DOI：10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.08.06

Cr_3C_2 对 SPS 烧结 WC-6Co 硬质合金组织与性能的影响

张雪辉，黄 柱，徐 畅，李晓闲，蔡志勇，陈 颢

(江西理工大学 材料科学与工程学院，赣州 341000)

摘 要：采用 SPS 烧结技术制备 WC-6Co-$x$$Cr_3C_2$($x$=0~0.6%，质量分数)硬质合金，并通过 SEM、EDS、力学性能测试仪、摩擦磨损试验机和电化学工作站等测试手段研究 Cr_3C_2 含量对 SPS 烧结 WC-6Co 硬质合金显微组织和性能的影响。结果表明：随着 Cr_3C_2 添加量的增大，合金的晶粒异常长大现象消失，晶粒变得细小均匀；同时发现 Cr_3C_2 的添加可以明显改善合金的力学性能、摩擦磨损性能和耐腐蚀性能。当其添加量为 0.45%时，合金综合性能最优，硬度为 1933 HV_{30}，断裂韧性达到 12.5 $MPa·m^{1/2}$。

关键词：WC-6Co 硬质合金；显微组织；力学性能；耐腐蚀性能

文章编号：1004-0609(2017)-08-1580-09 **中图分类号**：TG146.4 **文献标志码**：A

WC-Co 硬质合金是以 WC 作为硬质相，Co 作为粘结相，通过粉末冶金方法制备出的合金材料。因其具有独特的高硬度、高耐磨性，高抗压强度，高弹性模量，优良的耐腐蚀性和低热膨胀系数等特性，而广泛应用于切削工具、矿山工具、航空航天、仪表和机械等诸多工业领域中[1−4]。近年来，随着电子工业和汽车工业等高端制造产业的迅猛发展，对高性能细晶 WC-Co 硬质合金产品的需求日益增大。研究表明，当 WC 晶粒尺寸减小到亚微米以下时，硬质合金的硬度和耐磨性、强度和韧性均显著提高[5−7]。然而，细小原始 WC 粉末颗粒表面能较大，容易发生团聚，烧结过程中 WC 晶粒会迅速长大。因此，如何有效控制硬质合金制备过程中 WC 晶粒的长大显得尤为关键。许多科研工作者通过在硬质合金粉末中添加晶粒长大抑制剂，如 Cr_3C_2、VC、TaC 和 NbC 等，来抑制 WC 晶粒的迅速长大[8−11]。其中，Cr_3C_2 因价格低廉和高的 Co 相溶解度，且二元共晶温度很低，因而在 WC 晶粒长大抑制剂中应用尤为广泛[12]。但是，在传统的液相烧结过程中，添加微量的晶粒长大抑制剂，WC 晶粒的异常长大现象依旧难以有效避免[13−14]。

放电等离子体烧结(SPS)是一种快速活化烧结技术，是将脉冲电流直接通入粉体颗粒，利用粉体颗粒间产生的放电等离子体实现辅助强化烧结，具有烧结温度低、升温速率快、保温时间短、组织细小均匀等特性[15−17]。该烧结技术已被广泛应用于细颗粒陶瓷材料、金属陶瓷复合材料的制备[18]。目前，已有部分研究人员采用 SPS 技术制备超细硬质合金以及纳米级硬质合金，被证实对晶粒长大具有良好的抑制作用[19−23]。基于此，本文作者以 Cr_3C_2 为晶粒长大抑制剂，并辅以 SPS 活化烧结技术联合抑制硬质合金烧结过程中 WC 晶粒的长大，系统研究 Cr_3C_2 不同添加量对 SPS 烧结合金材料的显微组织结构、力学性能以及耐腐蚀性能的影响规律及作用机理。

1 实验

实验采用 WC 粉、Co 粉和 Cr_3C_2 粉末为原料粉末，费氏粒度分别为 1.2、1.4 和 1.3 μm。根据硬质合金的成分设计表(表 1 所示)混合原料，在 GMJ/B 型罐磨球磨机上进行湿磨，溶剂为酒精，球料比为 5:1(质量比)，球磨时间为 48 h，球磨机转速为 200 r/min。球磨后复合粉末经 80 ℃真空烘干并过筛。原料粉末及球磨粉末形貌如图 1 所示。硬质合金的烧结致密化过程在 SPS−20T−10 型放电等离子体烧结炉中进行，烧结工艺为：烧结温度 1250 ℃，保温时间 5 min，烧结压力

基金项目：江西省自然科学基金资助项目(20161BAB206136，20151BAB216015，20161BAB216121)；江西省教育厅科技计划项目(GJJ150638)；国家自然科学基金资助项目(51504104)

收稿日期：2016-06-28；**修订日期**：2016-10-28

通信作者：陈 颢，教授，博士；电话：0797-8312422；E-mail: chenhao_168@163.com

表 1　硬质合金的成分

Table 1　Nominal composition of cemented carbides

Alloy No.	Mass fraction/%		
	WC	Co	Cr_3C_2
1	94	6	0
2	94	6	0.15
3	94	6	0.30
4	94	6	0.45
5	94	6	0.60

