标志码: A

硬质合金是一种具有高硬度、高强度、高韧性的 工具材料,在切削刀具和轴承等摩擦磨损较严重的场 合应用较多<sup>[1-2]</sup>。硬质合金主要由硬质相和粘结相组 成,硬质相一般为 WC,传统的硬质合金以 Co 为粘结 相;但金属 Co 是一种战略性稀缺材料,价格逐年上 涨<sup>[3-4]</sup>。因此,以 Fe 和 Ni 替代 Co 作为粘结相的硬质 合金具有重要实用价值。

用纯 Ni 或纯 Fe 作为粘结相时硬质合金存在很多 缺陷,性能较低且难稳定,难以工业应用;但是采用 Fe 和 Ni 按一定的比例作为粘结相时,合金则表现出 良好的综合性能。很多国内外对 WC-Fe-Ni 硬质合金 的研究表明,WC-Fe-Ni 硬质合金的硬度和抗弯强度与 WC-Co 硬质合金的相当,甚至更优<sup>[5]</sup>。经 1400 ℃烧 结获得的 WC-Ni-Fe(Ni-Fe 质量分数为 15%)硬质合金 表现出良好的耐腐蚀性<sup>[1]</sup>。因而综合比较战略性资源 的节约利用与合金性价比,WC-Fe-Ni 硬质合金有很大 的实际应用前景。

硬质合金的组织、性能与 WC 粒度大小<sup>[6]</sup>、抑制 剂的成分以及含量<sup>[7-9]</sup>、烧结工艺<sup>[10-11]</sup>、合金的含碳 量<sup>[12-13]</sup>、粘结相的含量<sup>[14-15]</sup>、球磨工艺<sup>[16-17]</sup>有关。在 WC 粒度对 WC-Co 硬质合金组织、性能影响方面的研 究工作很多: WC-Co 硬质合金的断裂韧性随 WC 粒度 的增大而提高<sup>[18]</sup>, WC 颗粒尺寸为 3~6 μm 时,合金

为脆性材料,在 20~30 um 时为韧性材料<sup>[19]</sup>。在 25 um 粗颗粒 WC 中加入 20%的 2.0 μm 细颗粒 WC 时, YG20C 合金的硬度和抗弯强度性能达到了"双高"<sup>[20]</sup>。 当 Co 的含量相同时, WC-Co 合金的磨损率随着 WC 粒度的减小而降低,即合金的耐磨性随着 WC 粒度的 减小而增加<sup>[14, 21]</sup>。KONYASHIN 等<sup>[22]</sup>研究了 WC-Co 硬质合金在高载荷和低载荷实验条件下的摩擦磨损性 能,结果表明:在高载荷下合金的耐磨损性能会随着 WC 粒度的增加而提高,而在低载荷下合金的耐磨损 性能会随着 WC 粒度的增加而降低。WC-Co 硬质合金 在碱性溶液中的耐腐蚀性随着 WC 晶粒尺寸的减小而 增强,但在酸性溶液中粗颗粒的硬质合金合金的耐腐 蚀性强于细颗粒的<sup>[23-24]</sup>。但是 WC 粒度对 WC-Fe-Ni 硬质合金组织和性能的影响报道较少。本文作者研究 5 种不同粒度的 WC 粉末原料对 WC-15%Fe-5%Ni 硬 质合金的组织、力学性能、腐蚀性能以及耐磨性的影 响,为 WC-Fe-Ni 硬质合金的开发与实际应用提供理 论依据。

# 1 实验

以株洲硬质合金集团有限公司生产的 WC 粉末为

基金项目:湖南有色研究基金资助项目(20120619)

收稿日期: 2015-09-08; 修订日期: 2016-01-20

通信作者: 罗兵辉, 教授, 博士; 电话: 0731-88830333; E-mail: lbh@csu.edu.cn

硬质相,费氏粒度分别是 15.03、5.98、2.30、1.31 和 0.83 µm;用湖南冶金材料研究所生产的羟基 Fe 粉(费 氏粒度 <5 µm)和羟基 Ni 粉(费氏粒度 <4 µm)作为粘 结相,以名义成分为 WC-15%Fe-5%Ni(质量分数)制备 合金,每个合金的粒度变化如表 1 所列。以 97 号汽油 作为球磨介质,在转速为 100 r/min 下球磨混料 22 h;球磨后的料浆加入 1%(质量分数)丁钠橡胶作为成形 剂,然后经过真空干燥、过筛;RTP 粉末在 200 MPa 压力下冷压成直径为 38 mm 的圆柱状试样。压坯置于 排胶炉中在 580 ℃下脱胶 70 min,再置于工业低压烧 结炉中在 1450 ℃下烧结 80 min,在烧结温度下通入 5.0 MPa 氩气以防止烧结过程中粘结相挥发和促进液 相流动。

