

原位合成 WC-6Co 复合粉末制备超细 YG6 硬质合金

朱二涛¹, 张久兴¹, 杨新宇¹, 潘亚飞¹, 羊建高²

(1. 合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

(2. 湖南顶立科技有限公司, 湖南 长沙 410118)

摘要: 将原位合成 WC-6Co 复合粉末采用干袋式冷等静压制成型 (压制压力 1×10^8 Pa、保压时间 15 s), 将压制好的坯料采用低压烧结炉烧结 (烧结温度 1360 °C、烧结时间 40 min、加压 5 MPa、保温保压时间 20 min), 烧结制备超细 YG6 硬质合金, 对合金的形貌、金相组织及物理力学性能进行分析。结果表明: 原位合成 WC-6Co 复合粉末制备的超细 YG6 硬质合金, 晶粒异常长大, WC 平均晶粒尺寸为 0.8 μm , 硬度 HV_{30} 为 (21500 ± 100) MPa, 较传统超细 YG6X 硬度高。再将 WC-6Co 复合粉末采用滚动湿磨、压力式喷雾干燥、掺成型剂、挤压成型、低压烧结等工序制备超细 YG6 硬质合金, 研究不同晶粒长大抑制剂配比、球磨时间、挤压压力、烧结温度对合金性能的影响。结果表明: 添加 0.3%VC、0.8%Cr₃C₂(质量分数), 湿磨 48 h, 挤压压力 24 MPa, 烧结温度 1340 °C, 制备的超细 YG6 硬质合金 WC 晶粒均匀, 无异常长大的 WC 晶粒, WC 平均晶粒尺寸 0.4 μm , 呈多边形, 外形较圆。强度、硬度最高, 抗弯强度 TRS 为 (2250 ± 20) MPa、硬度 HV_{30} 为 (22600 ± 100) MPa。断面形貌为沿晶断裂, 沿 WC 与 WC 晶界断裂或 WC 与 Co 晶界断裂。

关键词: WC-6Co 复合粉; 超细 YG6 硬质合金; 异常长大; WC 晶粒; 湿磨; 晶粒长大抑制剂

中图分类号: TG135⁺.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2501-10

WC-Co 硬质合金由于具有较高的硬度、强度及良好热稳定性、韧性, 被广泛应用于机械工程、航空航天、交通运输、石油钻井等行业^[1-3]。研究发现在钴含量一定的条件下, WC-Co 硬质合金的硬度和韧性随着 WC 晶粒尺寸的减小而增加。此外, 当晶粒尺寸达到纳米化时, 硬质合金的综合性能得到提高^[4-7]。纳米晶 WC-Co 复合粉末作为制备超细 WC-Co 硬质合金关键原材料被广泛研究^[5], 特别是喷雾干燥转化-原位渗碳还原碳化法制备 WC-Co 复合粉末, WC-Co 复合粉末制备过程^[8,9]、还原碳化的机理^[10,11]、成分控制^[12,13]等被系统研究。与此同时, 纳米 WC-Co 复合粉末制备超细或纳米硬质合金也成为行业的研究热点, 其中部分研究是将 WC-Co 复合粉末制备超细硬质合金用于表征 WC-Co 复合粉的性能^[14-17]; 另一部分研究将 WC-Co 复合粉末不添加晶粒长大抑制剂^[18]、添加晶粒长大抑制剂^[19,20]、Co 盐包覆 WC-Co 复合粉末^[21]等方法制备超细硬质合金及研究烧结工艺^[22,23]对制备硬质合金性能的影响。未能系统的将 WC-Co 复合粉末采用工业化的方法进行球磨、喷雾干燥、掺成型剂、压制成型、烧结等工序制备超细或纳米硬质合金。同时, 未能研究制备硬质合金各工序及关键工艺参数对合金性能的影响; 未联动将各工序优化的工艺参数, 制备高性能硬质合金。

