DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40197

固−液掺杂 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金的制备与组织性能

秦永强[1]，袁 健[1]，罗来马[1,2]，昝 祥[1,2]，朱晓勇[2]，吴玉程[1,2,3]

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院，合肥 230009；
2. 有色金属与加工技术国家地方联合工程研究中心，合肥 230009；
3. 高性能铜合金材料及成形加工教育部工程研究中心，合肥 230009)

摘 要：本文采用固−液掺杂和 SPS 工艺在 1250 ℃和 50 MPa 下获得高致密的 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金，并研究了 $Y_2(Zr)O_3$ 对 WC-Co 硬质合金的显微组织和力学性能的影响。利用 XRD、SEM、TEM 及维氏硬度计对硬质合金的组成、显微组织、硬度和断裂韧性进行了测量分析。结果表明：含有 0.15%ZrO_2 和 1.30%Y_2O_3 的 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 合金样品的维氏硬度和断裂韧性分别为 1428.6 HV 和 12.8 MPa·$m^{1/2}$，与 WC-Co 样品相比，在保持高硬度的基础上，断裂韧性提升了 17.4%；Y、Zr 和 O 元素以 $Y_2(Zr)O_3$ 化合物的形式存在于 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金，提高了合金的断裂韧性。

关键词：$Y_2(Zr)O_3$；固−液掺杂；SPS；断裂韧性；硬质合金

文章编号：1004-0609(2021)-12-3566-08 **中图分类号**：TG146.4 **文献标志码**：A

引文格式：秦永强, 袁 健, 罗来马, 等. 固−液掺杂 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金制备与组织性能研究[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3566−3573. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40197

QIN Yong-qiang, YUAN Jian, LUO Lai-ma, et al. Preparation, microstructure and properties of solid-liquid doped WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ cemented carbide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3566−3573. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40197

WC-Co 材料因具有卓越的综合力学性能，在生产活动中通常用作凿岩工具、切削工具和机加工零件。WC 相和 Co 相的共同作用使得 WC-Co 硬质合金具有高硬度、足够的断裂韧性、优异的耐磨性和高温强度[1−5]。如今，硬质合金材料的使用越来越广泛，传统的 WC-Co 硬质合金已经逐渐无法满足人们的需求[6]。除了以上应用领域外，硬质合金还用于测量工具、耐磨零件、金属研磨工具、汽缸套和精密轴承的制造[7−8]。这些零件容易断裂，因而要求硬质合金材料具有更优异的性能，例如更高的断裂韧性[9]。因此，提高硬质合金的力学性能非常重要。有研究表明[10−14]，加入添加剂至合金中可将颗粒细化至亚微米甚至纳米级尺寸，提升合金力学性能，其中利用氧化物掺杂的方式提升效果明显。例如，通过加入适量 La_2O_3 可抑制 WC 晶粒生长，使晶粒尺寸分布更均匀，力学性能(如硬度和断裂韧性)得到明显提升。因此，利用氧化物掺杂来改善 WC-Co 硬质合金力学性能是研究重点之一[15−21]。

Y_2O_3 可以作为改善力学性能和延长碳化钨基加工工具产品寿命的有用的氧化物添加剂[22−23]。QIN 等[9]最近的研究表明，Y_2O_3 可以通过增加硬质合金相间结合力来提高断裂韧性。研究表明，硝酸钇六水合物($Y(NO_3)_3·6H_2O$)作为钇源，其在 580 ℃以上加热时会发生热分解，并脱水生成 Y_2O_3[24]；$Zr(NO_3)_4·5H_2O$ 在 600 ℃下加热同样会发生热分解，是制备 ZrO_2 的有效手段之一。以上反应

基金项目：国家重点研发计划资助项目(2019YFE03120002)
收稿日期：2021-05-06；**修订日期**：2021-09-02
通信作者：罗来马，教授，博士；电话：0551-62902604；E-mail：luolaima@126.com

为制造 WC-Co-Y_2O_3-ZrO_2 合金粉末提供了新思路。

通常采用球磨方法引入氧化物添加剂，其操作简单、成本低，但是得到的样品纯度低，颗粒分布不均匀，容易引入新的杂质，这在一定程度上影响到合金的性能[25]。采用固−液掺杂的方式引入氧化物添加剂可以很好地解决球磨方法带来的问题，可以很好地提升合金的性能[9]。

本研究利用固−液掺杂和放电等离子体烧结(SPS)技术制备了 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金[26−27]，研究 $Y_2(Zr)O_3$ 对相对密度、微观结构、硬度和断裂韧性的影响，并与 WC-Co 硬质合金进行比较。

