

烧结保温时间对超粗晶 WC-10Co 硬质合金微观结构及性能的影响

Effect of sintering time on microstructure and properties of extra-coarse-grained WC-10Co cemented carbide

于淞百¹, 闵凡路², 姚占虎³, 张建峰¹

(1 河海大学 力学与材料学院, 南京 211100;

2 河海大学 土木与交通学院, 南京 210098;

3 中交隧道工程局有限公司, 北京 100102)

YU Song-bai¹, MIN Fan-lu², YAO Zhan-hu³, ZHANG Jian-feng¹

(1 College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China;

2 College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University,

Nanjing 210098, China; 3 CCCC Tunnel Engineering

Company Limited, Beijing 100102, China)

摘要: 超粗晶 WC-Co 硬质合金因耐磨性高和韧性好成为研究的一个热点,而致密度和晶粒的控制是获得优异性能的关键。采用轻度球磨法获得添加超细 WC 的复合粉末,通过真空烧结制备平均晶粒尺寸为 8.3~8.8 μm 的超粗晶 WC-10Co 硬质合金,研究烧结保温时间对致密度、WC 晶粒及力学性能的影响。结果表明:随着烧结保温时间从 30 min 增至 120 min,致密度先增加后下降,Co 在合金表面聚集氧化并使内部孔隙增多,部分 WC 晶粒聚集形成异常晶粒,这些缺陷结构阻碍了孔隙的消除;超细 WC 和球磨破碎细 WC 的先后溶解析出,使 WC 平均晶粒度先增加后减小,晶粒分布变宽。当烧结保温时间为 60 min 时,曲面类球状 WC 部分通过台阶生长机制转变为性能友好型的圆边六棱柱晶粒,抗弯强度和冲击韧性达到最高,分别为 1733 MPa 和 28 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。此外,烧结过程中部分晶粒中原生缺陷难以完全消除,而较长的烧结保温时间下,多种缺陷的增多降低合金性能。

关键词: 超粗晶 WC-Co 硬质合金; 烧结保温时间; 致密度; WC 晶粒; 力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2021.000036

中图分类号: TF1124 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)10-0089-07

Abstract: Extra-coarse-grained WC-Co cemented carbides are focused by researchers due to the high wear resistance and toughness, whereas the densification and WC grain tailoring are key factors for obtaining excellent performance. Extra-coarse-grained WC-10Co cemented carbides with an average grain size of 8.3-8.8 μm were prepared by a mild-ball-milling and vacuum sintering processes with ultra-fine WC powder obtained by mild-ball-milling method. The effects of sintering time on density, WC grain and mechanical properties were studied. The results show that the relative density first increases and then decreases with sintering time increasing from 30 min to 120 min. Ultra-fine pores also increase by the oxidation and accumulation of Co on the surface, and abnormal grains are formed by the aggregation of some WC grains. Therefore, the elimination of pores is hindered. Furthermore, the average grain size of WC firstly increases and then decreases due to orderly dissolution-precipitation of ultra-fine WC and fragmented fine WC, and finally WC grains are formed with wide distribution. As sintering holding time increases to 60 min, the partial spherical WC grain with curved surface is transformed into performance friendly hexagonal prism grain with rounded edge through faceted steps growth mechanism. Here, the bending strength and impact toughness reach the maximum of 1733 MPa and 28 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, respectively. Furthermore, the primary defects are difficult to be completely eliminated in some grains during sintering. With longer sintering holding time, the increased multiple defects

result in the deterioration of properties.

Key words: extra-coarse-grained WC-Co cemented carbide; sintering time; densification; WC grain; mechanical property

碳化钨-钴(WC-Co)基硬质合金是由硬质相碳化钨(WC)和金属黏结相钴(Co)通过粉末冶金法合成的复合材料。根据全国有色金属标准化技术委员会对硬质合金晶粒度的评判标准(GB/T 3488.2—2018),超粗晶 WC-Co 硬质合金的 WC 晶粒尺寸 $>6\ \mu\text{m}$ 。研究表明^[1-5],在 Co 含量相同的条件下,相比于高钴的细晶 WC-Co 硬质合金,超粗晶 WC-Co 硬质合金中粗大的 WC 晶粒能有效阻碍裂纹扩展,同时能够抵抗晶粒从钴相结构中脱离造成的磨损。因此,超粗晶 WC-Co 硬质合金因其较高的导热性、较好的抗热冲击性能及韧性,适用于软硬交替及连续作业的凿岩、矿山开采、地下盾构工程等领域^[6-7]。超粗晶 WC-Co 硬质合金通常是先经过化学包覆^[8-9]、纳米粉末添加^[3]、轻度球磨^[10]等粉体处理,然后再进行高温烧结成型。其中,化学包覆法因制备工艺复杂、成本昂贵而停留于实验研究。而超细 WC 粉末的加入能加速粗晶 WC-Co 硬质合金的烧结收缩,并且优先溶解在液相中以促进晶粒生长,进而提高硬质合金的性能^[11-12]。然而,技术成熟的球磨混料工艺是超细 WC 粉末的普遍添加方式。因此,以轻度球磨工艺结合超细 WC 粉末添加的方式成为制备超粗晶 WC-Co 硬质合金的首选。