表1	不同硬质合金的	WC 粉末原料粒度和碳含量变化
----	---------	-----------------

 Table 1
 WC particle size and carbon content variation of cemented carbides

Allow No	WC particle size/	Mass fraction/%		
Alloy No.	μm	Total C	Free C	
1	15.03	6.15	0.045	
2	5.98	6.15	0.045	
3	2.30	6.12	0.035	
4	1.31	6.15	0.045	
5	0.83	6.13	0.050	

制备好的合金样品经电火花线切割加工,用金刚 石磨盘打磨表面。制备尺寸为 6.5 mm×5.25 mm×20 mm 的试样条,通过三点弯曲法在 INSTRON-556 型 电子万能材料试验机上测量合金的抗弯强度;用 HV-10B型维氏硬度计在载荷为98N、保压时间15s 条件下测量抛光试样的硬度;采用阿基米德排水法测 量合金的密度,然后用测得的实际密度与理论密度相 比得到合金的致密度;采用单边预裂纹梁法测量样品 的断裂韧性,样品的尺寸为2mm×4mm×20mm; 用 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)分析合金的物 相组成并根据半定量法计算各个物相的含量,用 Sirion-200 型扫描电镜(SEM)观察合金的微观结构特 征。在 IM6e 型电化学工作站,采用三电极测试体系 测定合金的极化曲线,所用的腐蚀液是浓度为3.1%的 HCl 溶液,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极 为辅助电极,合金试样为工作电极,电位极化曲线测 试扫描速率为 2mV/s, 然后分析合金自腐蚀电流密度  $(J_{corr})$ 和腐蚀电位( $\varphi_{corr}$ )。

用 8 mm×12 mm×20 mm 的试样条在 M-2000 型 磨损试验机测量合金的摩擦因数以及磨损率,实验时

载荷 50 N, 摩擦环转速 200 r/min,时间 2 h,环境温度(23±3) ℃。根据摩擦磨损样实验前后的质量差可以得到质量损失,然后用质量损失除以合金的密度得到体积损失  $V_{wear}$ ,磨损率  $K_V$ 可以根据 Lancaster 方程计算得到<sup>[25]</sup>:

$$K_V = \frac{V_{\text{wear}}}{F_{\text{N}}S} \tag{1}$$

式中:  $V_{\text{wear}}$  是体积损失;  $F_{\text{N}}$  是实验载荷; S 是滑动 距离。

# 2 结果与分析

#### 2.1 原始粉末形貌

图 1 所示为原始粉末的 SEM 像,其中图 1(a)~图 1(e)所示为 WC 粉末,费氏粒度分别为 15.03、5.98、 2.30、1.31 和 0.83 µm;图 1(f)所示为羟基 Fe 粉,费 氏粒度小于 4 µm;图 1(g)所示为羟基镍粉,费氏粒度 小于 5 µm。由图 1 可知,原始 WC 粉末呈球形或类球 形,羟基 Fe 粉为短棒状或者球形,羟基 Ni 粉为球形。

#### 2.2 不同 WC 粒度对合金组织形貌的影响

图 2 所示为烧结后合金 1~5 的 SEM 像。从图 2 可以看出,烧结后的合金由灰白色的硬质相 WC 和黑 色的粘结相组成,随着原始 WC 粒度的减小,合金中 WC 的晶粒尺寸在逐渐变小。图 2(a)和(b)中的 WC 晶 粒大小分布比较均匀;在图 2(c)和(d)中,少量粗大的 WC 晶粒均匀分布于粘结相中;图 2(e)中的 WC 晶粒 比较细小,分布较均匀,未出现异常长大现象,但图 2(f)显示合金 5 的低倍组织中出现了片状的脱碳相(如 箭头所指)。图 3 所示为合金 5 的形貌及区域 *A* 的能谱 分析。由图 3 可知,脱碳相的成分与 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 相近。 脱碳相的形成可能是因为超细混合料的氧含量偏高, 在烧结过程中的碳氧反应导致合金碳含量低于形成 WC+y 两相区所需的碳含量,在粘结相中的部分 W 原 子无法形成 WC,而是发生类似 WC-Co 硬质合金中形 成 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 发生如下反应<sup>[26-27]</sup>:

 $3W+C+3Fe \rightarrow Fe_3W_3C$  (2)