1　实验

1.1　材料制备

WC-Co-Y_2O_3-0.15%ZrO_2 复合粉末由 98.55%的 WC-12Co、1.30%的 Y_2O_3 以及 0.15%的 ZrO_2 组成。以 WC-12Co 粉末(纯度大于 99.9%，如图 1 所示)和 $Y(NO_3)_3·6H_2O$ 以及 $Zr(NO_3)_4·5H_2O$ 水合物作为原料，制备 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金粉末，其成分如表 1 所示(表中为最佳性能合金成分)。

本实验中硬质合金粉末制备步骤如下：1)将 $Y(NO_3)_3·6H_2O$ 与 $Zr(NO_3)_4·5H_2O$ 水合物充分溶解于足量的去离子水，利用 DF−1 可加热磁力搅拌器将 $Y(NO_3)_3·6H_2O$、$Zr(NO_3)_4·5H_2O$ 溶液与 WC-12Co 粉末混合并在磁力转子的适当转速下将水烧干。2)水完全蒸发后，将烧杯放入 DHG−9070 电热恒温鼓风干燥箱进行进一步脱水。3)将硬质合金粉末放入 GSL−1700X 高温管式气氛炉，以 10 ℃/min 的加热速度加热至 600 ℃并保持温度 90 min，并且往管式炉通氩气以防止钴的氧化。

通过以上实验步骤，即可制备出 WC-Co-Y_2O_3-ZrO_2 硬质合金粉末。实验中所设置的工艺参数如表 2 所示。

随后利用 SPS 对 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金粉末烧结。将制备的硬质合金粉末压入直径为 20 mm 的石墨模具，然后将其放入 SPS 设备的真空室。预压力设置为 20 MPa，然后在烧结过程中将压力缓慢升至 50 MPa。烧结温度和保温时间分别为 1150 ℃和 5 min。在温度升至 1150 ℃之前，将样品在 600 ℃的温度下保温 5 min 以排出粉末中的残留空气。加热速率保持为 100 ℃/min。烧结工艺参数如表 3 所示。

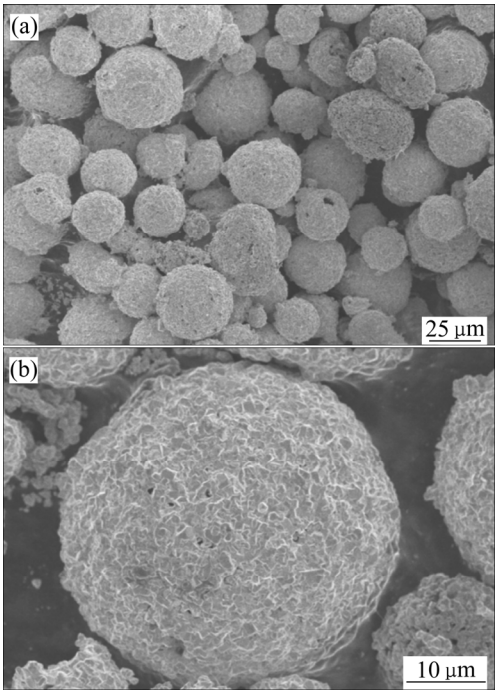

图 1　WC-12Co 粉末扫描形貌图

Fig. 1　SEM images of WC-12Co powder: (a) Low resolution; (b) High resolution

表 1　合金成分列表

Table 1　Composition of alloys

Sample No.	Mass fraction/%		
	WC-12Co	Y_2O_3	ZrO_2
1	100	0	0
2	98.55	1.30	0.15

表 2　制备 WC-Co-Y_2O_3-ZrO_2 粉末设置的工艺参数

Table 2　Parameters for fabrication of WC-Co-Y_2O_3-ZrO_2 powder

Heating temperature of DF-1 heating magnetic agitator/℃	Heating temperature of DHG-9070 electric thermostatic blast drying oven/℃	Heating temperature of calcination/℃
120−140	130−150	580−700

表 3 硬质合金烧结参数

Table 3 Sintering parameters for cemented carbides

Cemented carbides	Pressure/ MPa	Holding time/min	Sintering temperature/℃	Heating rate/(℃·min^{-1})
WC-Co	50	5	1150	100
WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$	50	5	1250	100