本研究将原位合成 WC-6Co 复合粉末^[13], 采用干袋式冷等静压机 (DIP) 压制, 低压烧结炉 (SHIP) 烧结, 制备超细 YG6 硬质合金。结果表明: 原位合成 WC-6Co 复合粉末不做任何处理制备硬质合金, 存在异常长大的 WC 晶粒。为了使合金中的 WC 晶粒均匀性, 避免异常长大, 添加晶粒长大抑制剂, 为了确保晶粒长大抑制剂与 WC-6Co 复合粉末混合均匀, 采用滚动湿磨工艺 (成分可控、均匀混合)。再将湿磨料浆, 采用压力式喷雾干燥、掺成型剂、挤压成型、低压烧结等工序制备超细硬质合金。研究球磨时间对混合料分散、成分、粒度性能的影响; 研究挤压压力对压坯、合金密度的影响; 研究添加剂比对合金晶粒度的影响; 研究烧结工艺对超细 YG6 硬质合金性能的影响; 最后通过优化工艺参数制备出高性能的超细 YG6 硬质合金。

1 实验

首先将 WC-6Co 复合粉末装入 $\phi 5 \text{ mm} \times 330 \text{ mm}$ 聚氨酯模具中; 采用 DIP 压制成型, 压制压力 1×10^8 Pa、保压时间 15 s; 再将压制好的坯料采用 SHIP 烧结, 烧结温度 1360 °C、烧结时间 40 min、加压 5 MPa、保温保压时间 20 min, 制备超细 YG6 硬质合金。然后

收稿日期: 2019-07-15

作者简介: 朱二涛, 男, 1988 年生, 博士生, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, E-mail: 827731539@qq.com

对合金的形貌、金相组织及物理力学性能进行分析，研究原始 WC-6Co 复合粉末特性。

再将 WC-6Co 复合粉末添加到 300 L、50 Hz 滚动球磨中湿磨，湿磨工艺（球料比 5:1、固液比 3:1、2% 石蜡，质量分数），通过研究不同配比 0.2%~0.8% VC、0.3%~0.8% Cr₃C₂（质量分数，下同）晶粒长大抑制剂对合金金相组织、形貌、物理力学性能的影响，选择 0.3% VC、0.8% Cr₃C₂ 添加剂；球磨时间分别为 8、24、48、72 h，卸料、过 45 μm 的筛，采用闭式压力喷雾干燥塔干燥，进塔温度 230 °C、出塔温度 110~120 °C、料泵压力 1.1 MPa，喷雾干燥得到超细 YG6 混合料粉末，通过研究不同球磨时间对混合料形貌、粒度及成分的影响，选择 48 h 球磨时间；然后将球磨-喷雾干燥制备的 YG6 混合料，投入 30 L 捏合机中，添加制备好的成型剂（四氢萘：纤维素：大豆铵 = 4.27:1.19:0.12）；采用 258 t 挤压机压制，挤压物料温度控制在 40~50 °C，挤压模具直径 φ4.65 mm，挤压棒材直径为 φ4.60~4.67 mm，挤压压力 23、23.5、24、24.5 MPa，通过研究挤压压力对压坯密度、金相组织、合金密度的影响，选择 24 MPa 挤压压力。最后将挤压好的坯料采用 SHIP 烧结，烧结温度分别为 1320、1340、1360、1380 °C，烧结时间 40 min，加压 5 MPa，保温保压时间 20 min，烧结制备成超细 YG6 硬质合金，研究不同烧结温度金相组织、形貌、物理力学性能的影响，选择 1340 °C 烧结温度，并研究 1340 °C 制备合金的断口、腐蚀后 WC 晶粒大小。

采用荷兰帕纳科 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪进行物相分析；德国蔡司 ZEISS SIGMA 300 型场发射扫描电子显微镜进行形貌分析；长沙贤友微机型 YSK-IV(30mm) 矫顽磁力自动测量仪测定合金的矫顽磁力 (H_c)；长沙贤友 AcoMT 型全自动钴磁测量仪测量合金的钴磁 (Com)；HVS-30Z 数显显微硬度计测量合金维氏硬度 (HV30)；将合金切断成 φ3.6 mm×20 mm 磨金相，使用体积分数为 20% NaOH 与 K₃Fe(CN)₆ 腐蚀，采用 MA3000 金相显微镜测量合金孔隙及金相组织结构；按照 ISO3327:2009C 试样国际标准，采用三点抗弯强度，将试样精磨、切断至 φ3.3 mm×25 mm 短棒，使用 WDW-50A 型电子万能试验机测量合金抗弯强度 (TRS)；采用 TSE-200 密度天平，用排水法测量合金的密度。