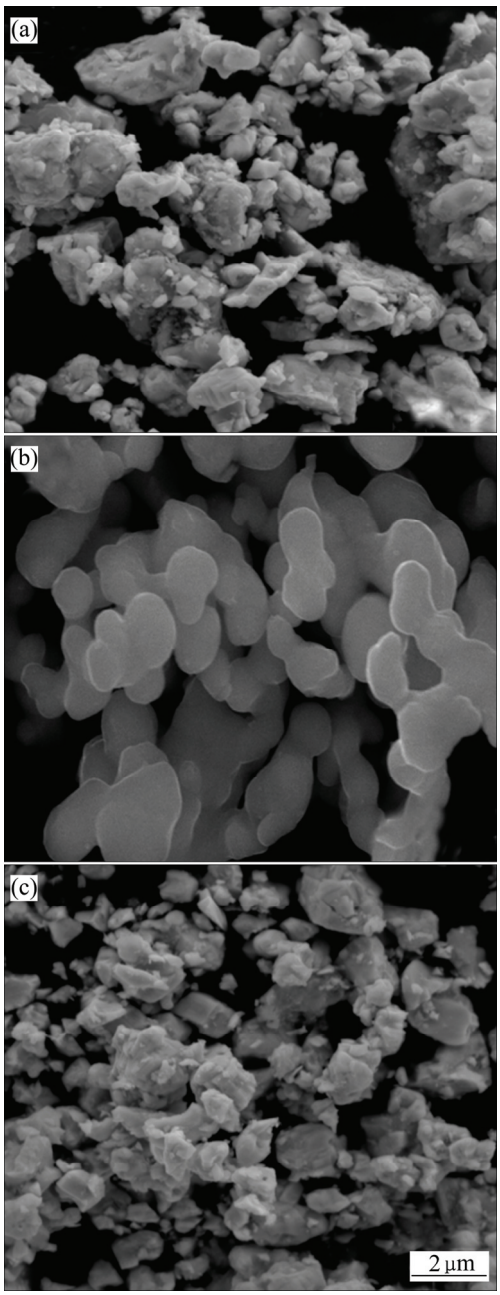

图 1　原始粉末的 SEM 像

Fig. 1　SEM images of raw materials: (a) WC powder; (b) Co powder; (c) WC/Co composite powder

45 MPa，真空度＜10 Pa。

采用阿基米德排水法测量合金的密度，实际密度除以理论密度即可得到合金的致密度；采用 HXD−1000TMC/LCD 数显显微硬度计测量合金的显微硬度，载荷为 294 N，时间 10 s；合金的断裂韧性 K_{IC} 用压痕法测量得到；采用 Nova Nano SEM 场发射扫描电镜观察合金的显微组织结构，并用截线法计算平均晶粒尺寸；合金的耐磨性能测试在 MRH−3G 型高速环块摩擦磨损试验机上进行，试样尺寸大小为 6 mm×7 mm×30 mm，环状摩擦副为 45 号淬火钢，加载力 200 N，滑动速度 25 m/min，时间 1 h，环境温度(25±3) ℃，湿度(60±2)%。采用 NanoMap500LS 三维扫描轮廓仪观察磨损后试样的磨痕宽度及磨痕深度；合金的腐蚀性能在 CHI660E 电化学工作站上进行，采用标准三电极体系，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，腐蚀液分别为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液(酸性环境)和 1 mol/L 的 NaOH 溶液(碱性环境)，扫描速率为 1 mV/s，扫描电位为−1.5~1 V。

2　结果与分析

2.1　合金的显微组织

合金的显微组织如图 2 所示。由图 2 可知，在未添加 Cr_3C_2 的情形下，合金中 WC 晶粒有部分异常长大的情况，随着晶粒长大和抑制剂 Cr_3C_2 的加入，WC 晶粒的长大情况得到抑制，且随着 Cr_3C_2 添加量的增大，晶粒长大抑制现象越明显。利用截线法计算出 WC 晶粒的大小及分布状况(见图 3)。从图 3 也可以看出，WC 的平均晶粒尺寸由未添加 Cr_3C_2 时的 1.05 μm 逐渐下降至 0.6% Cr_3C_2 时的 0.81 μm，下降幅度明显，同时晶粒尺寸的分布范围逐渐变窄，更为均匀化。这一现象充分说明了 Cr_3C_2 对 WC 晶粒长大具有明显的抑制作用。Cr_3C_2 可以有效抑制 WC 晶粒长大的原因主要有以下 3 种[8]：1) Cr_3C_2 优先溶解于 Co 相中，并吸附于 WC 颗粒表面，降低 WC 的表面能，从而降低了 WC 在液相中的溶解速度；2) Cr_3C_2 沿着 WC/WC 界面偏析，阻碍了 WC 界面的迁移，防止 WC 颗粒发生聚集长大；3) Cr_3C_2 的加入能有效降低 WC 在合金中的溶解度。