烧结温度和烧结保温时间是影响 WC 晶粒形貌结构的关键因素。在液相烧结过程中,完整且粗大的 WC 晶粒生长需要更高的烧结温度和时间。刘斌等^[13]发现,WC 形貌通常先由类球形逐渐转变为截角的三棱柱形,当烧结温度升高至 $1500\ ^\circ\text{C}$,截角的三棱柱晶粒会向着尖角三棱柱形的平衡态晶粒转变。然而,文献^[14-16]证明,粗晶 WC 在烧结过程中多数停留在截角的三棱柱形的伪平衡状态,且长时间的烧结只得到截角的板状三棱柱形,因此,烧结后的粗晶 WC-Co 硬质合金中存在大量的伪平衡态 WC 晶粒。硬质合金的性能与 WC 晶粒的形貌、结构和表面状态息息相关^[17-19]。板状三棱柱形的 WC 晶粒具有较高的基面((0001)面)占比,而这类硬质合金具有较高的硬度和耐磨性^[20-22]。在 Su 等^[23]的研究中,粗大的 WC 晶粒更容易形成曲边的阶梯状表面,在烧结阶段,WC 晶粒向圆形态生长,圆形态的 WC 晶粒可以降低材料破坏过程中裂纹的萌发和扩展的敏感性^[24]。值得注意的是,目前的研究多数针对粗晶 WC-Co 硬质合金(晶粒尺寸为 $2.5\sim6\ \mu\text{m}$),而对超粗晶 WC-Co 硬质合金在较高烧结温度下的晶粒演化规律的探究不够深入。

本工作以轻度球磨法获得超细 WC 添加的复合粉末,通过真空烧结得到超粗晶 WC-Co 硬质合金。研究不同烧结保温时间条件下,烧结后硬质合金的体积收缩率和致密度,探讨超粗 WC 晶粒的生长行为,并对硬质合金微观结构与性能的对应关系进行分析。

1 实验材料与方法

1.1 粉体混合与烧结

超粗 WC 粉末($20\ \mu\text{m}$),细 WC 粉末($1\ \mu\text{m}$)和 Co 粉为原料,其 SEM 形貌如图 1 所示。将细 WC 粉末在球料比为 $5:1$ 的条件下球磨 $72\ \text{h}$,得到预处理的 WC(粒度为 $0.5\ \mu\text{m}$)。将 5% (质量分数,下同)的预处理粉末、 85% 的超粗 WC 粉末和 10% 的 Co 粉在球料比为 $1:1$ 下球磨 $12\ \text{h}$,得到复合粉末(称为 WC-5 WC_{ultra-fine}-10Co 复合粉末)(见图 1(d))。在 WC-5 WC_{ultra-fine}-10Co 复合粉末中加入 1.5% 的成型剂(SD-E,株洲荷塘腾飞硬质合金成型剂有限公司),采用 $20\ \text{MPa}$ 的压力冷压成型,真空烧结得到硬质合金块(称为超粗晶 WC-10Co 硬质合金),烧结温度为 $1475\ ^\circ\text{C}$,保温时间分别为 $30, 60, 90\ \text{min}$ 和 $120\ \text{min}$ 。

1.2 微观结构与性能表征

原始粉末和烧结得到的超粗晶 WC-10Co 硬质合金的微观形貌采用 EVO18 扫描电子显微镜和 HX-MD50 光学显微镜进行表征;通过 Image J 软件对微观形貌进行处理,得到晶粒分割的微观图^[25]以及相对应的 WC 平均晶粒尺寸(d_{WC})、晶粒分布和 WC 晶粒的形状因子(见式(1))。同时,烧结态的硬质合金在摩尔比为 $1:1$ 的盐酸-硝酸溶液中腐蚀除去钴相,通过 SEM 观测 WC 晶粒的形貌。密度、硬度和抗弯强度分别采用电子密度比重计(AR124CN)、数显式洛氏硬度计(200HRS-120)以及万能试验机(XY-50A)进行测定。