2 结果与讨论

2.1 原材料 WC-6Co 复合粉末性质

图 1 为制备 WC-6Co 复合粉末^[14]的 XRD 图谱。可以看出，WC-6Co 复合粉末物相纯净，为 WC、Co 相，无其它杂质相。

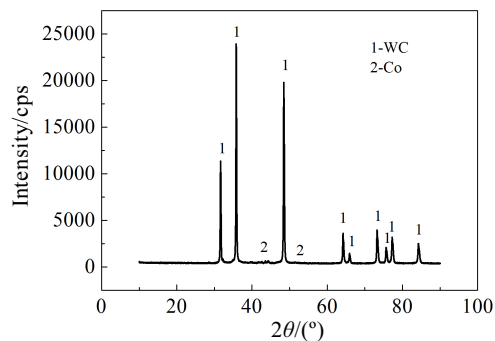


图 1 制备 WC-6Co 复合粉末的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of WC-6Co composite powder

图 2 为 WC-6Co 复合粉末的 SEM 照片。可以看出，粉末结晶度好，Co 相均匀包覆在 WC 表面，包覆的 WC 晶粒度为 100~200 nm，白色的方框中为几个 WC 晶粒在 Co 相的催化作用下合并长大^[24,25]。椭圆形白框中为几个 WC 晶粒之间形成烧结颈，形成团聚体颗粒^[14,15,26]。

图 3 为 WC-6Co 复合粉末激光粒度分布图。可以看出，粉末的粒度分布窄， D_{50} 为 0.718 μm。由于 Co 包覆 WC 晶粒的一次颗粒为 100~200 nm，而 D_{10} 为 0.549 μm，也表明纳米 WC-6Co 复合粉末为团聚体粉末。表 1 为 WC-6Co 复合粉末的化学成分分析。可以看出，WC-6Co 复合粉末的主元素含量正常，杂质含量低，氧含量低，游离碳较传统 WC 游离碳偏高，为游离的活性炭。游离的活性炭在制备硬质合金时，由于活性高，降低还原或碳化的温度，避免合金渗碳或脱碳，提高合金性能。

2.2 WC-6Co 复合粉末采用 DIP-SHIP 制备超细 YG6 硬质合金

将 WC-6Co 复合粉末采用 DIP-SHIP 制备超细硬质合金，不添加晶粒长大抑制剂、成型剂，未球磨粉碎，制备硬质合金最能准确反映材料真实性能。

图 4 为 WC-6Co 复合粉末采用 DIP-SHIP 制备的超细 YG6 硬质合金金相照片。图 4a 为未腐蚀放大×100

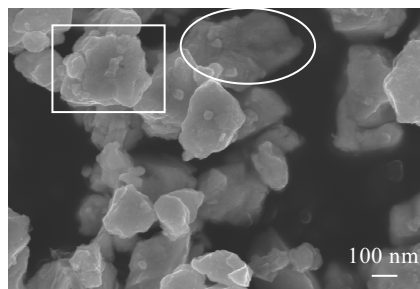


图 2 WC-6Co 复合粉末的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of WC-6Co composite powder

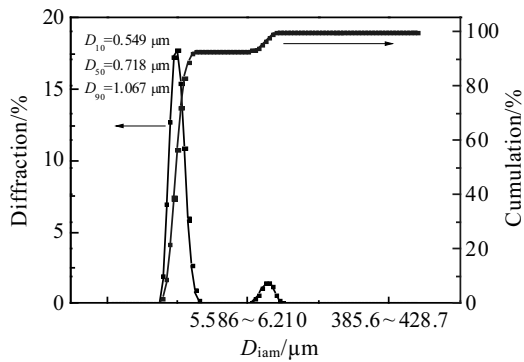


图 3 WC-6Co 复合粉末的激光粒度分布

Fig.3 Particle size distribution map of WC-6Co composite powder measured via laser diffraction