2.2　合金的致密度

合金的致密度和 WC 的平均晶粒尺寸直接影响着硬质合金的性能好坏。图 4 所示为不同 Cr_3C_2 添加量

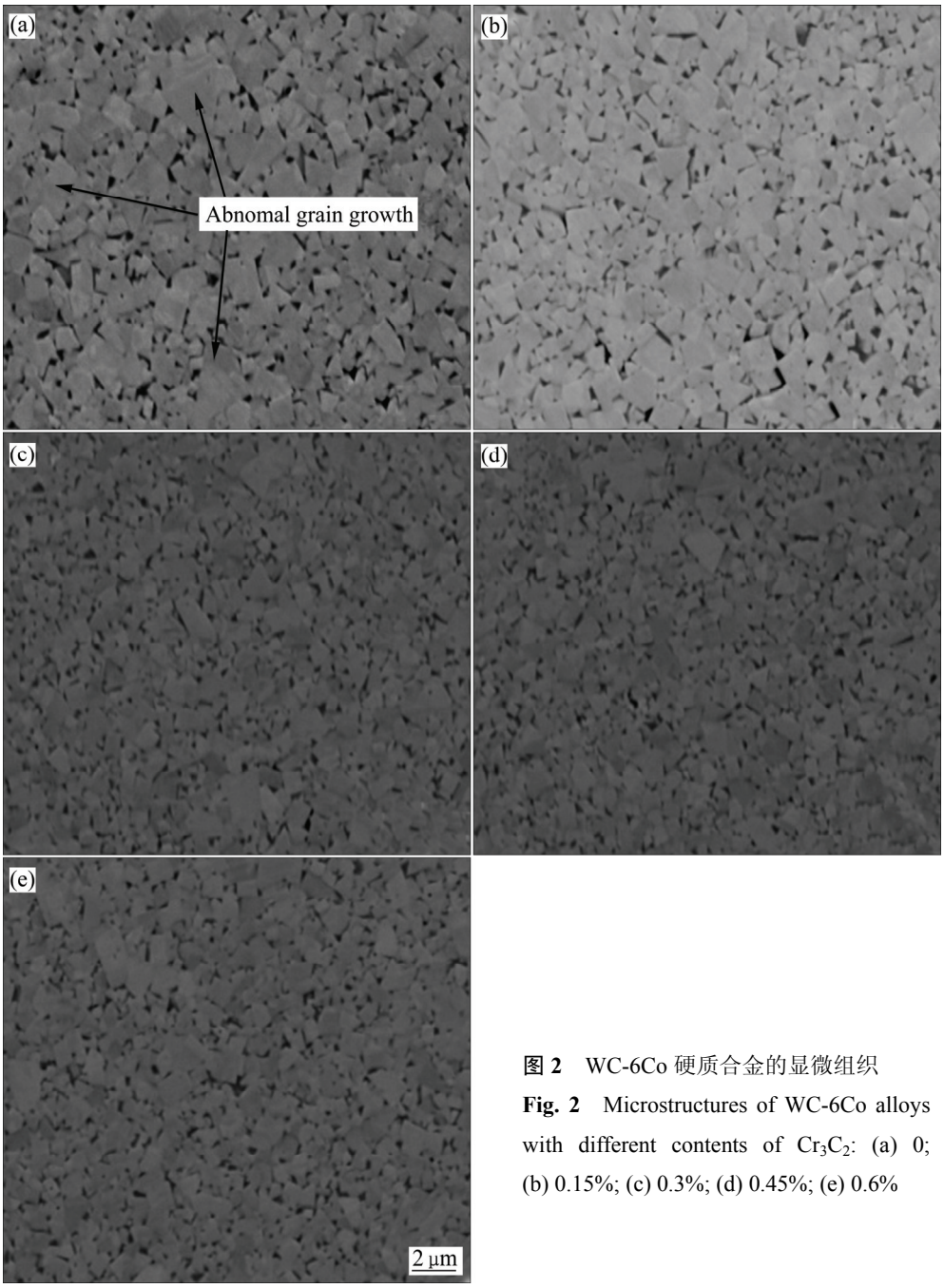

图 2 WC-6Co 硬质合金的显微组织

Fig. 2 Microstructures of WC-6Co alloys with different contents of Cr_3C_2: (a) 0; (b) 0.15%; (c) 0.3%; (d) 0.45%; (e) 0.6%

的 SPS WC-6Co 硬质合金的致密度变化曲线。由图 4 可知，经 SPS 烧结致密化后，合金的致密度基本都维持在 99%以上。同时观察可发现，合金的致密度随 Cr_3C_2 添加量的增大呈缓慢下降趋势。这主要归因于 Cr_3C_2 的密度远低于 WC 的理论密度，当其添加时，会降低烧结后合金的相对密度。另一方面，在较低温度下烧结时，液相 Co 形成量较少，导致 Cr_3C_2 在液相 Co 中的溶解度减少，当 Cr_3C_2 添加量增多时，多余的 Cr_3C_2 会沉积在 WC/Co 晶界上，极大地影响合金的致密化过程[20]，并且 Cr_3C_2 易于溶解于 Co 相中，阻碍 WC 在液相 Co 中的溶解−析出过程，从而使 Co 相的流动性变差，致使其不能充分地填充孔隙，导致合金致密度降低。

2.3 合金的力学性能

图 5 所示为 Cr_3C_2 的添加对 WC-6Co 硬质合金硬度及断裂韧性的影响。由图 5 可知，合金试样的显微硬度值和断裂韧性均呈现出先增大后下降的趋势。并且当 Cr_3C_2 添加量为 0.45%时，合金的综合性能最优，此时硬度为 1933 HV_{30}，断裂韧性达 12.5 $MPa·m^{1/2}$。