$$P = \frac{4\pi A}{C^2} \quad (1)$$

式中: P 是 WC 晶粒形状因子,表示 WC 的圆度,值为 0 到 1 之间,即从圆形到无限长的形状; A 为面积; C 为周长。

2 结果及讨论

2.1 烧结保温时间对致密度的影响

WC-Co 硬质合金的液相烧结通常伴随着孔隙的

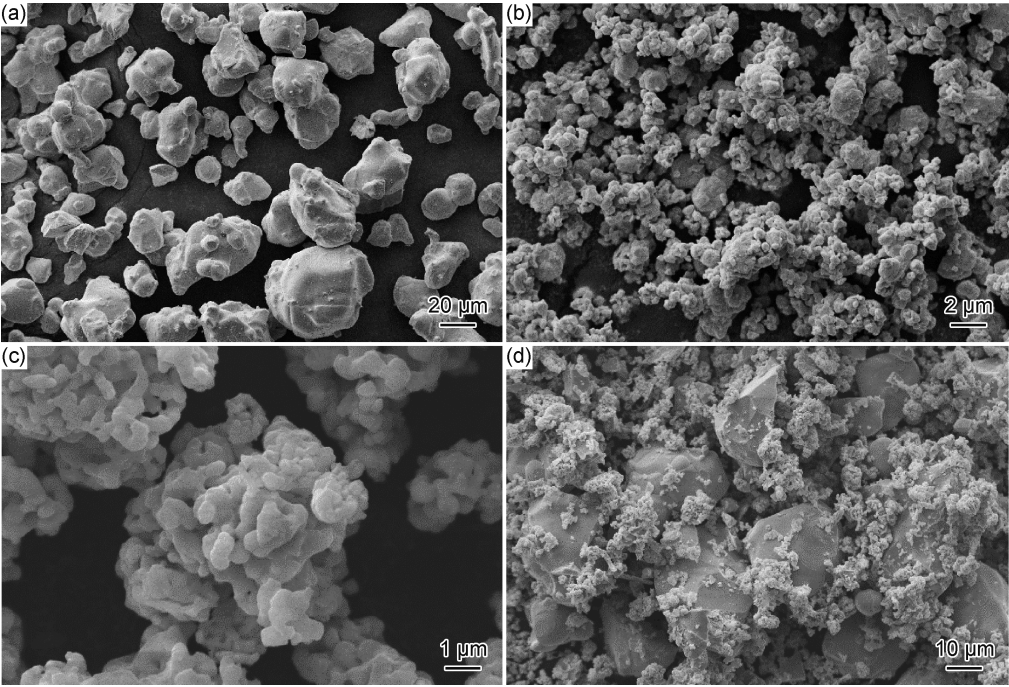


图 1 不同粉末的 SEM 图
(a)超粗 WC 粉末;(b)超细 WC 粉末;(c)钴粉末;(d)球磨后的复合粉末
Fig. 1 SEM images of different powders
(a)extra-coarse WC powder;(b)ultra-fine WC powder;(c)cobalt powder;(d)ball milled composite powder

消除和 WC 晶粒的生长两个过程。在较高的烧结温度下,超粗晶 WC-10Co 硬质合金具有较高的密度。随着烧结保温时间的增加,致密度先增加后下降,而体积收缩率呈持续上升的趋势,如图 2 所示。致密度的下降,可能是长时间高温烧结使得合金表面的 Co 氧化导致的。刘强等^[26]发现了同样的现象,并证明合金表面氧含量的大幅增加。

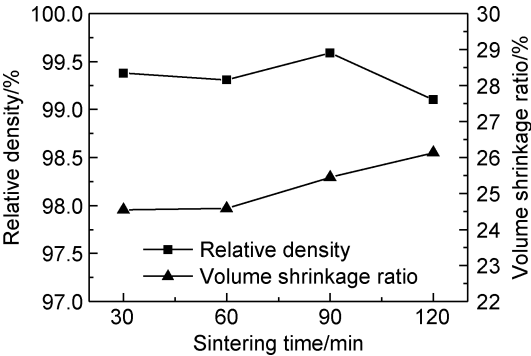


图 2 烧结保温时间对硬质合金体积收缩率和致密度的影响
Fig. 2 Effects of sintering time on volume shrinkage ratio and relative density of cemented carbides