由图 2(a)中可以看出,WC 粒度比较大时,WC 晶粒都比较圆滑,看不到棱角的出现,但是随着 WC 粒度的减小,出现棱角的 WC 越来越多,说明在液相烧结过程中 WC 在粘结相中的溶解--析出程度越来越大。Fe 和 Ni 的添加量会影响 WC+y 两相区的宽度和范围。图 2(a)~2(d)中未出现脱碳相,说明合金实际的



含碳量正好落在正常的两相区内,使得合金1~4的组 织正好处于正常的两相区,而在合金5中出现脱碳相, 与其他几个合金相比,在原始WC粉末含碳量相当的 情况下(见表1),可能是由于合金5所用原始WC粉末 较细,在制备合金样品的过程中活性较高但未得到有 效保护而容易氧化,导致了碳含量损耗。

图 4(a)所示为合金 1~5 的 XRD 谱。从图 4(a)可以 看到,烧结合金中主要以 WC 为主,粘结相以(Fe, Ni) 固溶体形式存在,它有  $\alpha$ -(Fe, Ni)和  $\gamma$ -(Fe, Ni)两种结 构,在合金 1 中未出现  $\alpha$ -(Fe, Ni),其他 4 个合金都同 时出现  $\alpha$ -(Fe, Ni)和  $\gamma$ -(F, Ni)两种固溶体的粘结相,在 合金 3 和 5 中, $\alpha$ -(Fe, Ni)的含量相对比较明显。根据 每个合金的 XRD 谱用半定量方法算出硬质合金中各 个相的含量如表 2 所列,由表 2 可以看出,WC 的含

表2 不同硬质合金中相的含量

Alloy	Mass fraction/%			
No.	WC	γ-(Fe, Ni)	α-(Fe, Ni)	Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C
1	79.00	21.00	0	-
2	83.45	15.50	1.05	-
3	85.20	10.10	4.80	-
4	79.70	16.45	3.85	-
5	79.80	13.65	3.90	2.65

量的接近于 80%,粘结相的含量接近于 20%,这与原 始设计的 WC-15Fe-5Ni 合金成分相符合。 $\alpha$ -(Fe, Ni) 和  $\gamma$ -(Fe, Ni)的形成与碳含量密切相关,碳含量较高时 促进  $\gamma$ -(Fe, Ni)的形成<sup>[28]</sup>,所以合金 5 在脱碳的情况下



图 2 WC-15%Fe-5%Ni 低压烧结合金的 SEM 像

**Fig. 2** SEM images of sinter-HIPed WC-15%Fe-5%Ni alloys: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4; (e) Alloy 5 (Higher magnification); (f) Alloy 5 (Lower magnification)



**图3** 合金5的形貌及区域A的能谱

**Fig. 3** Morphology of alloy 5 (a) and EDS analysis of area *A* (b)

α-(Fe, Ni)含量比较多。其他 4 个合金的碳含量在正常的两相组织范围之内,但是也有一定的变化,导致合金粘结相的存在形式不同。图 4(b)所示为合金 5 的 XRD 谱局部放大图,可明显看到在合金 5 中出现了 η 脱碳相(Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C),这与图 3(b)中的能谱分析结果相符。

### 2.3 不同 WC 粒度对合金断口形貌的影响

虽然硬质合金的断裂基本上都属于脆性断裂,当

的晶粒尺寸、合金的组织结构和粘结相的含量决定着 硬质合金的断裂机制。图 5 所示为不同 WC 粒度合金 的断口形貌照片。由图 5 可以看出:图 5(a)和图 5(b) 中合金的 WC 晶粒尺寸比较粗大,主要以 WC 的穿晶 断裂为主,还有粘结相的塑性变形撕裂,同时,有较 多和较大的晶粒剥落形成孔洞;图 5(c)和图 5(d)中合 金主要的断裂方式是沿晶断裂,有少量粗晶粒的穿晶

粘结相的含量较高时会有少量韧窝出现<sup>[29]</sup>,但是 WC



图 4 各烧结合金的 XRD 谱和合金 5 的 XRD 谱局部放大图

Fig. 4 XRD patterns of all sintered alloys (a) and details of alloy 5(b)



4 um

断裂以及粘结相的撕裂,有明显的脆性颗粒剥落和孔洞;图 5(e)中合金晶粒分布相对比较均匀,断裂方式 是沿晶断裂,几乎看不到穿晶断裂的现象。

断口形貌表明,粗 WC 晶粒合金断裂以穿晶断裂 为主,因为晶粒尺寸较大时,晶粒内部的缺陷就会变 多,合金更容易发生穿晶断裂。中、粗颗粒的 WC 在 冷压成型时内部存在较大的孔隙,这些大尺寸孔隙在 低压烧结过程中不能完全消失,这时孔隙和晶粒内部 的缺陷成为合金断裂源的几率较大,致使中等晶粒度 的 WC 基合金主要以沿晶断裂与穿晶断裂混合型断裂 方式失效。相反,细晶粒 WC 的合金以沿晶断裂的方 式为主。