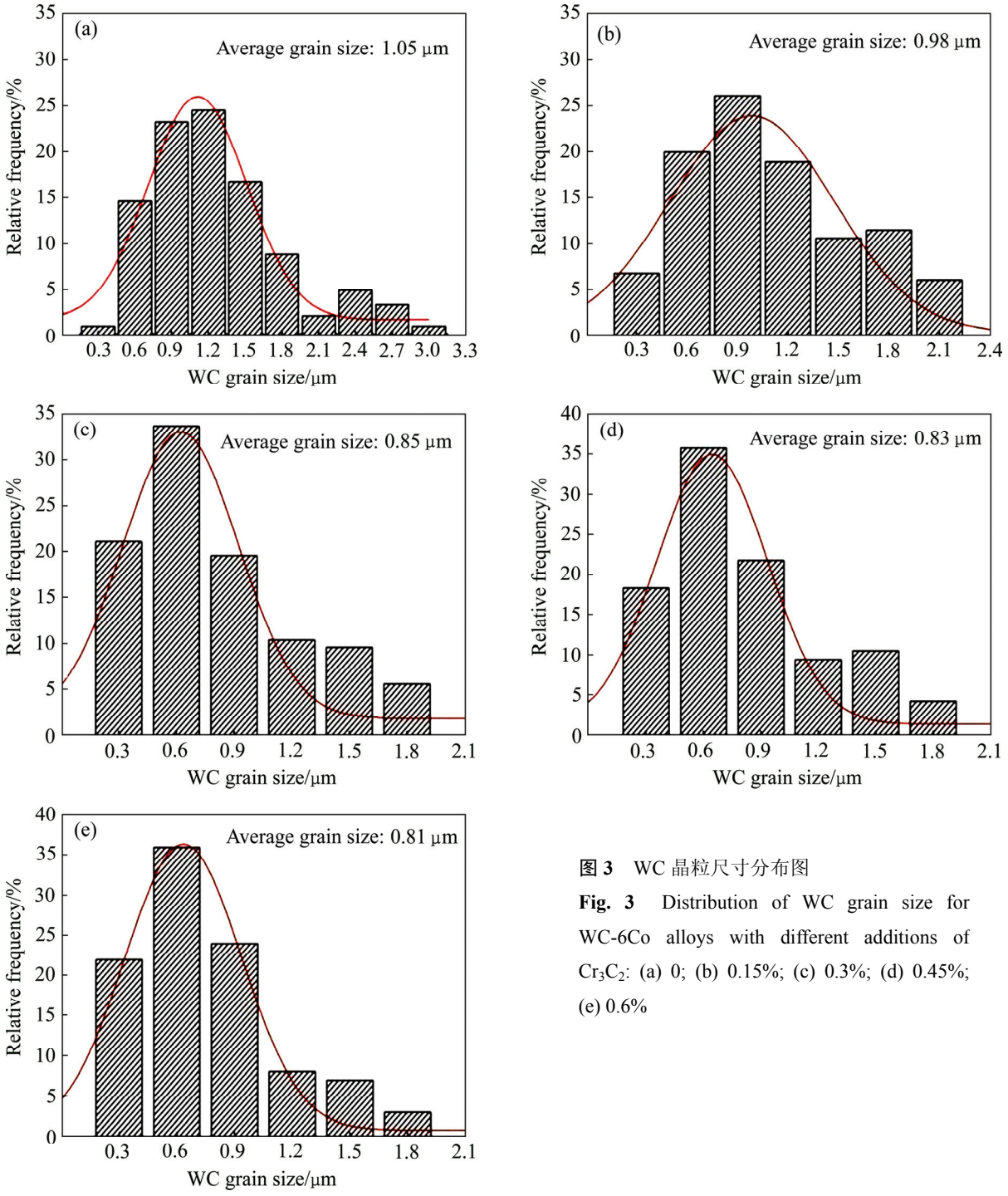

图 3　WC 晶粒尺寸分布图

Fig. 3　Distribution of WC grain size for WC-6Co alloys with different additions of Cr_3C_2: (a) 0; (b) 0.15%; (c) 0.3%; (d) 0.45%; (e) 0.6%

产生这种变化趋势的原因如下：1) Cr_3C_2 的添加可以有效抑制 WC 晶粒的非均匀长大，使合金晶粒尺寸细小均匀。根据霍尔佩奇公式可知，晶粒尺寸越细小，合金强度和硬度越高；但是当抑制剂的添加量过高时，会有较粗大的第二相(W)C 在晶界上析出[24]。同时，抑制剂的过量加入对合金的致密化过程也会产生影响，致使合金致密度下降，最终导致合金的硬度值略微下降。2) 合金的断裂韧性主要受 WC 晶粒尺寸和粘结相(Co 相)含量的影响。本研究中 Co 相的含量是固定不变的，因此，合金的断裂韧性主要受 WC 晶粒尺寸的影响。当 WC 晶粒均匀细小时，其对裂纹扩展的阻碍作用得到增强，断裂韧性将增大。但是过量 Cr_3C_2 的加入会降低 Co 相对 WC 晶粒的润湿性，使合金易于产生微孔缺陷，断裂时微孔有可能成为裂纹源，且裂纹容易沿着微孔缺陷进行扩展[25]，所以导致合金断裂韧性的下降。因此，在 WC-Co 硬质合金的制备过

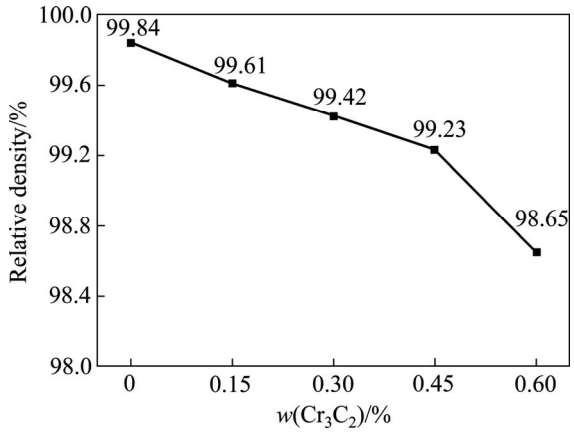

图 4 Cr_3C_2 添加量对 WC-6Co 合金致密度的影响

Fig. 4 Effect of Cr_3C_2 content on relative density of WC-6Co alloys

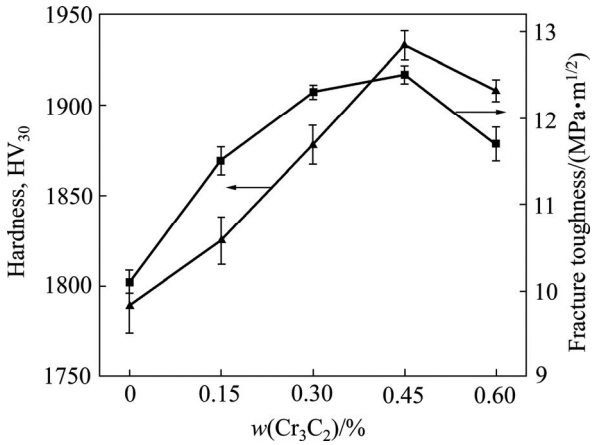

图 5 Cr_3C_2 添加量对 WC-6Co 合金硬度和断裂韧性的影响

Fig. 5 Effect of Cr_3C_2 content on hardness and fracture toughness of WC-6Co alloys