1.2 样品表征

通过 X 射线衍射(XRD)分析了 WC-Co 基粉末及其合金。利用扫描电子显微镜(SEM)观察硬质合金的显微组织。利用能谱仪(EDS)分析了微区硬质合金的种类和大致含量。采用透射电子显微镜(TEM)观察硬质合金的显微结构。使用 Nano Measurer 软件测量 WC 的平均粒度。使用阿基米德排水法测量硬质合金的密度。使用维氏硬度计在 10 kg 的载荷下保压 15 s 测试合金硬度。断裂韧性(K_{IC})是根据维氏压痕所制压头角处测量的裂纹长度计算的，其计算公式如下：

$$K_{IC} = 0.028\sqrt{\frac{H_v P}{\sum L}} \quad (1)$$

式中：K_{IC} 为断裂韧性；H_v 为维氏硬度；P 为 10 kg；L 为压痕四个角上产生裂纹的长度。为了测量的准确性，在测量之前已对样品的表面抛光至光亮如镜面。

2 结果与讨论

2.1 物相组成和微观组织

图 2 所示为 WC-Co-Y_2O_3-0.15%ZrO_2 复合粉末的 XRD 谱。由图 2 可见，谱线中存在明显的 WC 相衍射峰，但并未观察到 Y 元素及 Zr 元素的衍射峰。这是因为在添加 1.3%的 Y_2O_3 和 0.15%的 ZrO_2 后，其含量仍未达到衍射峰出现的最低标准。

图 3 所示为 WC-Co-$Y(NO_3)_3$-$Zr(NO_3)_4$ 和 WC-Co-1.3Y_2O_3-0.15ZrO_2 前驱体粉末的 SEM 形貌。如图 3(a)和(b)所示，WC-Co-$Y(NO_3)_3$-$Zr(NO_3)_4$ 前驱体粉末的表面存在明显的 $Y(NO_3)_3$ 和 $Zr(NO_3)_4$ 物质沉淀，与原始 WC-Co 粉末的表面形貌相比有很大改变。这是由于 WC-Co 颗粒表面存在大量 WC 晶粒及密集分布的晶界，其凹凸不平的颗粒表面结构使得 $Y(NO_3)_3$ 和 $Zr(NO_3)_4$ 更容易沉淀在其表面从而产生如图 3(a)和(b)所示 WC-Co-$Y(NO_3)_3$-$Zr(NO_3)_4$ 前驱体粉末的表面形貌。如图 3(c)和(d)所示，前驱体粉末在管式炉中高温煅烧后，WC-Co 复合粉末颗粒表面沉淀物质的覆盖面积有一定程度的减少，且沉淀物质均匀分布在复合粉末颗粒表面，呈现出部分 WC 晶粒轮廓。这是由于 $Y(NO_3)_3$ 和 $Zr(NO_3)_4$ 在高温加热的过程中发生热分解，其分解过程中释放了氮、氧等元素后，在宏观上呈现为整体沉淀面积的减少。由于 $Y(NO_3)_3$ 和 $Zr(NO_3)_4$ 通过固−液掺杂均匀地沉淀在 WC-Co 颗粒表面，因此经高温分解后得到的 Y_2O_3 和 ZrO_2 同样具有较高的均匀性。综上所述，通过固−液掺杂和煅烧工艺，可以将 Y_2O_3 和 ZrO_2 均匀地添加至 WC-Co 粉末中，且煅烧后粒径大小没有明显变化。

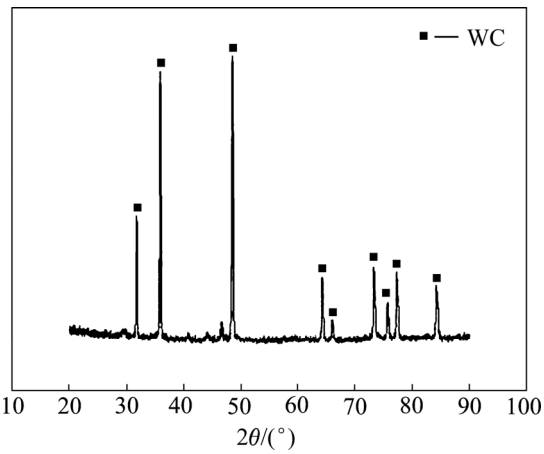

图 2 ZrO_2 含量为 0.15%的 WC-Co 基复合粉末的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of WC-Co matrix composite powder with 0.15% ZrO_2 content

图 4 所示为 WC-Co 基硬质合金的 SEM 形貌和 WC 晶粒尺寸分布对比。由图 4 可见，从合金 SEM 表面形貌可以观察到呈浅灰色不规则多边形的 WC 晶粒，深色部分为钴相，且样品存在少量小孔。在 WC-Co- $Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金中，WC 硬质相通过黏结剂 Co 连结在一起，在宏观上呈现为 WC 晶粒镶嵌