#### 2.4 不同 WC 粒度对合金力学性能的影响

图 6 所示为合金的抗弯强度与原始 WC 粉末粒度 的关系。由图 6 可以看出,随着原始 WC 粒度的减小 合金的抗弯强度增大,合金 5 的抗弯强度下降是因为 在合金 5 中出现脆性 η 脱碳相而导致抗弯强度的明显 降低。合金 4 的抗弯强度达到最大值,为 2717 MPa; 合金 1 的抗弯强度最小,为 1536 MPa。合金的断裂方 式会影响合金的抗弯强度,以穿晶断裂为主的合金的 抗弯强度小于以沿晶断裂为主的合金,可能是以穿晶 断裂为主的合金中的粘结相强化不足,合金的缺陷也 比较多,导致了抗弯强度的下降。



图 6 原始 WC 粒度对硬质合金抗弯强度的影响 Fig. 6 Effect of raw WC particle size on bending strength

硬质合金的硬度与合金中 WC 的硬度、WC 的平 均晶粒尺寸和合金的致密度有密切的关系(见图 7)。图 7 所示为原始 WC 粒度对硬质合金维氏硬度的影响, 基本的趋势是随着原始 WC 粒度的减小合金的硬度增 加,合金 5 硬度达到最大,为 1073 MPa。合金 1 和 2 硬度较低是由于中、粗晶粒的合金在烧结过程中的孔 隙不能完全消除,导致硬度的下降,随着原始 WC 粒度的减小合金在液相烧结的过程中致密化程度越来越高。这种变化可以根据霍尔佩奇公式来说明<sup>[30-31]</sup>:

$$H = H_0 + K_v d_{WC}^{-1/2}$$
(3)

式中: *H*<sub>0</sub>和*K*<sub>y</sub>在常温下为常数; *d*<sub>WC</sub>为WC平均晶粒 尺寸。由图 2 可知,随着WC粉末原料颗粒度的减小, 合金中WC的平均晶粒尺寸是减小的,结合霍尔佩奇 公式,强度和硬度成正比关系,所以它的硬度会增加。 硬度也与合金的致密度有关系,表 3 所列为各个烧结 合金的致密度,从表 3 可以看出随着WC粒度的减小, 合金的致密度越来越大,使合金的硬度越来越大。由 图 5 可知,在WC粒度较粗大时合金的孔隙比较粗大 而导致合金致密度的下降。



图 7 原始 WC 粒度对硬质合金硬度的影响

Fig. 7 Effect of raw WC particle size on hardness

#### 表3 烧结合金的致密度

Ta	bl	e 3	3	Re	lative	densi	ity of	fsin	tered	all	loys
----	----	-----	---	----	--------	-------	--------	------	-------	-----	------

Alloy No.	Relative density/%
1	98.84
2	98.78
3	98.98
4	99.55
5	99.74

图 8 所示为合金的断裂韧性与原始 WC 粉末粒度 的关系。由图 8 可看到,随着 WC 粒度的减小,合金 的断裂韧性逐渐降低。合金 1 的断裂韧性达到最大为 16.6 MPa·m<sup>1/2</sup>,合金 5 的断裂韧性最小为 8.98 MPa·m<sup>1/2</sup>。合金的断裂韧性随着 WC 粒度的增加而增 加的原因如下:1)由于粗 WC 晶粒具有高度各向异性 的特征使得裂纹在 WC/WC 及 WC/粘结相路径扩展时 在一定的范围内发生偏转,使得能量消耗增加<sup>[32]</sup>; 2) WC 晶粒尺寸增加导致合金粘结相的厚度增加,这 会提高粘结相的协调变形作用,提高合金的韧性<sup>[18]</sup>; 3) 随着 WC 粒度的增加,烧结合金中 WC 晶粒尺寸 也在变大,结构完整的粗晶 WC 颗粒可阻止合金中微 裂纹的扩展,有利于提高合金的断裂韧性。





#### 2.5 不同 WC 粒度对合金腐蚀性能的影响

硬质合金发生腐蚀是因为硬质合金中硬质相和粘结相的电极电位不同,当合金处于潮湿的环境中时,相邻的粘结相和硬质相构成了原电池。Fe、Ni和WC的标准还原电极电位如下<sup>[33-34]</sup>:

Fe<sup>2+</sup>+2e=Fe; 
$$\varphi_{\text{Fe}^{2^+/\text{Fe}}}^{\Theta} = -0.44 \text{ V}$$
 (4)

Ni<sup>2+</sup>+2e=Ni;  $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^{\Theta}$ =-0.23 V (5)

WC+6H<sub>2</sub>O-10e=WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+CO<sub>2</sub>+12H<sup>+</sup>;  $\varphi^{\Theta}$ =0.24 V (6)

标准还原电极电位越负,失电子趋势越大。所以, 粘结相 Fe、Ni 相对于硬质相 WC 更容易发生氧化反 应,失去电子,作为腐蚀电池的负极。腐蚀电池的正 极上面发生的还原反应有以下几种可能:

$$2H^{+}+2e=H_{2}; \varphi_{H^{+}/H_{2}}^{\Theta}=0 V$$
 (7)

 $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-; \ \varphi_{OH^-/O_2}^{\Theta} = 0.40 V$  (8)

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O; \quad \varphi_{H^+/O_2}^{\Theta} = 1.30 \text{ V}$$
 (9)

由此可知,在酸性溶液中最有可能发生的是析氢 反应,在碱性溶液中最有可能发生的是吸氧反应,在 中性溶液中两者都有可能发生。

所以在本实验中,合金所发生的还原反应是析氢 反应。不同合金的极化曲线如图9所示,从极化曲线

得到各合金的自腐蚀电流密度和自腐蚀电位如表 4 所 列。从图 9 及表 4 中可以看出,随着 WC 粒度的减小, 硬质合金的自腐蚀电流密度 Jcorr 越来越大, 电位越来 越负,说明合金的耐腐蚀性越来越差。但是合金3出 现反常,其自腐蚀电流密度为 6.64281×10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup>, 腐蚀电位为-0.142 V, 耐腐蚀性最差, 其他几个合金 的腐蚀电流不在同一个数量级。WC 粒度的不同造成 硬质合金腐蚀性能不同的原因如下: 1) WC 粒度减小 导致合金的界面增加,腐蚀速度加快;2)粘结相的相 结构不同导致了合金腐蚀性能的不同。 $\alpha$ -(Fe, Ni)固溶 体的耐腐蚀性能比 y-(Fe, Ni)固溶体的耐腐蚀性能 差<sup>[35-36]</sup>,粘结相通常以 α-(Fe, Ni)和 γ-(Fe, Ni)两种形式 存在,但是在每个合金的含量不同,从 XRD 谱以及 表2可以看出,在粗晶粒时粘结相主要以 y-(Fe, Ni)形 式存在,随着 WC 晶粒度的减小 α-(Fe, Ni)的含量越来 越多。合金3的耐腐蚀性能最差就是因为合金中 $\alpha$ -(Fe, Ni)固溶体的含量较多引起的。α-(Fe, Ni)和 γ-(Fe, Ni) 两种固溶体的比例对粘结相腐蚀性能不同而导致合金 最终性能的不同。

## 2.6 不同 WC 粒度对合金摩擦磨损性能的影响

表5所列为烧结合金摩擦磨损性能,K<sub>v</sub>是根据式



图9 烧结合金的极化曲线

Fig. 9 Polarization curves of sintered alloys

表4 烧结合金电化学腐蚀性能

<b>Table 4</b> Electrochemical corrosive results of sintered anoy	Table 4	Electrochemical	corrosive	results	of sint	ered alloy	s
---	---------	-----------------	-----------	---------	---------	------------	---

Alloy No.	$J_{\rm corr}/(10^{-5}{\rm A\cdot cm}^{-2})$	$\varphi_{\rm corr}/{ m V}$
1	3.29424	-0.097
2	3.31537	-0.102
3	66.4281	-0.142
4	3.43698	-0.108
5	7.52572	-0.137

(1)计算得出,摩擦因数是每个合金在稳定摩擦阶段的 平均值。硬质合金的耐磨性能主要由摩擦条件、合金 的硬度、化学成分以及平均自由程(Mean free path, MFP)决定<sup>[37-38]</sup>。从表 5 中可以看出,硬质合金的磨损 率随着 WC 粒度的减小而减少,摩擦因数降低,这是 由于随着 WC 粒度的减小,合金的硬度随之增加,平 均自由程减小,合金的耐磨性提高,所以它的磨损率 会减少。但是合金 5 的磨损率达到 2.241067×10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m),比合金1的还大。由图 2(f)可知,合金 5 中出现了尺寸比较粗大的脱碳 η 相(Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C),脱碳相 的出现使得合金变脆,导致合金摩擦磨损性能下降。