2.2 烧结保温时间对 WC 晶粒的影响

WC 晶粒的生长是 WC 的溶解-析出过程,即细小 WC 颗粒的溶解,并在粗大 WC 颗粒表面析出的过程。随着烧结保温时间的增加,硬质合金的晶粒分布呈现

细晶越细而粗晶越粗的分布规律,图 3 为烧结保温时间对 WC 晶粒尺寸及晶粒分布的影响,图 4 为不同烧结保温时间时超粗晶 WC-10Co 硬质合金的金相形貌。可知,随着烧结保温时间的增加,超粗晶 WC-10Co 硬质合金的平均晶粒尺寸先增加后降低,且在 8.3~8.8 μm 范围内浮动;在烧结保温时间为 30,60,90 min 和 120 min 时烧制的硬质合金中,5~10 μm 的 WC 晶粒数量占 65%~70%,而大于 10 μm 的晶粒数量占比分别为 30.3%,22.8%,28.7% 和 31%。高温下,添加的超细 WC 优先溶解析出,以促进 WC 晶粒生长,随后因球磨产生的细 WC 碎片继续溶解,因此晶粒的变化首先是呈上升趋势。烧结保温时间为 30 min 时,硬质合金平均晶粒尺寸为 8.3 μm,且计算误差较大,这是晶粒分布不均造成的。随着烧结保温时间增加至 90 min,平均晶粒尺寸增加至 8.8 μm,而小于 2 μm 的 WC 晶粒消失,同时发现聚集态的异常晶粒(abnormal WC grains, AG)(图 4(c))。增加烧结保温时间至 120 min,聚集态的异常粗大晶粒增多,如图 4(d)所示。超粗的 WC 晶粒生长较为缓慢,一定程度上可以认为 WC 的生长只停留在晶粒的表面,且随着烧结的进行,异常粗大的 WC 晶粒逐渐增多。液相烧结使 WC 晶粒持续朝着三角棱柱形的终态发展^[27]。

烧结保温时间对 WC 晶粒形状因子 P 的影响如图 5 所示。可以看出,形状因子 P 随烧结保温时间的

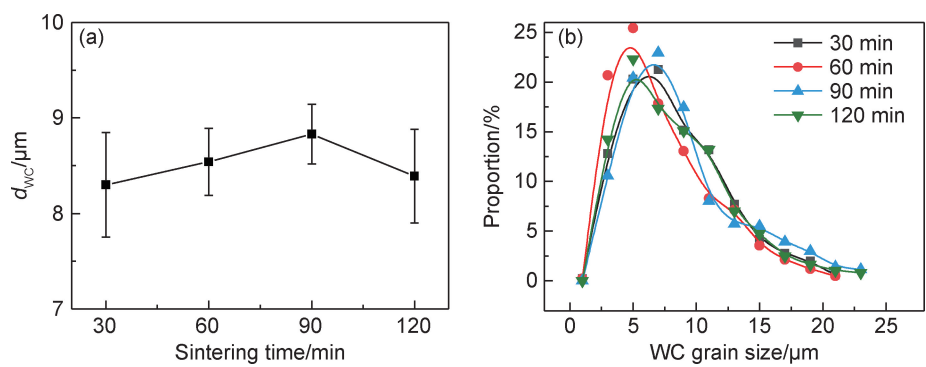


图 3 烧结保温时间对 WC 晶粒尺寸(a)及晶粒分布(b)的影响
Fig. 3 Effect of sintering time on WC grains size(a) and grain distribution(b)