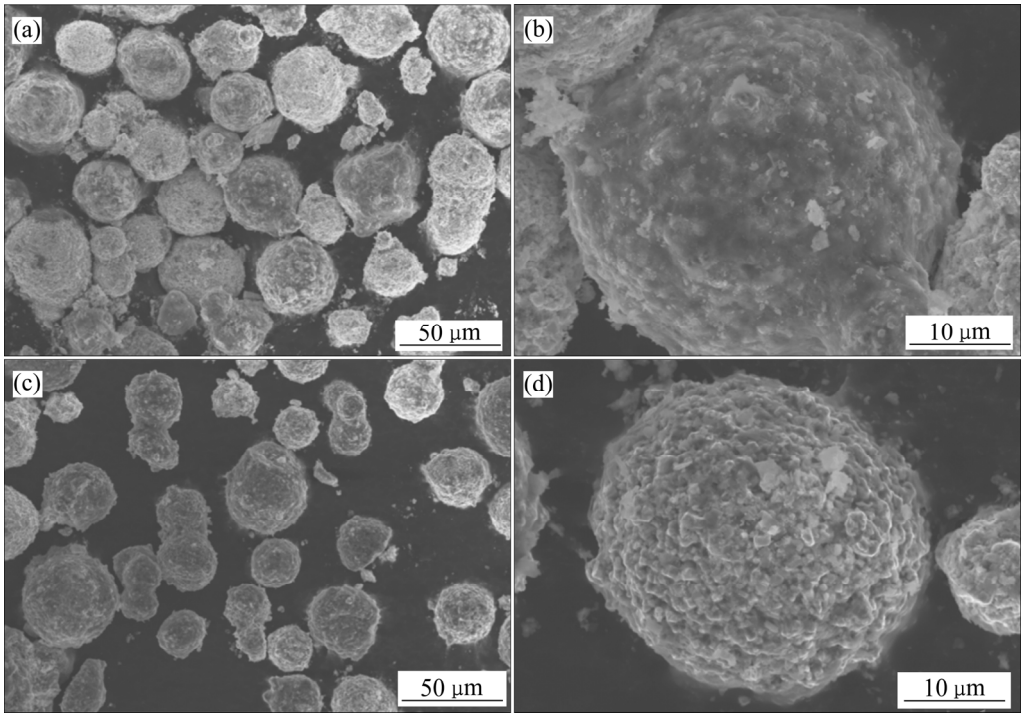

图 3　WC-Co-$Y(NO_3)_3$-$Zr(NO_3)_4$ 和 WC-Co-1.3Y_2O_3-0.15ZrO_2 粉末的 SEM 形貌

Fig. 3　SEM morphologies of WC-Co-$Y(NO_3)_3$-$Zr(NO_3)_4$ powders ((a), (b)) and WC-Co-1.3Y_2O_3-0.15ZrO_2 powders ((c), (d))