#### 表5 烧结合金摩擦磨损性能

 Table 5
 Wear properties of sintered alloys

Alloy No.	$K_V / (10^{-6} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	Friction coefficient
1	1.380059	0.5830
2	1.257204	0.5480
3	1.354921	0.5300
4	0.6986003	0.5160
5	2.241067	0.5630

# 3 结论

1) 随着 WC 粉末粒度的减小,烧结合金的 WC 晶粒尺寸减小;在中粗粒度范围内,合金中出现 WC 相的不均匀分布现象;当粒度较小时,合金的显微组 织比较均匀,但是容易出现脱碳相。

2) 当 WC 晶粒度较大时,硬质合金的断裂主要以 穿晶断裂为主; 当 WC 晶粒度较小时,合金的断裂主 要以沿晶断裂为主。

3) 随着原始 WC 粒度的减小,抗弯强度的硬度增加,耐磨性能提高,耐磨蚀性变差,断裂韧性降低。 当 WC 粉末粒度为 1.31 μm 时,合金的抗弯强度达到 最大值 2717 MPa,磨损率达到最小值 6.986003×10<sup>-7</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m); 当原始 WC 粒度为 0.83 μm 时,合金硬度 达到最大值 1073 MPa; 当 WC 粒度为 15.30 μm 时, 合金的断裂韧性和耐腐蚀性最好,断裂韧性为 16.6 MPa·m<sup>1/2</sup>,自腐蚀电流密度为 3.29424×10<sup>-5</sup>A/cm<sup>2</sup>,自 腐蚀电位为-0.097 V。

#### REFERECES

 CHANG S H, CHEN Song-ling. Characterization and properties of sintered WC-Co and WC-Ni-Fe hard metal alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 585: 407-413.

- [2] REN Xiao-yong, MIAO He-zhou, PENG Zhi-jian. A review of cemented carbides for rock drilling: An old but still tough challenge in geo-engineering[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2013, 39: 61–77.
- [3] 高建祥,范景莲. 无粘结相 WC 基硬质合金研究进展[J]. 中 国钨业, 2011, 26(6): 22-25.
   GAO Jian-xiang, FAN Jing-lian. Research developments on the binderless WC-based cemented carbide[J]. China Tungsten Industry, 2011, 26(6): 22-25.
- [4] 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.
- [5] UHRENIUS B, PASTOR H, PAUTY E. On the composition of Fe-Ni-Co-WC-based cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1997, 15(1/3): 139–149.
- [6] WANG X, FANG Z Z, HONG Y S. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC-Co powder[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2008, 26(3): 232–241.
- [7] HUANG S G, LI L, VANMEENSEL K, BIEST O V, VLEUGELS J. VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and NbC doped WC-Co cemented carbides prepared by pulsed electric current sintering[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2007, 25(5/6): 417–422.
- [8] SUN Lan, YANG Tian-en, JIA Cheng-chang, XIONG Ji. VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> doped ultrafine WC-Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(2): 147–152.
- [9] SU Wei, SUN Ye-xi, YANG Hai-lin, ZHANG Xian-qi, RUAN Jian-ming. Effects of TaC on microstructure and mechanical properties of coarse WC-9Co cemented carbides[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1194–1199.
- [10] 娄 静,易健宏,周承商. 微波烧结 WC-Co 硬质合金致密化与晶粒生长[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 1976–1983.
  LOU Jing, YI Jian-hong, ZHOU Cheng-shang. Densification and grain growth of microwave sintered WC-Co cemented carbide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 1976–1983.
- [11] 鲍 瑞,易健宏. 微波烧结技术在硬质合金制备中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1544-1561.
  BAO Rui, YI Jian-hong. Application of microwave sintering technology in cemented carbide preparation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1544-1561.
- [12] BORGH I, HEDSTROM P, PRESSON T, NORGREN S, BORGENSTAM A, AGREN J, ODQVIST J. Microstructure, grain size distribution and grain shape in WC-Co alloys sintered at different carbon activities[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2014, 43(3): 205–211.

- [13] GU Li-ning, HUANG Ji-wu, XIE Chen-hui. Effects of carbon content on microstructure and properties of WC-20Co cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2014, 42: 228–232.
- [14] SAITO H, IWABUCHI A, SHIMIZU T. Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide[J]. Wear, 2006, 261(2): 126–132.
- [15] 吴冲浒,谢海唯,郑爱钦,肖满斗. Co含量与烧结温度对纳米 晶 WC-Co 硬质合金结构与性能的影响[J]. 粉末冶金材料科 学与工程, 2013, 18(2): 309-314.