程中，Cr_3C_2 的添加量应适宜。

2.4 合金的摩擦磨损性能

WC-6Co 硬质合金的摩擦磨损性能如图 6、7 及表 2 所示。由图 6、7 和表 2 可知，Cr_3C_2 的加入可以有效提高合金的摩擦磨损性能。未添加 Cr_3C_2 时，因试样刚开始摩擦，表面产生大量的磨屑，致使摩擦因数上升；后期由于产生的磨屑经过试样与摩擦副一段时间的摩擦接触后被镶嵌到试样表面，使摩擦因数趋近平稳状态，并稳定在 0.8 左右。而添加了 Cr_3C_2 之后的试样最后也稳定在某一定值附近，相比较于未添加抑制剂的试样摩擦因数平均值随 Cr_3C_2 增加而逐步变小。抑制剂添加量为 0.45%和 0.6%的试样表现为最好的摩擦性能，摩擦因数最小。而当 Cr_3C_2 添加量为 0.6%时，由于合金的致密度下降，孔隙增加，导致硬度下降，所以耐磨性能稍微有所下降，摩擦因数比添加 0.45%Cr_3C_2 的合金略高。同时可以发现，随着 Cr_3C_2 添加量的增加，试样的磨痕宽度和磨痕深度越来越小，表明合金的耐磨性能越来越好。其原因如下：Cr_3C_2 的添加可以抑制 WC 晶粒的长大，增加晶粒表面积和晶粒间的结合力，使 Co 相更均匀地分布在其周围，并能有效增加试样的硬度，而硬度和耐磨性之间存在正相关性[25−27]。因此，硬度越大，合金耐磨性越好。

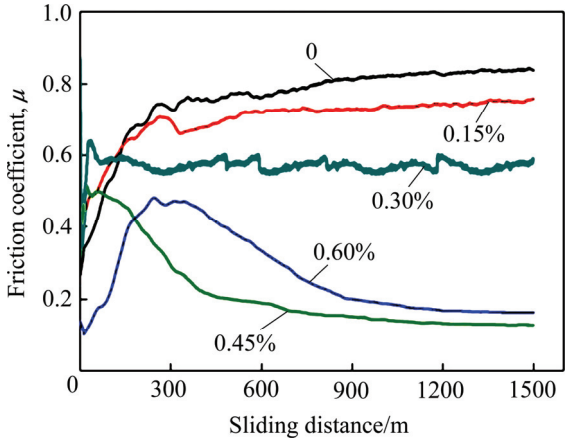

图 6 Cr_3C_2 添加量对 WC-6Co 合金摩擦因数的影响

Fig. 6 Effect of Cr_3C_2 addition on friction coefficient of WC-6Co alloys

2.5 合金的耐腐蚀性能

由于 WC-6Co 硬质合金中硬质相 WC 和粘结相 Co 的标准电极电位不同，合金容易产生腐蚀倾向。图 8 所示为合金在酸性腐蚀介质中的极化曲线，相关的腐蚀性能参数如表 3 所示。结合图 8 和表 3 可以看出，合金的自腐蚀电位 φ_{corr} 值均在 0.37~0.24 V 之间，表明其电化学腐蚀倾向相近。合金的自腐蚀电流密度随着 Cr_3C_2 添加量的增加逐渐减小。同时可以发现，当 Cr_3C_2 添加量为 0.6%时，合金在 0~0.5 V 区间内，电流密度随着电位的升高呈现出先升高然后降低，最后稳定的现象。由于腐蚀电流一直维持在较高的水平，该现象被称为“伪钝化”[29]。上述现象产生的原因如下：随着电极电位的升高，合金表面产生一层钝化膜，从而阻止了溶液与基体的进一步接触，阻碍的腐蚀的进一步进行。当电极电位进一步增大时，钝化膜被击穿，此时腐蚀再次发生，腐蚀电流急剧增加。

图 9 所示为合金在碱性腐蚀介质下的极化曲线，其腐蚀性能参数如表 4 所示。结合图 9 和表 4 可知，当电极电位在−1.05~−1.09 之间时，合金先后进入阳极极化区发生腐蚀。未添加 Cr_3C_2 时，合金的自腐蚀电