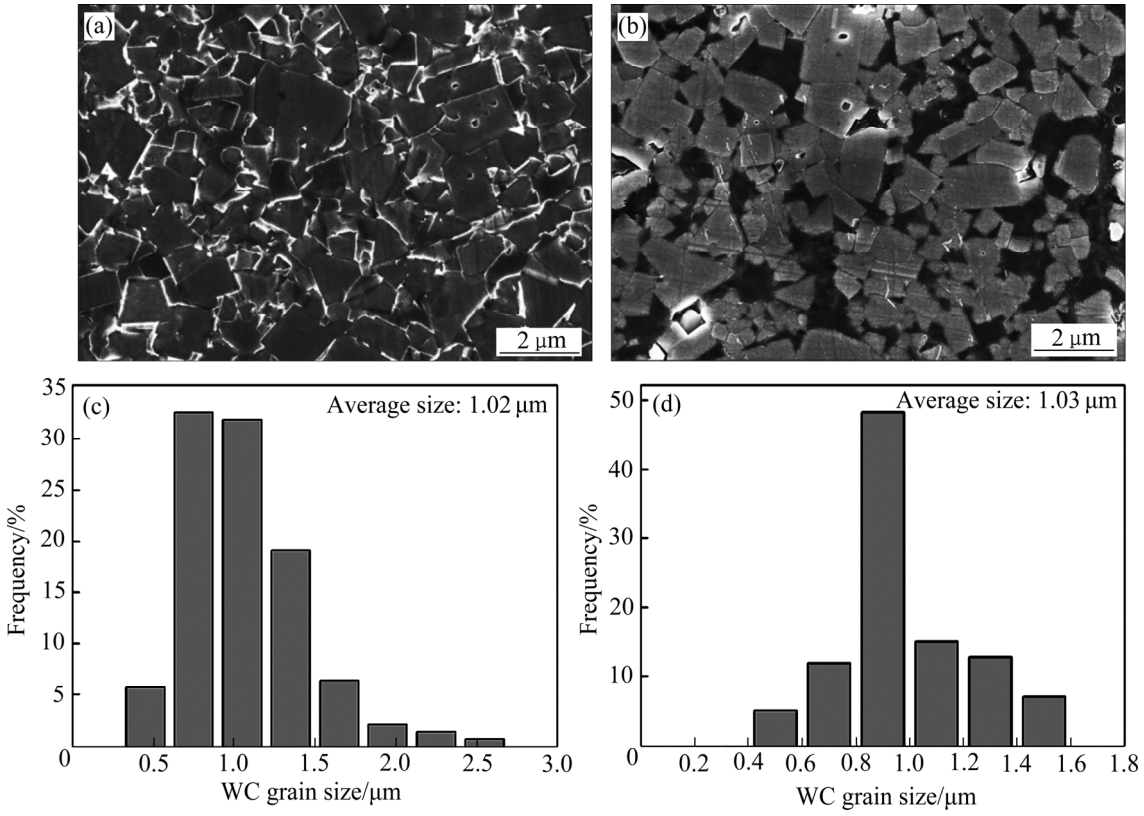

图 4　WC-Co 硬质合金和 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金的 SEM 形貌及其 WC 晶粒尺寸分布

Fig. 4　SEM morphology of WC-Co cemented carbide (a) and its WC grain size distribution (c), and SEM morphology of WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ cemented carbide (b) and its WC grain size distribution (d)

在 Co 相中的形貌。由图 4(a)和(b)所示，硬质合金中存在一些 Co 的少量聚集，这可能会导致合金综合性能下降。如图 4(c)和(d)所示，WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金中大部分 WC 晶粒主要分布在 0.8~1.0 μm 范围内，说明 WC 晶粒分布较为均匀。对 WC 平均晶粒尺寸进行分析，WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 的 WC 平均粒径为 1.03 μm，这与 WC-Co 中的 WC 平均晶粒尺寸(1.02 μm)相比，并未发生明显改变。但是在 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金中，WC 晶粒度的分布更窄，这表明其微观结构变得更加均匀，有利于提高合金的力学性能。

图 5 所示为 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金的 TEM 图像(a)和高分辨率图像(b)以及能谱分析图(c)。从图 5(a)可以看出，红色圆圈处的复合相与周围的 WC 相、Co 相之间存在较为清晰的边界。图 5(b)所示高分辨率图像和图 5(c)所示能谱分析结果表明，该复合相以元素 Y、Zr 和 O 的化合物形式存在。由图 5(c)可见，图 5(b)中的 Y、Zr 和 O 元素的化合物以 $Y_{2.52}Zr_{0.36}O_{6.53}$ 复合相存在。在高分辨率图像中，可以看到(200)晶面间距为 0.326 nm，比 Y_2O_3 的晶面间距更宽(见图 5(b))。这是由于 Zr 原子的固溶导致平面间距增加。综合 TEM 结果表明，Y、Zr 和 O 元素以化合物的形式存在于合金中，该化合物的存在不仅改善了 Y_2O_3 相内本身的微观结构，提升了致密性，同时增强了相间结合力，从而改善了微观结构和综合性能。

2.2 WC-Co-Y_2O_3-ZrO_2 致密化行为和性能

利用 SPS 制备了高致密度 WC-Co-Y_2O_3-ZrO_2 合金样品，其密度和力学性能如表 4 所示，其烧结过程是将 WC-Co-Y_2O_3-ZrO_2 粉末在 1250 ℃的温度下烧结，保温 5 min，压力为 50 MPa，且加热速率