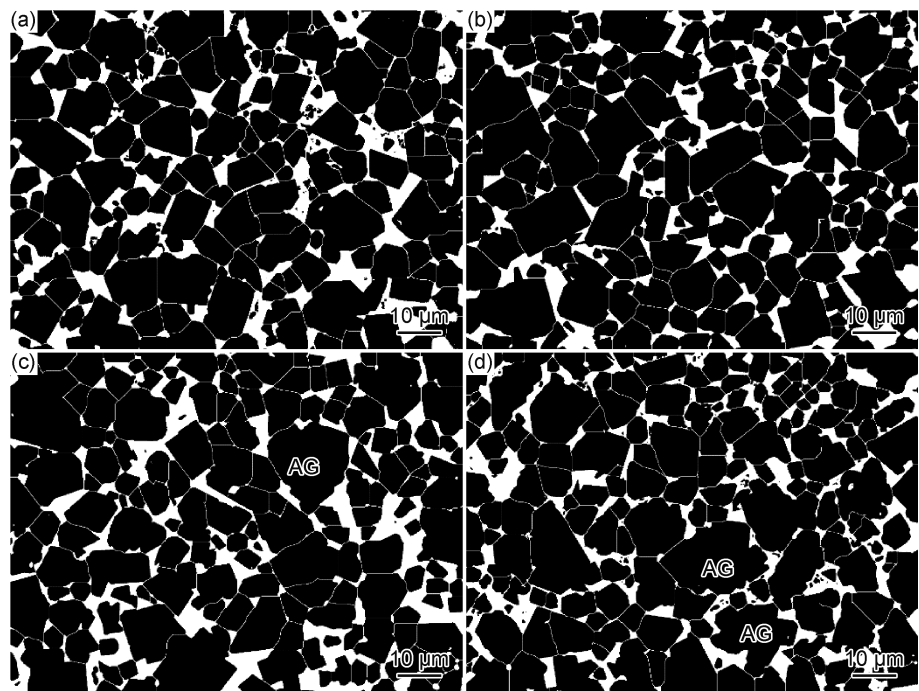


图 4 不同烧结保温时间时超粗晶 WC-10Co 硬质合金的金相形貌
(a)30 min;(b)60 min;(c)90 min;(d)120 min

Fig. 4 Metallographic morphologies of extra-coarse-grained WC-10Co cemented carbides with different sintering time
(a)30 min;(b)60 min;(c)90 min;(d)120 min

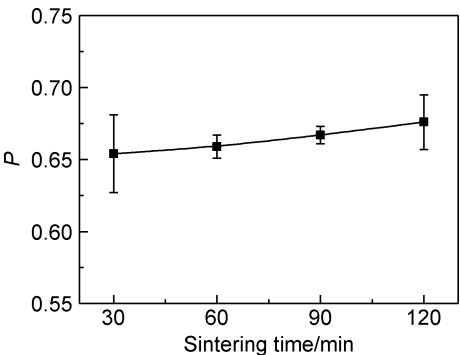


图 5 烧结保温时间对 WC 晶粒 P 的影响
Fig. 5 Effect of sintering time on the P

增加从 0.653 增加至 0.659,0.667 及 0.676,表明 WC 晶粒形貌从扁长向圆形发展,而 P 存在较大计算误差,说明合金中同时存在分布不均的多种形貌晶粒。图 6 为不同烧结保温时间时超粗晶 WC-10Co 硬质合金的 WC 晶粒形貌。由图 6(a)可知,WC 颗粒形貌不规则且存在分面台阶状曲面特征。随着烧结保温时间增加至 60 min,WC 晶粒表面由曲面变为平滑面,硬质合金中出现大量表面平坦且圆角圆边的晶粒,说明在合适的烧结温度下超粗 WC 晶粒是以分面台阶生长的形式进行生长。然而,烧结保温时间增加至 120 min 时,超粗晶 WC-10Co 硬质合金中 WC 晶粒出现了棱角

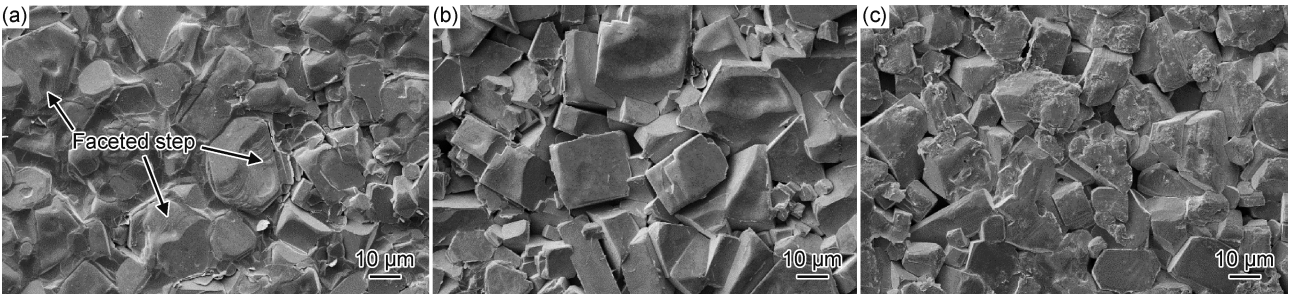


图 6 不同烧结保温时间时超粗晶 WC-10Co 硬质合金的 WC 晶粒形貌
(a)30 min;(b)60 min;(c)120 min

Fig. 6 WC grain morphologies of extra-coarse-grained WC-10Co cemented carbides with different sintering time
(a)30 min;(b)60 min;(c)120 min

尖锐的特征,尖锐的棱角将增加裂纹萌生和扩展的敏感性。同时也发现部分紧密连接的晶粒结构,验证了金相形貌中发现的异常粗大晶粒。以上结果表明,在液相烧结阶段,表面平整的 WC 晶粒生长需要足够长的烧结保温时间(大于 60 min),然而当烧结保温时间超过 90 min 时,将形成异常粗大晶粒。