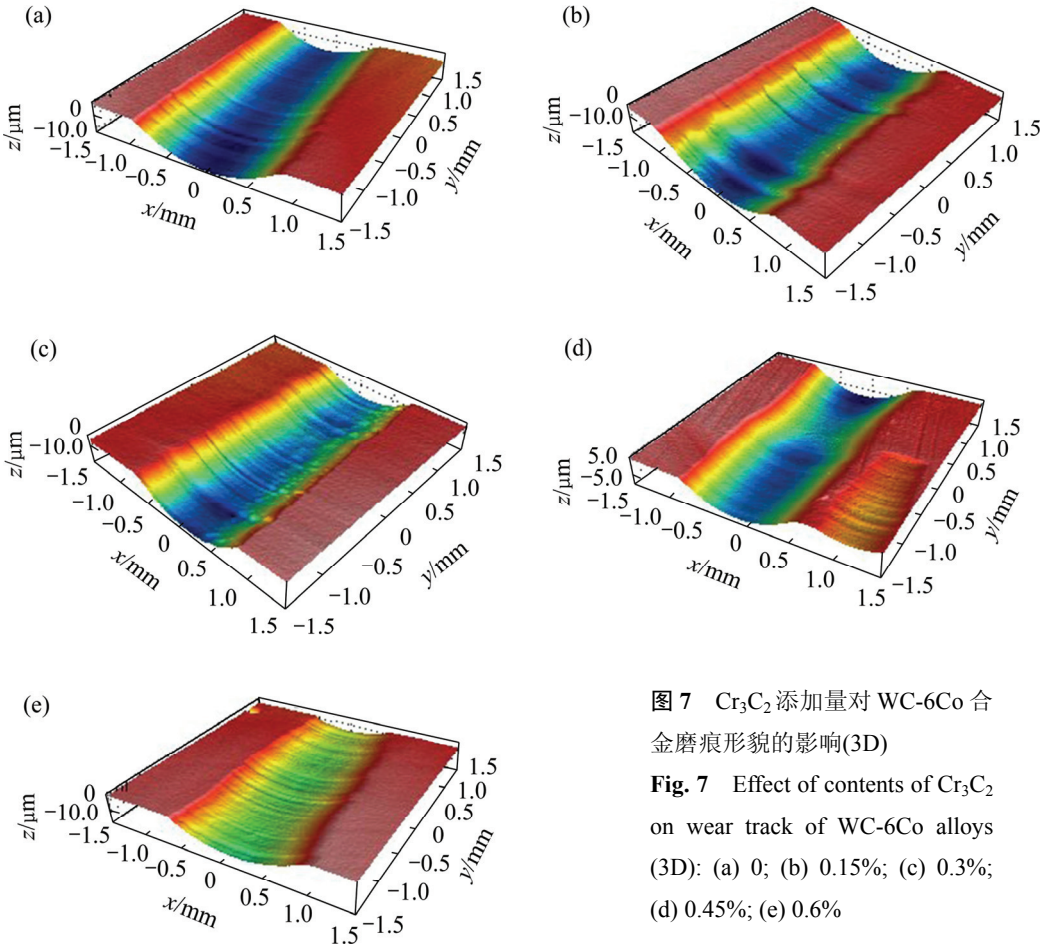

图 7　Cr_3C_2 添加量对 WC-6Co 合金磨痕形貌的影响(3D)

Fig. 7　Effect of contents of Cr_3C_2 on wear track of WC-6Co alloys (3D): (a) 0; (b) 0.15%; (c) 0.3%; (d) 0.45%; (e) 0.6%

表 2　WC-6Co-$x$$Cr_3C_2$ 硬质合金的摩擦磨损性能

Table 2　Wear properties of WC-6Co-$x$$Cr_3C_2$ cemented carbides

Alloy No.	$w(Cr_3C_2)$/%	Wear depth/μm	Wear width/mm
1	0	17.03	2.56
2	0.15	15.46	2.38
3	0.30	14.38	2.12
4	0.45	12.38	1.85
5	0.60	13.14	1.97

流密度最大，为 20.56 μA/cm^2。随着 Cr_3C_2 添加量的递增，自腐蚀电流密度逐渐减小。从图 9 中同时可以看出，从−0.75 V 开始，合金均进入钝化区，后期当电极电位进一步增加时，钝化层被腐蚀，腐蚀电流急剧增加。

综合合金酸碱腐蚀介质中的极化曲线及腐蚀数据可以发现，晶粒长大抑制剂 Cr_3C_2 的添加可以同时提高合金在酸性、碱性环境中的耐腐蚀性能。研究表明[29]：WC-Co 硬质合金的耐腐蚀性很大程度上决定于在液相 Co 中 W、C 元素的含量。随着晶粒尺寸的减小，W、C 元素在液相 Co 中的含量增加，从而导致了 FCC 结构 Co 的含量相对于整体 Co 含量的比例增加。在合金腐蚀过程中，腐蚀电流随着 FCC 结构 Co 含量

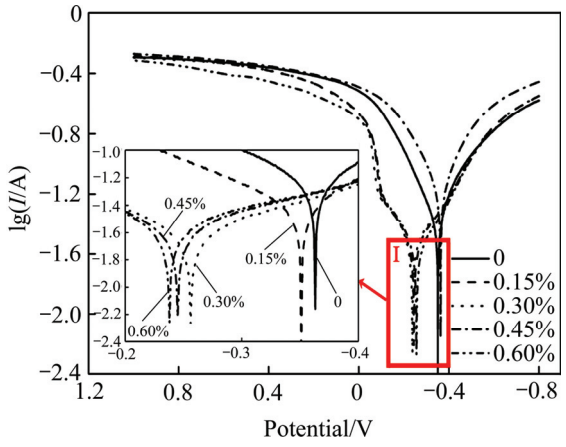

图 8　酸性介质中 Cr_3C_2 添加量对 WC-6Co 合金极化曲线的影响

Fig. 8　Effect of Cr_3C_2 contents on polarization curves of WC-6Co alloys in acidic medium (Inset is magnification of region Ⅰ)

表 3 酸性介质中 WC-$x$$Cr_3C_2$-6Co 合金的腐蚀性能参数

Table 3 Corrosion performance parameters of WC-$x$$Cr_3C_2$-6Co alloys in acidic medium

$w(Cr_3C_2)$/%	Average grain size/μm	φ_{corr} (vs SCE)/V	J_{corr}/(μA·cm^{-2})	R_t/(Ω·cm^2)
0	1.05	−0.360	10.02	4256
0.15	0.98	−0.351	9.63	4342
0.30	0.85	−0.332	8.25	4385
0.45	0.83	−0.242	7.65	4428
0.60	0.81	−0.249	7.38	4468

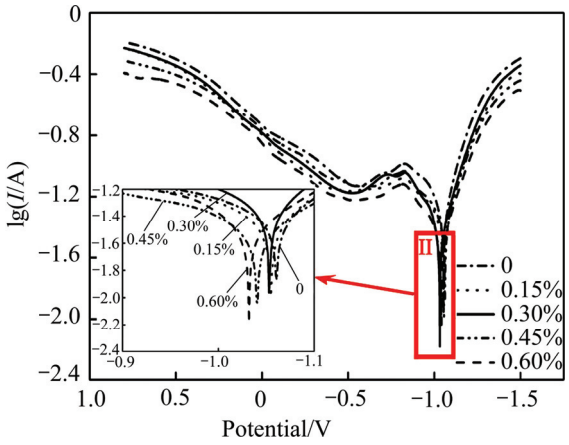

图 9 碱性介质中 Cr_3C_2 添加量对 WC-6Co 合金极化曲线的影响

Fig. 9 Effect of Cr_3C_2 contents on polarization curves of WC-6Co alloys in alkaline medium (Inset is magnification of region Ⅱ)

表 4 碱性介质中 WC-6Co-$x$$Cr_3C_2$ 腐蚀性能参数

Table 4 Corrosion performance parameters of WC-6Co-$x$$Cr_3C_2$ in alkaline medium