倍 OM 照片。可以看出，制备硬质合金孔隙低为 A02，属于正常孔隙。图 4b 为腐蚀放大 1600 OM 照片。可

以看出，金相组织结构中有较多粗 WC 晶粒，分析造成较多晶粒长大原因为：(1) 原始粉末 WC 晶粒度小，表面能高，活性大，易溶于 Co 相，使 WC 晶粒容易长大；(2) 未添加晶粒长大抑制剂烧结，导致 WC 晶粒异常长大；(3) WC-6Co 复合粉末为预合金化粉末，Co 相均匀包覆在 WC 晶粒表面，包覆 Co 层薄，烧结过程中容易形成液相流动，Co 不能完全包裹 WC 晶粒，WC 晶粒之间的邻接程度较高，在烧结过程中发生了明显的并合长大^[27]。

图 5 为 WC-6Co 复合粉末采用 DIP-SHIP 制备的超细 YG6 硬质合金的 SEM 照片。图 5a 为未腐蚀合金 SEM 照片。可以看出，合金中 WC 晶粒异常长大，图中矩形框图 1、2、3 长度方向晶粒最大尺寸为 1.2 μm，平均 WC 晶粒尺寸为 0.8 μm，大部分 WC 呈四边形；图 5b 为腐蚀后合金 SEM 照片。可以看出，亮相为 WC 晶粒，暗相为 Co 相，腐蚀 Co 相，WC 晶粒清晰可见，存在较多粗大、不均匀、异常长大的 WC 晶粒，WC 多呈四边形。

表 1 WC-6Co 复合粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of WC-6Co composite powder (ω/%)

C _t	C _r	Co	O	S	Al	Ca	K	Mg	Mo	Na	Si	Fe
5.82	0.20	5.96	0.20	0.0046	0.0005	0.0056	0.0005	0.0013	0.0010	0.0006	0.0012	0.0060

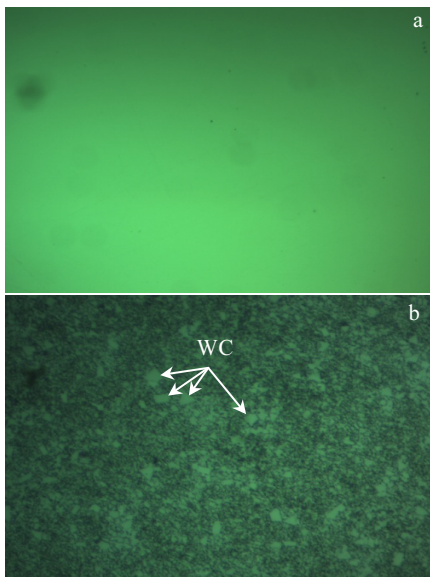


图 4 WC-6Co 复合粉末采用 DIP-SHIP 制备超细 YG6 硬质合金的金相照片

Fig.4 OM images of ultra-fine YG6 cemented carbide prepared from WC-6Co composite powder by DIP-SHIP method: (a) corroded (×100) and (b) uncorroded (×1600)

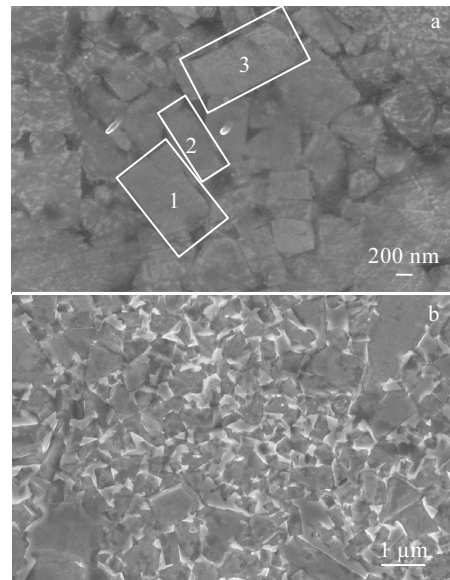


图 5 WC-6Co 复合粉末采用 DIP-SHIP 制备超细 YG6 硬质合金的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of ultra-fine YG6 cemented carbide prepared from WC-6Co composite powder via DIP-SHIP method: (a) corroded and (b) uncorroded