2.3 烧结保温时间对力学性能的影响

超粗晶 WC-10Co 硬质合金的硬度、抗弯强度和冲击韧性的变化趋势如图 7 所示。发现烧结保温时间由 30 min 增加至 120 min,硬度下降了 0.6HRA。WC-Co 硬质合金的硬度主要受晶粒尺寸的影响,硬度与晶粒尺寸成反比关系^[28-29]。此外,抗弯强度和冲击韧性随烧结保温时间的增加呈先增加后降低的变化规律,在保温时间为 60 min 时,抗弯强度和冲击韧性达到最佳,分别为 1733 MPa 和 28 kJ·m⁻²。结合合金的致密度变化和 WC 晶粒的形貌变化可知,烧结保温时间过长时,密度的下降和晶粒的结构变化降低了合金的性能。

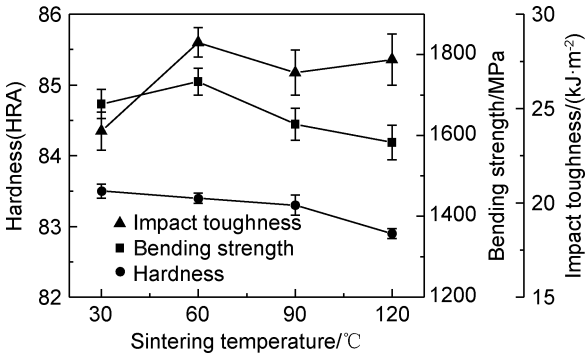


图 7 烧结保温时间对硬度、抗弯强度和冲击韧性的影响
Fig. 7 Effect of sintering time on the hardness, bending strength and impact toughness

2.4 分析与讨论

在高的烧结温度下,烧结的超粗晶 WC-10Co 硬

质合金具有较高的致密度,随着烧结保温时间的增加,致密度先增加后降低,超粗 WC 晶粒的形貌变化由曲面不规则结构转变为圆边六棱柱结构,且新缺陷结构不断增多。

在压制成型的毛坯中,轻度球磨后的 WC 颗粒多数为类球状或表面不规则的片状颗粒,同时大量的孔隙填充在 WC 和 Co 颗粒之间。大孔隙在固相烧结过程中排出,其余微小孔隙部分将在液相烧结过程中逐渐消逝,而另外一部分聚拢成微米级的孔隙被锁在 WC 的缺陷结构中,这应该是轻度球磨法得到的复合粉末均匀性不足,以及在长时间的保温后超细孔隙的聚集^[30]共同作用的结果。从体积收缩率的变化可知,延长烧结保温时间形成的液相流动和 WC 晶粒重排有利于合金进一步收缩致密^[11],但晶粒聚集结构的产生阻碍了这个过程;同时合金表面 Co 的聚集,造成合金内部孔隙增多,而表面的 Co 可能会被真空炉内剩余的氧气氧化,从而造成合金密度下降。

在液相烧结过程中,液相中的 C 和 W 原子将优先在 WC 的棱面(即 $10\bar{1}0$ 面)上析出,且遵循二维形核生长机制^[31],因此 WC 晶粒的生长首先将形成台阶状的特征结构。细晶 WC 的生长最终将形成具有高性能的板状结构^[32-34]。此外,部分由界面迁移生长机制控制的晶粒会形成聚集态的 WC 晶粒群,即图 4 中发现的异常晶粒,这些晶粒群中存在大量容易破坏的 WC 晶界,晶界的数量随着烧结保温时间的延长而增加,导致合金性能的下降。同时,超粗 WC 晶粒在较短的保温时间内难以形成完整的棱边(见图 8),结合图 6 可以发现,120 min 保温时间制备的超粗晶 WC-10Co 硬质合金中,部分 WC 的表面是没有发生溶解-析出反应的原 WC 颗粒表面,带有原生缺陷的晶粒有利于裂纹沿晶粒内部扩展。球磨后在 WC 颗粒表面存在许多原生缺陷,因此未烧结的 WC 晶粒表面在材料破坏的过程中成为裂纹的萌发点或路径。

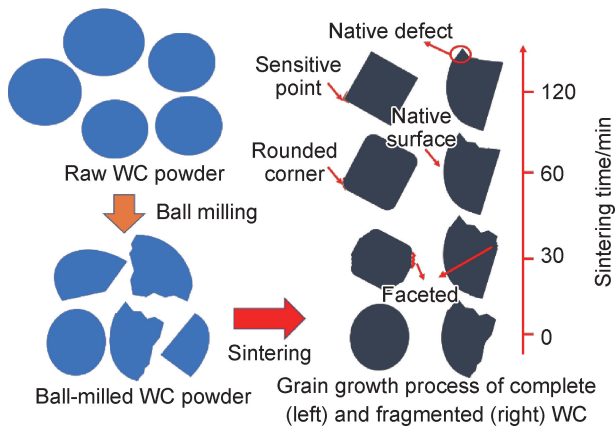


图 8 烧结过程中 WC 晶粒的生长演化示意图

Fig. 8 WC grain growth evolution diagram in sintering process

综上所述,通过轻度球磨法配合纳米粉末溶解法的工艺制备的超粗晶硬质合金,在 30~90 min 烧结保温时间内得到的 WC 形貌结构有利于提高合金的性能。同时,随着烧结保温时间的增加,将会出现不断增多的缺陷结构,这类结构和合金中的原生缺陷都会导致性能的降低。因此,制备理想结构的超粗 WC 晶粒需要延长烧结保温时间,同时避免烧结前毛坯中出现大量的原生缺陷以及烧结时产生的缺陷结构。