$w(Cr_3C_2)$/%	Average grain size/μm	φ_{corr} (vs SCE)/V	J_{corr}/(μA·cm^{-2})	R_t/(Ω·cm^2)
0	1.05	−1.082	20.56	1628
0.15	0.98	−1.086	19.83	1765
0.30	0.85	−1.056	18.45	1829
0.45	0.83	−1.072	18.02	1861
0.60	0.81	−1.076	17.76	1923

的增加而降低，故 WC-Co 硬质合金的耐腐蚀性随着 WC 晶粒尺寸的降低而升高。另一方面，硬质合金中 Co 粘结相在溶液中最先被腐蚀，而 Co 的耐腐蚀性因为 Cr_3C_2 的添加而增强，所以导致整个硬质合金的耐腐蚀性能的增强。

3 结论

1) 晶粒长大抑制剂 Cr_3C_2 的添加可以有效抑制 WC-6Co 硬质合金 SPS 烧结过程中 WC 晶粒的长大。当其添加量为 0.6%时，WC 平均晶粒度由 1.05 μm 下降至 0.81 μm。

2) 晶粒长大抑制剂 Cr_3C_2 的添加可以明显提高合金的力学性能，并且当其添加量为 0.45%时，合金的综合力学性能最优，硬度为 1933 HV_{30}，断裂韧性达 12.5 MPa·m$^{1/2}$。

3) 添加 Cr_3C_2 晶粒长大抑制剂同时对 WC-6Co 硬质合金在滑动摩擦状态下与淬硬钢的摩擦磨损性能和酸碱环境下的耐腐蚀性能具有显著的提升效果。

REFERENCES

[1] WATTS J, HILMAS G. Crack deflection in tungsten carbide based laminates[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2006, 24: 222−228.

[2] SHI X L, SHAO G Q, DUAN X L, YUAN R Z, LIN H H. Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29Co nanocrystalline composite powder[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 392: 335−339.

[3] 程继贵, 王华林, 夏永红, 蒋 阳. 功能梯度硬质合金和金属陶瓷材料研究的新进展[J]. 材料导报, 2000, 14(4): 16−18.
CEHN Ji-gui, WANG Hua-lin, XIA Yong-hong, JIANG Yang. New development of functionally gradient cemented carbide and cermet[J]. Materials Review, 2000, 14(4): 16−18.

[4] 张贺佳, 陈礼清, 王文广, 孙 静, 王全兆. 超细晶 WC-10Co 硬质合金制备的主要影响因素[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(6): 47−52.
ZHANG He-jia, CHEN Li-qing, WANG Wen-guang, SUN Jing, WANG Quan-zhao. Main factors influencing preparation of ultra-fine grained WC-10Co cemented carbide[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014, 5(6): 47−52.

[5] 侯克忠, 杨慧敏, 白佳声, 吴菊清. 超细晶 WC-Co 硬质合金的发展及其应用[J]. 粉末冶金工业, 2005, 15(5): 41−45.
HOU Ke-zhong, YANG Hui-min, BAI Jia-sheng, WU Ju-qing. Development of superfine crystalline WC-Co cemented carbides and their applications on hole machining[J]. Powder Metallurgy Industry, 2005, 15(5): 41−45.

[6] 陈振华, 姜 勇, 陈 鼎, 张忠健, 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 Zhen-hua, JIANG Yong, CHEN Ding, ZHANG

Zhong-jian, XU Tao, PENG Wen. The fatigue and fracture of cemented carbides[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. 2011, 21(10): 2394−2401.

[7] 张忠健, 赵声志, 彭　文, 张倩霞, 陈　鼎. 硬质合金疲劳裂纹的萌生与扩展行为[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(12): 3031−3041.
ZHANG Zhong-jian, ZHAO Sheng-wen, PENG Wen, ZHANG Qian-xia, CHEN Ding. The initiation and propagation of fatigue cracks of cemented Carbides[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. 2014, 24(12): 3030−3041.

[8] 付　军, 宋晓艳, 魏崇斌, 刘雪梅, 王海滨, 高　杨, 王　瑶. 复合添加晶粒长大抑制剂对 WC-Co 复合粉烧结硬质合金的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(8): 1928−1934.
FU Jun, SONG Xiao-yan, WEI Chong-bin, LIU Xue-mei, WANG Hai-bin, GAO Yang, WANG Yao. Effect of combined addition of grain growth inhibitors on the cemented carbides prepared by WC-Co composite powder[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(8): 1928−1934.

[9] SU W, SUN Y X, YANG H L, ZHANG X Q, RUAN J M. Effects of TaC on microstructure and mechanical properties of coarse grained WC-9Co cemented carbides[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25: 1194−1199.

[10] LEI Y W, WU E X. Sintering characteristics and microstructure of WC-Co-VC/Cr_3C_2 ultrafine cemented carbides[J]. Rare Metals, 2009, 28(5): 482−486.

[11] 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. The densification and grain growth of WC-Co cemented carbides fabricated by microwave sintering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 1976−1983.

[12] 林晨光, 曹瑞军, 李　艳. 含Cr_3C_2超细晶WC-Co硬质合金烧结过程中微观组织结构的演变[J]. 中国钨业, 2009, 24(5): 93−98.
LIN Chen-guang, CAO Rui-jun, LI Yan. The evolution of micro-structure of ultra-fine grain WC-Co cemented carbide containing Cr_3C_2 during its sintering process[J]. China Tungsten Industry, 2009, 24(5): 93−98.

[13] HUANG S G, LI L, VANMEENSEL K, BIEST O V D, VLEUGELS J. VC, Cr_3C_2 and NbC doped WC-Co cemented carbides prepared by pulsed electric current sintering[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25(4): 417−422.