钴磁 (Com) 间接反映合金碳含量, 即脱碳或渗碳, 根据公式^[28] $Com = \omega_{Co}(4\pi\delta\gamma)/(4\pi\delta_{Co})$, 计算 Co 含量 6% 合金, 钴磁下限为 4.22%, 上线为 5.33%。矫顽磁力间接反映硬质合金晶粒度大小的指标, 矫顽磁力越大, 合金中 WC 晶粒越细, 结合标准金相图谱手册, 判定 WC 平均晶粒度。表 2 为 WC-6Co 复合粉采用 DIP-SHIP 制备超细 YG6 硬质合金的性能。结果表明: 金相组织性能正常, WC 平均晶粒尺寸为 0.8 μm , 硬度(HV₃₀)为(21500±100) MPa 较传统超细 YG6X 硬度高, 但强度(TRS)低。主要是 Co 相均匀包覆 WC 晶粒, Co 层厚度较薄, WC 合并长大, 合金中几乎为 WC 晶粒, 由于 WC 晶粒硬度较高, 导致合金硬度较高, 而强度低。

2.3 WC-6Co 复合粉末制备超细 YG6 硬质合金

2.3.1 球磨时间对制备超细 YG6 硬质合金性能的影响

WC-6Co 采用 DIP-SHIP 制备超细 YG6 硬质合金未添加晶粒长大抑制剂, 晶粒异常长大, 为了避免晶粒异常长大, 需要添加晶粒长大抑制剂。但晶粒长大抑制剂添加需要混合均匀, 常采用球磨进行分散, 球磨按研磨方式分为湿磨和干磨。干磨纳米 WC-6Co 粉末容易增加氧含量, 烧结过程容易脱碳或形成孔洞。因此, 选择湿磨工艺(球料比 5:1、固液比 3:1、300 L 滚动球磨机, 转速 50 Hz), 添加 0.5%VC、0.5%Cr₃C₂、2%石蜡(质量分数), 球磨时间分别为 8、24、48、72 h, 将球磨混合好料浆喷雾干燥得到混合料粉末。

WC-6Co 复合粉末中 Co 相均匀包覆 WC 颗粒, 复合粉是以团聚体的形式存在, 也存在较多的 WC/WC 的晶界, 湿磨过程中未能将 WC/WC 晶界分

开, 烧结过程中 WC 晶粒很容易发生旋转及重排促使 WC 晶粒合并长大, 出现粗晶及异常长大的现象。

图 6 为不同球磨时间制备超细 YG6 混合料的 SEM 照片。可以看出, 图 6a 球磨 8 h, 粉末团聚明显, 存在较多未分散开的团聚体颗粒; 图 6b 球磨 24 h, 粉末中团聚体颗粒明显减少, 但是依然存在较多的团聚体颗粒; 图 6c 球磨 48 h, 粉末中团聚颗粒明显减少, 一次颗粒清晰可见, 但依然存在部分团聚体颗粒; 图 6d 球磨 72 h, 粉末中团聚体现象减少, 但出现异常偏大的团聚体颗粒, 偏大团聚体颗粒是由于长时间球磨, Co 的冷焊作用导致。

表 3 为不同球磨时间制备超细 YG6 混合料的化学成分及物理性能。可以看出, 随着球磨时间的延长, 粉末中的氧含量、松装密度明显增加, 粒度先减小后增大。

综合图 6 和表 3 的结果, 为了使抑制剂分散均匀, 球磨过程中控制氧含量, 粒度能够均匀分散。合理的球磨时间, 不仅提高效率, 降低成本, 而且能避免长时间球磨, 降低物料的团聚现象。因此, WC-6Co 复合粉末湿磨时间选择为 48 h。