3 结论

(1)随着烧结保温时间增加至 120 min,超粗晶 WC-10Co 硬质合金的致密度先增加后降低,在保温时间为 90 min 时达到最高。

(2)烧结保温时间从 30 min 增加至 90 min 时,WC 平均晶粒尺寸从 8.3 μm 提升至 8.8 μm ,晶粒形貌向圆边六棱柱结构转变;烧结保温时间增加至 120 min,晶粒粒度分布为宽峰的伪双晶结构,异常粗大的晶粒增多。

(3)当烧结保温时间为 60 min 时,超粗晶 WC-10Co 硬质合金抗弯强度和冲击韧性最大,分别为 1733 MPa 和 28 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$;当烧结保温时间过低或过高时,缺陷结构的增多都会导致力学性能的下降。

参考文献

- [1] KE Z, ZHENG Y, ZHANG G, et al. Microstructure and mechanical properties of dual-grain structured WC-Co cemented carbides [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17): 21528-21533.
- [2] KE Z, ZHENG Y, ZHANG G, et al. Fabrication of dual-grain structure WC-Co cemented carbide by *in-situ* carbothermal reduction of WO_3 and subsequent liquid sintering [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 12767-12772.
- [3] SUN Y, SU W, ANG H, et al. Effects of WC particle size on sin-

- tering behavior and mechanical properties of coarse grained WC-8Co cemented carbides fabricated by unmilled composite powders [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 14482-14491.
- [4] KONYASHIN I, SCHÄFER F, COOPER R, et al. Novel ultra-coarse hardmetal grades with reinforced binder for mining and construction [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2005, 23(4/6): 225-232.
- [5] HU H, LIU X, HOU C, et al. How hard metal becomes soft: crystallographic analysis on the mechanical behavior of ultra-coarse cemented carbide [J]. *Acta Crystallographica B*, 2019, 75(6): 1014-1023.
- [6] 孙东平, 夏斌华. 超粗晶粒岩硬质合金研究的新进展 [J]. *凿岩机械气动工具*, 2009(4): 41-46.
- SUN D P, XIA B H. Development of extra coarse-grained cemented carbide for rock drilling [J]. *Rock Drilling Machinery & Pneumatic Tools*, 2009(4): 41-46.
- [7] 聂洪波. 超粗晶 WC-Co 硬质合金的制备方法与机理及性能研究 [J]. *中国钨业*, 2016, 31(4): 51-57.
- NIE H B. The preparation, preparation mechanism and properties of extra coarse-grained WC-Co hard metals [J]. *China Tungsten Industry*, 2016, 31(4): 51-57.
- [8] GUO L, XIAO L R, ZHAO X J, et al. Preparation of WC/Co composite powders by electroless plating [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(5): 4076-4082.
- [9] ADORJAN C, BOCK A, MYLLYMÄKI S, et al. WC/Co-composite powders *via* hydrothermal reduction of Co_3O_4 -suspensions [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008, 26(6): 569-574.
- [10] 张建龙, 刘雪梅, 宋晓艳, 等. 纳米及亚微米复合粉添加对超粗晶硬质合金晶粒长大的影响及机制 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(2): 552-558.
- ZHANG J L, LIU X M, SONG X Y, et al. Influence of nano and submicron composite powder additives on grain growth of ultra-coarse cemented carbides and its mechanism [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(2): 552-558.
- [11] HE R, LI B, OU P, 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(8): 12852-12860.
- [12] LIU C, LIN N, HE Y, et al. The effects of micron WC contents on the microstructure and mechanical properties of ultrafine WC-(micron WC-Co) cemented carbides [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 594: 76-81.
- [13] 刘斌, 木宗云, 唐志军, 等. 超细硬质合金烧结过程中 WC 晶粒三维形貌的变化 [J]. *硬质合金*, 2016, 33(6): 373-380.
- LIU B, MU Z Y, TANG Z J, et al. Study on morphology transformation of WC grain in ultrafine cemented carbide during sintering [J]. *Cemented Carbide*, 2016, 33(6): 373-380.
- [14] 龙坚战. 烧结温度和时间对 WC-24%Co 硬质合金的 WC 晶粒形貌影响 [J]. *硬质合金*, 2017, 34(6): 370-377.
- LONG J Z. Effects of sintering temperature and time on WC morphology of WC-24%Co cemented carbide [J]. *Cemented Carbide*, 2017, 34(6): 370-377.