WU Chong-xu, XIE Hai-wei, ZHENG Ai-qin, XIAO Man-dou. Effects of Co content and sintering temperature on microstructure and properties of nano-crystalline cemented carbides[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2013, 18(2): 309–314.

- [16] 周新华, 王力民. 球磨时间对粗晶硬质合金性能的影响[J]. 硬质合金, 2008, 25(1): 23-27.
   ZHOU Xin-hua, WANG Li-min. Effect of milling time on performance of coarse-grained cemented carbide[J]. Cemented Carbide, 2008, 25(1): 23-27.
- [17] 谢 宏, 萧逸锋, 何跃辉, 丰 平, 黄自谦. 低压烧结对硬质 合金组织和性能的影响[J]. 中国钨业, 2006, 21(6): 27-31.
  XIE Hong, XIAO Yi-feng, HE Yue-hui, FENG Ping, HUANG Zi-qian. Effects of sinter-HIP on microstructure and properties of cemented carbides[J]. China Tungsten Industry, 2006, 21(6): 27-31.
- [18] 李晨辉,余立新,熊惟皓. WC 的粒度对 WC-Co 硬着合金断裂 韧性的影响[J]. 硬质合金, 2001, 18(3): 138-141.
  LI Chen-hui, YU Li-xin, XIONG Wei-hao. Effect of WC particle size on WC-Co cemented carbides fracture toughness[J].
  Cemented Carbide, 2001, 18(3): 138-141.
- [19] OKAMOTO S, NAKAZONO Y, OTSUKA K, SHIMOITANI Y, TAKADA J. Mechanical properties of WC/Co cemented carbide with larger WC grain size[J]. Materials Characterization, 2005, 55(4/5): 281–287.
- [20] 沈志农,杨 立. 细WC配比对非均匀Y20C合金性能的影响
   [J]. 硬质合金, 2011, 28(3): 163-176.
   SHEN Zhi-nong, YANG Li. Effect of matching of fine WC powders on the properties of non-honmogeneous YG20C cemented carbides[J]. Cemented Carbide, 2011, 28(3): 163-176.
- [21] DENG Jian-xin, ZHANG Hui, WU Ze, LIAN Yun-song, ZHAO Jun. Friction and wear behaviors of WC/Co cemented carbide tool materials with different WC grain sizes at temperatures up to 600 °C[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2011, 31: 196–204.
- [22] KONYASHIN I, RIES B. Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Part I: ASTM wear tests[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2014, 46: 12–19.
- [23] KELLNER F J J, HILDEBRAND H, VIRTANEN S. Effect of

WC grain size on the corrosion behavior of WC-Co based hardmetals in alkaline solutions[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009, 27(4): 806–812.

[24] 林春芳, 杜玉国, 孙 丹, 陈蓓瑾, 刘莹华. Ni、Cr 对碳化钨 基硬质合金耐腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(9): 678-681.

LIN Chun-fang, DU Yu-guo, SUN Dan, CHEN Bei-jin, LIU Ying-hua. Influence of Ni and Cr on anti-corrosion performance of tungsten carbide base hard alloy[J]. Corrosion &Protection, 2010, 31(9): 678–681.

- [25] ESPINOSA-FERNANDEZ L, BORELL A, SALVADOR M D, GUTIREER-GONZALEZ C F. Sliding wear behavior of WC-Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-VC composites fabricated by conventional and non-conventional techniques[J]. Wear, 2013, 307(1/2): 60–67.
- [26] TRAN B T, ZUHAILAWATI H, AHMAD Z A, ISHIHARA K N. Grain growth, phase evolution and properties of NbC carbide-doped WC-10AISI304 hardmetals produced by pseudo hot isostatic pressing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 552: 20–25.
- [27] LIU Yong, WANG Hai-bing, YANG Jian-gao, HUANG Bai-yun, LONG Zheng-yi. Formation mechanism of cobalt-gradient structure in WC-Co hard alloy[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 4397–4399.
- [28] TRAN B T, ZUHAILAWATI H, AHMAD Z A, ISHIHARA K N. Sintering characteristics and properties of WC-10AISI304 (stainless steel) hardmetals with added graphit[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 605: 210–214.
- [29] 陈振华,姜 勇,陈 鼎,张忠建,徐 涛,彭 文.硬质合金的疲劳与断裂[J]. 中国有色金属学报,2011,21(10): 2394-2401.