2.3.2 挤压工艺对制备超细 YG6 硬质合金性能的影响

将球磨-喷雾干燥的 YG6 混合料掺成型剂后, 采用 258 t 挤压机压制。表 4 为不同挤压工艺制备压坯、合金密度。可以看出: 随着挤压压力的增大, 压坯密度逐渐增大, 合金的密度先增大后降低。压坯的密度增大是在石蜡及成型剂的作用下, 随着压制压力增大颗粒之间的结合增强, 缝隙及孔洞减少, 压坯的密度提高。

表 2 WC-6Co 复合粉采用 DIP-SHIP 制备超细 YG6 硬质合金性能

Table 2 Properties of ultra-fine YG6 cemented carbide prepared from WC-6Co composite powder via DIP-SHIP method

Porosity			Physical and mechanical properties					
A	B	C	WC average grain size/ μm	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Magnetic saturation/ %	Magnetic coercivity/ $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	TRS/ MPa	Hardness, HV ₃₀ /MPa
02	00	00	0.8	14.78±0.05	5.02±0.10	32.22±1.00	1800±20	21500±100

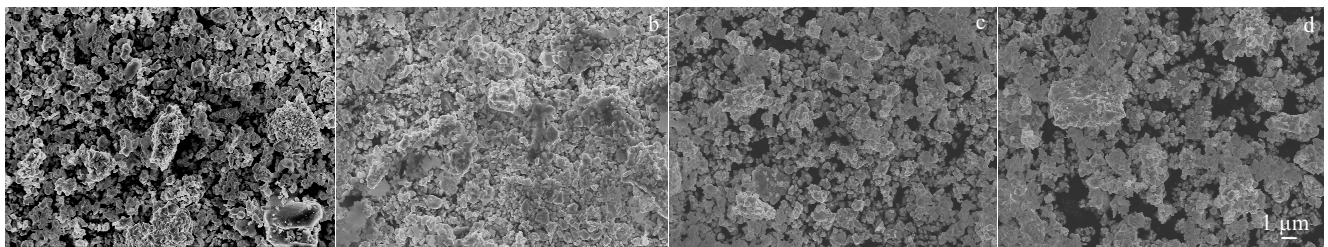


图 6 不同球磨时间制备超细 YG6 混合料的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of ultra-fine YG6 mixture produced with different ball-milling time: (a) 8 h, (b) 24 h, (c) 48 h, and (d) 72 h

表3 不同球磨时间制备超细 YG6 混合料的化学成分及物理性能

Table 3 Chemical composition and physical properties of ultra-fine YG6 mixtures produced with different ball-milling time

Ball milling time/h	Particle size distribution			Oxygen content, $\omega/\%$	Apparent density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$		
8	0.618	1.451	6.824	0.28	2.57 ± 0.05
24	0.622	1.323	6.453	0.36	2.53 ± 0.05
48	0.634	1.227	4.029	0.42	2.62 ± 0.05
72	0.631	1.341	5.169	0.52	2.76 ± 0.05

图7为不同挤压压力制备超细 YG6 硬质合金的金相照片。可以看出:图7a存在较多的孔洞,由于挤压压力小,粉末挤压过程中留下大量孔洞,烧结过程中孔洞不能完全被液相填充,导致合金中存在较多孔洞;图7b合金中存在较小的孔隙,表明 23.5 MPa 挤压压力基本使合金致密,但不能完全闭合小的孔洞,从表4合金的密度来看,未达到完全致密;图7c中金相组织正常,且表明合金的密度较高,说明合金基本达到致密。图7d合金金相中出现分层现象,表明挤压过程中挤压压力过大,由于粉末较细,弹性后效较大,在压力卸载的过程中形成弹性后效的倾向越大,从合金的密度来看,合金基本上完全致密,由于弹性后效,存在分层,导致合金的密度降低。

综合表4和图7可以看出,WC-6Co 复合粉末制备

表4 不同挤压工艺制备压坯、合金密度

Table 4 Preparation of compacts and alloy densities by different extrusion processes