- [15] DELANOË A, LAY S. Evolution of the WC grain shape in WC-Co alloys during sintering: effect of C content[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(1): 140-148.
- [16] KIM S, HAN S H, PARK J K, et al. Variation of WC grain shape with carbon content in the WC-Co alloys during liquid-phase sintering[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(5): 635-639.
- [17] SHATOV A V, PONOMAREV S S, FIRSTOV S A. Fracture of WC-Ni cemented carbides with different shape of WC crystals[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2008, 26(2): 68-76.
- [18] SHATOV A V, FIRSTOV S A, SHATOVA I V. The shape of WC crystals in cemented carbides[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 242(1/2): 7-14.
- [19] LEI C, MA Y, LIU W, et al. Preparation and properties of WC-10%Co cemented carbides with flatter shape of WC grains[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(4): 337-342.
- [20] ZHANG X, ZHOU J, LIN N, et al. Effects of Ni addition and cyclic sintering on microstructure and mechanical properties of coarse grained WC-10Co cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 57: 64-69.
- [21] DUSZOVÁ A, HALGÁŠ R, BL'ANDA M, et al. Nanoindentation of WC-Co hardmetals[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(12): 2227-2232.
- [22] CSANÁDI T, BL'ANDA M, CHINH N Q, et al. Orientation-dependent hardness and nanoindentation-induced deformation mechanisms of WC crystals[J]. Acta Materialia, 2015, 83: 397-407.
- [23] SU W, SUN Y, WANG H, et al. Preparation and sintering of WC-Co composite powders for coarse grained WC-8Co hardmetals[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 45: 80-85.
- [24] HERBER R P, SCHUBERT W D, LUX B. Hardmetals with "rounded" WC grains[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006, 24(5): 360-364.
- [25] LIU J, DAI Q, CHEN J, et al. The two dimensional microstructure characterization of cemented carbides with an automatic image analysis process[J]. Ceramics International, 2017, 43(17): 14865-14872.
- [26] 刘强, 陈吉, 杨明川. 真空烧结烧结温度和保温时间对 WC-6%Ni 细晶硬质合金组织及性能的影响[J]. 硬质合金, 2017, 34(6): 393-397.
- LIU Q, CHEN J, YANG M C. Effect of vacuum sintering temperature and holding time on microstructure and properties of WC-6%Ni[J]. Cemented Carbide, 2017, 34(6): 393-397.
- [27] CHRISTENSEN M, WAHNSTROM G, LAY S, et al. Morphology of WC grains in WC-Co alloys: theoretical determination of grain shape[J]. Acta Materialia, 2007, 55(5): 1515-1521.
- [28] VORNBERGER A, PÖTSCHKE J, GESTRICH T, et al. Influence of microstructure on hardness and thermal conductivity of hardmetals[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 88: 105170.
- [29] FANG Z Z. Correlation of transverse rupture strength of WC-Co with hardness[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005, 23(2): 119-127.
- [30] PETERSSON A, GREN J. Rearrangement and pore size evolution during WC-Co sintering below the eutectic temperature[J]. Acta Materialia, 2005, 53(6): 1673-1683.
- [31] ROULON Z, MISSIAEN J M, LAY S. Carbide grain growth in cemented carbides sintered with alternative binders[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 86: 105088.
- [32] SU W, HUANG Z, REN X, et al. Investigation on morphology evolution of coarse grained WC-6Co cemented carbides fabricated by ball milling route and hydrogen reduction route[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 56: 110-117.
- [33] KIM J, KANG S. WC platelet formation *via* high-energy ball mill[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 47: 108-112.
- [34] YANG Q, YU S, ZHENG C, et al. Effect of carbon content on microstructure and mechanical properties of WC-10Co cemented carbides with plate-like WC grain[J]. Ceramics International, 2020, 46(2): 1824-1829.

基金项目: 国家自然科学基金(51778213); 中央高校科研业务费专项资金(B200202073)

收稿日期: 2021-04-15; 修订日期: 2021-06-22

通讯作者: 闵凡路(1985—), 男, 副教授, 博士, 从事硬质合金等材料在盾构隧道领域中的应用与研究工作, 联系地址: 江苏省南京市鼓楼区西康路 1 号河海大学土木与交通学院(210098), E-mail: minfanlu@126.com

(本文责编: 王 晶)