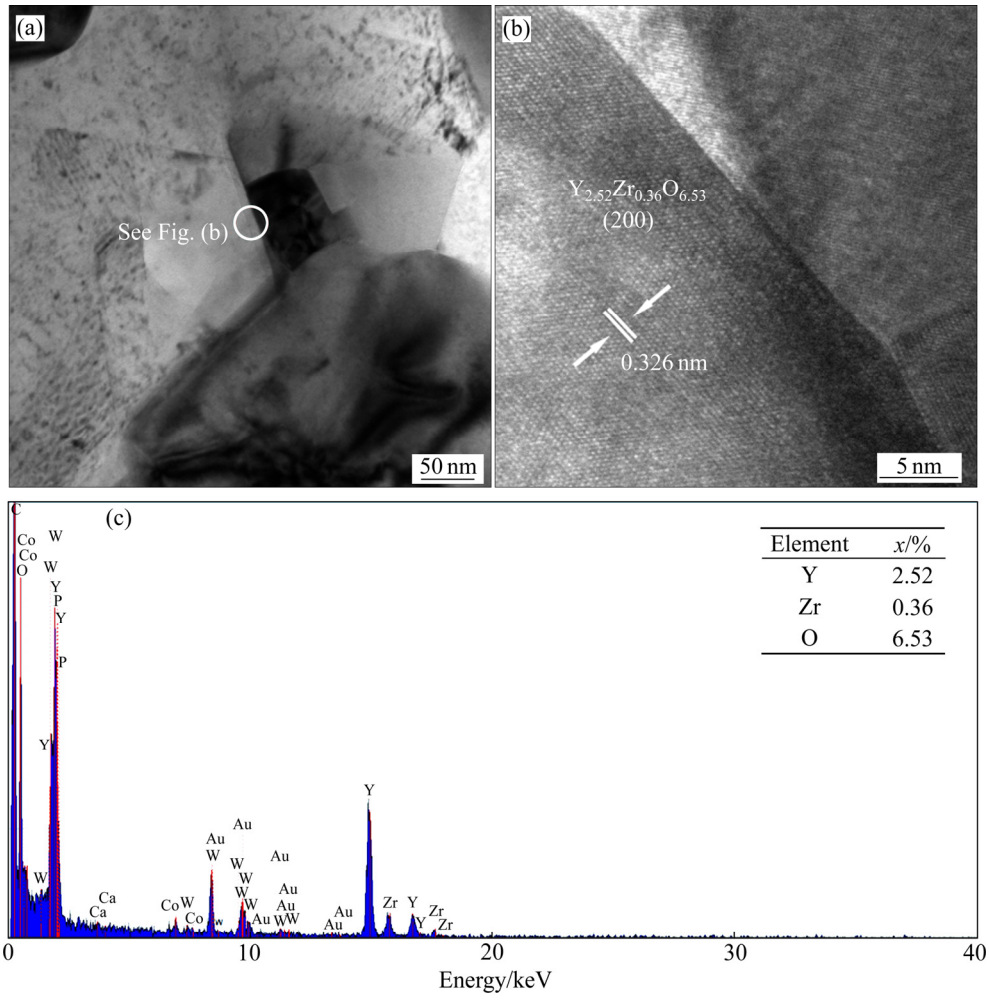

图 5 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金的 TEM 图像和高分辨率图像以及能谱分析图

Fig. 5 TEM image (a), high-resolution image (b) and energy spectrum analysis diagram (c) of WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ cemented carbide

表 4　WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金的密度和力学性能

Table 4　Density and mechanical properties of WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ cemented carbides

ZrO_2 mass fraction/%	Actual density/($g·cm^{-3}$)	Relative density/%	Vickers hardness/($kg·mm^{-2}$)	Fracture toughness/($MPa·m^{1/2}$)
0	14.301	99.8	1417.8	10.9
0.15	13.970	99.8	1428.6	12.8

保持为 100 ℃/min，随后通过快速冷却获得几乎完全致密的合金。由表 4 可见，WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 样品的实际密度为 13.970 g/cm^3，相对密度达到了 99.8%。这说明硬质合金中各相之间具有良好的润湿性，因此得到了充分的烧结，从而产生了良好的致密化效果。结合 TEM 结果分析可知，Y、Zr 和 O 元素以化合物形式存在，这种存在形式提升了硬质合金制品的致密度。

表 4 还显示了添加 0.15%的 ZrO_2 对硬质合金的硬度和断裂韧性的影响。WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 的维氏硬度为 1428.6 HV，与 WC-Co 样品(其硬度为 1417.8 HV)相比略有提高。同时，具有 0.15%ZrO_2 的样品的断裂韧性达到 12.8 $MPa·m^{1/2}$，与 WC-Co 样品(其断裂韧性为 10.9 $MPa·m^{1/2}$)相比提高了 17.4%。$Y_2(Zr)O_3$ 相与 WC 相有着很好的相间结合力，且 Zr 原子迁移至 Y_2O_3 相内所形成的 $Y_2(Zr)O_3$ 相提升了 Y_2O_3 相内本身的结合力，从而提高了 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金的断裂韧性。