Extrusion pressure/MPa	Unsintered density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Sintered density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
23	7.20 ± 0.05	14.66 ± 0.05
23.5	7.38 ± 0.05	14.74 ± 0.05
24	7.42 ± 0.05	14.82 ± 0.05
24.5	7.45 ± 0.05	14.80 ± 0.05

的混合料在挤压过程中,挤压压力过小,合金密度低,不能完全致密,合金中存在孔洞;挤压压力大,合金分层。因此,挤压过程中挤压压力应该适当,当挤压压力 24 MPa,制备的合金金相组织正常,致密度高。

2.3.3 抑制剂对制备超细 YG6 超细硬质合金性能的影响

将不同配比的晶粒长大抑制剂,按照球磨 48 h,挤压压力 24 MPa,其它工艺不变制备超细 YG6 硬质合金。由于联合添加 VC/Cr₃C₂ 抑制效果要强于单独添加 VC、Cr₃C₂,常将 VC、Cr₃C₂ 联合使用抑制晶粒长大。图8为不同抑制剂制备超细 YG6 硬质合金的金相照片。可以看出,图8a为添加 0.2%VC、0.5%Cr₃C₂ 制备的金相照片,可看出存在较多粗大 WC 晶粒,表明抑制剂的添加量不足,未能有效的改善 WC 晶粒异常长大。图8b为添加 0.5%VC、0.5%Cr₃C₂ 的金相照片,合金中 WC 粗晶粒明显减少,但还存在少量异常长大

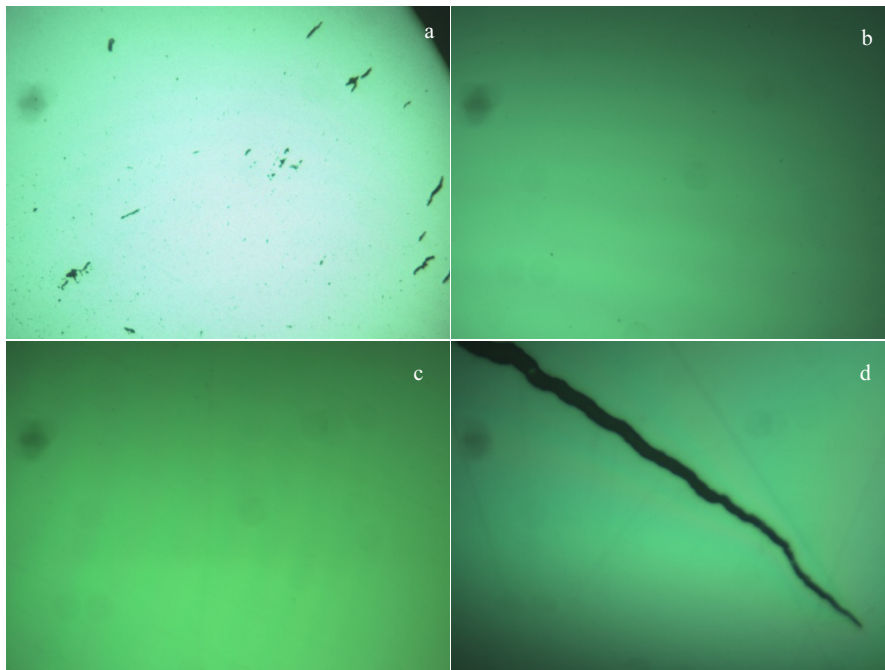
图7 不同挤压压力制备超细 YG6 硬质合金的金相照片($\times 100$)

Fig.7 Metallographic images of ultra-fine YG6 cemented carbide prepared under different pressing pressures: (a) 23 MPa, (b) 23.5 MPa, (c) 24 MPa, and (d) 24.5 MPa