CHEN Zhenhua, JIANG Yong, CHEN Ding, ZHANG Zhong-jian, XU Tao, PENG Wen. Fatigue and fracture of cemented carbides[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2394–2401.

- [30] MILMAN Y V, CHUGUNOVA S, GONCHARUCK V, LUYCKX S, NORTHROP I T. Low and high temperature hardness of WC-6wt%Co alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1997, 15(1/3): 97–101.
- [31] AKHTAR F, HUMAIL I S, ASKARI S J, TIAN Jian-jun, GUO Shi-ju. Effect of WC particle size on the microstructure, mechanical properties and fracture behavior of WC-(W,Ti,Ta)C-6wt%Co cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2007, 25(5/6): 405–410.
- [32] 胡山,张忠建,徐涛,彭文,金鹏,陈 鼎,陈振华. 疲劳预裂 SENB 法测试硬质合金的断裂韧性[J]. 硬质合金, 2013, 30(4): 217-222.
  HU Shan, ZHANG Zhong-jian, XU Tao, PENG Wen, JIN Peng, CHEN Ding. Research on fatigue precracking SENB to determine fracture toughness of cemented carbide[J]. Cemented

Carbide, 2013, 30(4): 217-222.

- [33] 易丹青,陈丽勇,刘会群,王 斌,聂 灿. 硬质合金电化学腐蚀行为的研究进展[J]. 硬质合金,2012,29(4):238-253.
  YI Dan-qing, CHEN Li-yong, LIU Hui-qun, WANG Bin, NIE Can. Research progress on electrochemical corrosion behavior of cemented carbide[J]. Cemented Carbide, 2012, 29(4): 238-253.
- [34] 余金川. 硬质合金复合辊环材料的制备及其组织、性能研究
  [D]. 长沙: 中南大学, 2015: 16-17.
  YU Jin-chuan. Study on preparation, microstructure and mechanical properties of cemented carbides used for composite roll collar[D]. Changsha: Central South University, 2015: 16-17.
- [35] 王向龙. 不锈钢耐腐蚀性测量技术的研究[D]. 杭州: 浙江工 业大学, 2013: 2-3.

WANG Xiang-long. Technology research of measurement on

stainless steel corrosion[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013: 2–3.

- [36] 王 恒. 低碳球铁的耐磨和耐腐蚀性能研究[D]. 昆明: 昆明 理工大学, 2012: 77-79.
   WANG Heng. Study on unwear and corrosion resistance properties of low-carbon ductile iron[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2002: 77-79.
- [37] PIRSO J, LETUNOVITS S, VILJUS M. Friction and wear behavior of cemented carbides[J]. Wear, 2004, 257(3/4): 257–265.
- [38] SHEIKH-AHMAD J Y, BAILEY J A. The wear characteristics of some cemented tungsten carbides in machining particleboard[J]. Wear, 1999, 225/229: 256–266.

# Effects of WC particle size on microstructure and properties of WC-15Fe-5Ni cemented carbides

ZHU Bin, BAI Zhen-hai, GAO Yang, LUO Bing-hui

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The WC-15%Fe-5%Ni cemented carbides with five different WC particle sizes ranging from  $0.83-15.03 \,\mu\text{m}$  were fabricated by 1450 °C sinter-HIP sintering. The effects of WC particle size on the microstructure and properties of cemented carbides were investigated by SEM, XRD, EDS, mechanical property tester, wear testing machine and electrochemical workstation. The results show that, with the particle size of WC decreasing, the WC grain size decreases, the bending strength and hardness increase, the fracture toughness decreases, the acidic corrosion resistance decreases, wear resistance increases. The fracture mold of cemented carbides with larger WC grain size is mainly transgranular fracture, but the fracture mold of cemented carbides with smaller WC grain size is mainly intergranular fracture. When WC particle size is  $1.31 \,\mu\text{m}$ , the combination properties of alloy are the best. The bending strength, hardness, fracture toughness, wear rate and the corrosion current densities are 2717 MPa, 960 MPa, 10.7 MPa·m<sup>1/2</sup>,  $6.986003 \times 10^{-7} \,\text{mm}^3/(\text{N·m})$  and  $3.43698 \times 10^{-5} \,\text{A·cm}^{-2}$ , respectively.

Key words: WC powder; WC-15%Fe-5%Ni cemented carbide; microstructure; mechanical property

Foundation item: Project (20120619) supported by the Nonferrous Research Foundation of Hunan Province, China Received date: 2015-09-08; Accepted date: 2016-01-20

Corresponding author: LUO Bing-hui; Tel: +86-731-88830333; E-mail: lbh@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)