3　结论

1) 采用高效环保的新型固−液掺杂工艺往 WC-Co 中引入 Y_2O_3、ZrO_2，且操作简单、安全高效，不会引入新的杂质，得到的样品纯度高，更加均匀，从而较好地提升了合金的性能。

2) 与 WC-Co 样品相比，ZrO_2 含量为 0.15%的样品的维氏硬度和断裂韧性分别为 1428.6 HV 和 12.8 $MPa·m^{1/2}$，其在保持高硬度的基础上，断裂韧性提升了 17.4%。其原因是 Y、Zr 和 O 元素以 $Y_2(Zr)O_3$ 化合物的形式存在于 WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ 硬质合金，增强了 WC 相、Co 相和 $Y_2(Zr)O_3$ 相之间的结合力，从而改善了微观结构和综合性能。因此，通过固−液掺杂和 SPS 工艺引入的 $Y_2(Zr)O_3$ 相在一定程度上改善了 WC-Co 材料的微观结构和综合力学性能。

REFERENCES

[1] LI Jian-feng, CHENG Ji-gui, WEI Bang-zheng, et al. Preparation and performance of ultrafine grained WC-10Co alloys with added La_2O_3[J]. Ceramics International, 2019, 45(3): 3969−3976.

[2] ANGERER P, KLÜNSNER T, MORSTEIN M, et al. Residual stress depth profiling of a coated WC-Co hardmetal-Part I of II: Equi-penetration grazing incidence X-ray diffraction (EP-GIXD) method[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 83: 104943.

[3] ROA J J, SUDHARSHAN PHANI P, OLIVER W C, et al. Mapping of mechanical properties at microstructural length scale in WC-Co cemented carbides: Assessment of hardness and elastic modulus by means of high speed massive nanoindentation and statistical analysis[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 75: 211−217.

[4] KRESSE T, MEINHARD D, BERNTHALER T, et al. Hardness of WC-Co hard metals: Preparation, quantitative microstructure analysis, structure-property relationship and modelling[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 75: 287−293.

[5] GUIMARÃES B, FIGUEIREDO D, FERNANDES C M, et al. Laser machining of WC-Co green compacts for cutting tools manufacturing[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 81: 316−324.

[6] 吴燕明，赵　坚，陈小明，等. 高温及氧化对 WC-10Co4Cr 涂层微观结构及性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(7): 1395−1402.
WU Yan-ming, ZHAO Jian, CHEN Xiao-ming, et al. Effect of high temperature and oxidation on microstructure and properties of WC-10Co4Cr coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(7): 1395−1402.

[7] 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(18): 29199−29206.

[8] PADMAKUMAR M, DINAKARAN D, GURUPRASATH J. Tribological behaviour of cryogenically treated WC-9Co cemented carbide[J]. Materials Today Proceedings, 2018, 5(2): 7797−7807.

[9] QIN Yong-qiang, PENG Yu-qiang, TIAN Yu, et al. Effect of Y_2O_3 on microstructure and mechanical properties of WC-Co-cemented carbides prepared via solid-liquid doping method and spark plasma sintering[J]. Materials Today Communications, 2020, 24: 101096.

[10] 张雪辉, 黄 柱, 徐 畅, 等. Cr_3C_2对SPS烧结WC-6Co硬质合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(8): 1580−1588.
ZHANG Xue-hui, HUANG Zhu, XU Chang, et al. Effect of Cr_3C_2 on microstructure and properties of SPS sintered WC-6Co cemented carbides prepared by SPS[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(8): 1580−1588.

[11] SANDOVAL D A, RINALDI A, NOTARGIACOMO A, et al. Influence of specimen size and microstructure on uniaxial compression of WC-Co micropillars[J]. Ceramics International, 2019, 45(13): 15934−15941.

[12] MA Hai-bin, ZOU Ji, ZHU Jing-ting, et al. Segregation of tungsten atoms at ZrB_2 grain boundaries in strong ZrB_2-SiC-WC ceramics[J]. Scripta Materialia, 2018, 157: 76−80.

[13] 陈 飞, 龙坚战, 陈 冲, 等. Ni_3Al含量对WC基钢结硬质合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(1): 126−134.
CHEN Fei, LONG Jian-zhan, CHEN Chong, et al. Effect of Ni3Al content on microstructure and properties of WC-based steel bonded cemented carbide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(1): 126−134.

[14] LI J F, CHENG J G, WEI B Z, et al. Preparation and performance of ultrafine grained WC-10Co alloys with added La_2O_3[J]. Ceramics International, 2019, 45(3): 3969−3976.