[14] WANG X Q, XIE Y F, GUO H L, BIEST O V D, VLEUGELS J. Sintering of WC-Co powder with nanocrystalline WC by spark plasma sintering[J]. Rare Metals, 2006, 25(3): 246−252.

[15] LIU X M, SONG X Y, ZHANG J X, ZHAO S X. Temperature distribution and neck formation of WC-Co combined particles during spark plasma sintering[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 488: 1−7.

[16] CHA S I, HONG S H, KIM B K. Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 351: 31−38.

[17] 文　彦, 张钦英, 郭圣达, 苏　伟, 黄　柱, 陈　颢. WC-6Co 硬质合金 SPS 烧结工艺[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(3): 74−78.
WEN Yan, ZHANG Qin-ying, GUO Sheng-da, SU Wei, HUANG Zhu, CHEN Hao. SPS sintering process of WC-6Co cemented carbide[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(3): 74−78.

[18] BONACHE V, SALVADOR M D, ROCHA V G, BORRELL A. Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC-12Co-VC/Cr_3C_2 mixture by spark plasma sintering[J]. Ceramic International, 2011, 37: 1139−1142.

[19] 邱友绪, 李　宁, 张　伟, 文玉华, 张　勇, 周永贵. WC-Co 超细晶硬质合金晶粒长大抑制剂及其机理研究[J]. 硬质合金, 2006, 23(4): 254−257.
QIU You-xu, LI Ning, ZHANG Wei, WEN Yu-hua, ZHANG Yong, ZHOU Yong-gui. Study on inhititor and it's mechanism in WC-Co super-fine cemented carbides[J]. Cemented Carbide, 2006, 23(4): 254−257.

[20] SUN L, JIA C C, CAO R J, LIN C G. Effect of Cr_3C_2 additions on the densification, grain growth and properties of ultrafine WC-11Co composites by spark plasma sintering[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2008, 26: 357−361.

[21] SUN L, YANG T E, JIA C C, XIONG J. VC, Cr_3C_2 doped ultrafine WC-Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29: 147−152.

[22] BONACHE V, SALVADOR M D, ROCHA V G, BORRELL A. Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC-12Co-VC/Cr_3C_2 mixture by spark plasma sintering[J]. Ceramic International, 2011, 37: 1139−1142.

[23] WANG H, ZENG M Q, LIU J W, LU Z C, SHI Z H, OUYANG L Z, ZHU M. One-step synthesis of ultrafine WC-10Co hardmetals with VC/V_2O_5 addition by plasma assisted milling[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 48: 97−101.

[24] 雷贻文. 晶粒长大抑制剂对超细硬质合金性能的影响[D]. 长沙: 中南大学, 2003: 4−6.
LEI Yi-wen. Effect of inhibitor on ultrafine grained cemented carbides[D]. Changsha: Central South University, 2003: 4−6.

[25] 陈　健, 弓满锋, 刘　伟, 曾俊杰, 伍尚华. 添加 TiC 和 Cr_3C_2 对超细 WC-8Co 硬质合金微观结构和性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(5): 1336−1340.
CHEN Jian, GONG Man-feng, LIU Wei, ZENG Jun-jie, WU Shang-hua. Effect of TiC and Cr_3C_2 addition on microstructures and properties of ultrafine WC-8Co cemented carbides[J].

Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(5): 1336−1340.

[26] PIRSO J, LETUNOVISTS S, VILJUS M. Friction and wear behaviour of cemented carbides[J]. Wear, 2004, 257: 257−265.

[27] ESPINOSA L, BONACHA V, SALVADOR M D. Friction and wear behaviour of WC-Co-Cr_3C_2-VC cemented carbides obtained from nanocrystalline mixtures[J]. Wear, 2011, 272: 62−68.

[28] OLSSON M, STRIDH B, SODERBERG S. Sliding wear of hard materials-the importance of a fresh countermaterial surface[J]. Wear, 1988, 124: 195−216.

[29] 马 鋆, 张 立, 南 晴, 解明伟, 冯于平, 雷 霆. Cr、V、Ta 添加剂对超粗晶和特粗晶硬质合金电化学腐蚀行为的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(6): 825−831.
MA Yun, ZHANG Li, NAN Qing, XIE Ming-wei, FENG Yu-ping, LEI Ting. Effects of Cr, V, Ta additives on electrochemical corrosion behaviors of extra coarse and super extra coarse cemented carbides[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2012, 17(6): 825−831.

Effect of Cr_3C_2 on microstructures and properties of WC-6Co cemented carbides prepared by SPS

ZHANG Xue-hui, HUANG Zhu, XU Chang, LI Xiao-xian, CAI Zhi-yong, CHEN Hao

(School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The WC-6Co cemented carbides with various contents of grain growth inhibitors Cr_3C_2 were fabricated by spark plasma sintering (SPS). The effects of Cr_3C_2 amount on the microstructures and performances of the cemented carbides were investigated by SEM, EDS, mechanical property tester, wear testing machine and electrochemical workstation. The results show that, with increasing the amount of Cr_3C_2 in the cemented carbides, the abnormal growth of WC grains disappears and homogeneous submicron-grained microstructure forms. At the same time, the addition of Cr_3C_2 can obviously improve the mechanical properties, wear performance and corrosion resistance of the alloys. When the Cr_3C_2 addition is 0.45%, the comprehensive performances of the alloy are the best. The hardness is 1933 HV_{30} and fracture toughness is 12.5 $MPa·m^{1/2}$.

Key words: WC-6Co cemented carbide; microstructure; mechanical property; corrosion resistance

Foundation item: Projects(20161BAB206136, 20161BAB216121, 20151BAB216015) supported by the National Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China; Project(GJJ150638) supported by the Science and Technology Research Project of Jiangxi Province, China; Project(51504104) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-06-28; **Accepted date:** 2016-10-28

Corresponding author: CHEN Hao; Tel: +86-797-8312422; E-mail: chenhao_168@163.com

(编辑 龙怀中)