[15] ZHENG Dong-hai, LI Xiao-qiang, AI Xuan, et al. Bulk WC-Al_2O_3 composites prepared by spark plasma sintering[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 30(1): 51−56.

[16] CAI Huang, JING Wen-wen, GUO Sheng-da, et al. Effects of micro/nano CeO_2 on the microstructure and properties of WC-10Co cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 95: 105432.

[17] ZHAO Chong, LU Hao, LIU Xue-mei, et al. Strengthening cemented carbides by activated nano TaC[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 95: 105449.

[18] GAO Yang, YAN Ming-yuan, LUO Bing-hui, et al. Effects of NbC additions on the microstructure and properties of non-uniform structure WC-Co cemented carbides[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 687: 259−268.

[19] GOUDARZI A, LALIANPOUR A, MEHRIZI M Z, et al. Fabrication of NiAl-Al_2O_3-WC nanocomposite by mechanical alloying and subsequent heat treatment[J]. Ceramics International, 2019, 45(15): 19049−19054.

[20] CHIPISE L, JAIN P K, CORNISH L A. Influence of Ru on the hardness and fracture toughness of WC-VC-Co alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 77: 54−60.

[21] WANG Xue-zheng, WANG Hai-bin, LIU Xue-mei, et al. Microstructure and performance of WC-Co-Cr coating with ultrafine/nanocrystalline structures[J]. Rare Metals, 2018, 37(11): 968−975.

[22] LIU Yong, LI Xiao-feng, ZHOU Jian-hua, et al. Effects of Y_2O_3 addition on microstructures and mechanical properties of WC-Co functionally graded cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 50: 53−58.

[23] LÜ Ze-peng, WU Yi-jie, DANG Jie, et al. Effect of yttrium on morphologies and size of tungsten carbide particles prepared through CO reduction[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5): 10166−10174.

[24] GUPTA S, SHARMA S K, KUMAR B V M, et al. Tribological characteristics of SiC ceramics sintered with a small amount of yttria[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 14780−14789.

[25] FOONG L K, LYU Z. Sintering and mechanical behavior of SiC and WC co-added TiC-based composites densified by hot-pressing[J]. Ceramics International, 2020, 47(5): 6479−6486.

[26] 鲍　瑞, 郭圣达, 易健宏, 等. 微波反应烧结制备 WC-Co 硬质合金工艺性能[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1828−1836.
BAO Rui, GUO Sheng-da, YI Jian-hong, et al. Microwave reaction sintering on WC-Co cemented carbides fabrication[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(8): 1828−1836.

[27] 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 Sheng-da, BAO Rui, YI Jian-hong, 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.

Preparation, microstructure and properties of solid-liquid doped WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ cemented carbide

QIN Yong-qiang[1], YUAN Jian[1], LUO Lai-ma[1, 2], ZAN Xiang[1, 2], ZHU Xiao-yong[2], WU Yu-cheng[1, 2, 3]

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. National-Local Joint Engineering Research Centre of Nonferrous Metals and Processing Technology, Hefei 230009, China;
3. Engineering Research Center of High Performance Copper Alloy Materials and Processing, Ministry of Education, Hefei 230009, China)

Abstract: In this paper, the high density WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ cemented carbides were obtained by solid-liquid doping and SPS process at 1250 ℃ and 50MPa, and the effect of $Y_2(Zr)O_3$ on the microstructure and mechanical properties of WC-Co cemented carbides was studied. The composition, microstructure, hardness and fracture toughness of cemented carbide were measured and analyzed by XRD, SEM, TEM and Vickers hardness tester. The results show that the Vickers hardness and fracture toughness of WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ alloy samples containing 0.15%ZrO_2 and 1.30%Y_2O_3 are 1428.6 HV and 12.8 MPa·$m^{1/2}$, respectively. Compared with WC-Co samples, the fracture toughness increases by 17.4% on the basis of maintaining high hardness. The elements of Y, Zr and O are presented in the form of $Y_2(Zr)O_3$ compounds in WC-Co-$Y_2(Zr)O_3$ cemented carbide, which improves the fracture toughness of the alloy.

Key words: $Y_2(Zr)O_3$; solid-liquid doping; SPS; fracture toughness; cemented carbide

Foundation item: Project(2019YFE03120002) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2021-05-06; **Accepted date:** 2021-09-02

Corresponding author: LUO Lai-ma; Tel: +86-551-62902604; E-mail: luolaima@126.com

(编辑　何学锋)