的 WC 晶粒。表明 1.0%左右的联合晶粒长大抑制剂能有效抑制晶粒长大。图 8c 为添加 0.3%VC、0.8%Cr₃C₂ 的金相照片，异常长大的 WC 晶粒明显减少，存在个别异常长大的 WC 晶粒，个别异常长大的 WC 晶粒是由于 WC-6Co 复合粉末的团聚结构特性造成。同时，由图 8a 和图 8b 对比可知，Cr₃C₂ 的抑制晶粒长大效果优于 VC，即 Cr 在 Co 相中固溶度远大于 V，降低 W、C 在 Co 相中的溶解度，从而抑制晶粒长大。图 8d 为添加 0.8%VC、0.3%Cr₃C₂ 的金相照片，合金中存在个别异常长大的 WC 晶粒，表明过量的 VC 能够明显的抑制 WC 晶粒异常长大，V 能够吸附在 WC 晶粒表面，在晶粒表面偏聚，降低 WC 表面能，抑制晶粒长大^[28]。

图 9 为添加不同抑制剂制备超细 YG6 硬质合金的 SEM 照片。图 9a 为添加 0.2%VC、0.5%Cr₃C₂ 的 SEM 形貌，可以看出存在个别异常粗大的 WC 晶粒，粗大的 WC 晶粒为 3 μm 左右，与图 8a 结果一致。图 9b 为添加 0.5%VC、0.5%Cr₃C₂ 的 SEM 形貌，无异常粗大的 WC 晶粒，但存在较多 1 μm 左右 WC 晶粒，但 WC 晶粒度较图 9a 明显细化，与图 8b 分析结果一致。图 9c 为添加 0.3%VC、0.8%Cr₃C₂ 的 SEM 形貌，无异常粗大的 WC 晶粒，WC 晶粒均匀，呈多边形，外形较圆。图 9d 为添加 0.8%VC、0.3%Cr₃C₂ 的 SEM 形貌，WC 晶粒明显细化，多呈三角形，也存在极个别异常长大的 WC 晶粒，与图 8d 分析结果一致。

表 5 为添加不同晶粒长大抑制剂制备超细 YG6 硬质合金的金相及物理力学性能。可以看出，添加 1.0%左右联合 VC/Cr₃C₂ 能明显的改善合金的异常长大，添

加 0.3%VC、0.8%Cr₃C₂ 制备超细 YG6 硬质合金的强度高为(2450±20) MPa，而添加 0.8%VC、0.3%Cr₃C₂ 的硬度(HV₃₀)高为(22150±100) MPa，即硬质合金不可调矛盾（硬度高、强度低）。

以 WC-6Co 复合粉末为原料制备超细 YG6 硬质合金，当合金中 WC 晶粒尺寸减小至 0.5 μm 时，超细 YG6 合金的强度、硬度明显提高。添加 Cr₃C₂ 不仅抑制晶粒长大，增加 WC/Co 晶界数量，使 WC 晶粒呈多边形，外形较圆，在受到外力时会产生滑移与交割，阻碍形变及裂纹的扩展，而且提高合金的抗弯强度；而添加 VC 抑制晶粒长大，降低 Co 相平均自由程，增加晶界数量，使材料发生局部变形时产生位错、滑移或攀移所需外力增加，提高合金的硬度^[29]。

综合图 8、图 9 及表 5 的金相组织、形貌及物理力学性能，添加 0.3%VC、0.8%Cr₃C₂ 制备超细 YG6 硬质合金综合性能最佳，无异常粗大的 WC 晶粒，WC 晶粒均匀，平均晶粒尺寸为 0.4 μm。

2.3.4 烧结温度对制备超细 YG6 超细硬质合金性能的影响

将 WC-6Co 复合粉末，添加 0.3%VC、0.8%Cr₃C₂，采用湿磨 48 h，挤压压力 24 MPa，在不同烧结温度下，其它工艺不变制备超细 YG6 硬质合金。

图 10 为不同温度烧结制备超细 YG6 硬质合金金相照片。可以看出，图 10a 中 1320 °C 金相组织存在极个别异常长大的晶粒，WC 晶粒较细。图 10b 中 1340 °C 金相组织 WC 晶粒均匀，无异常长大的 WC 晶粒。图 10c 中 1360 °C 金相组织，有少量白色亮点，说明 WC

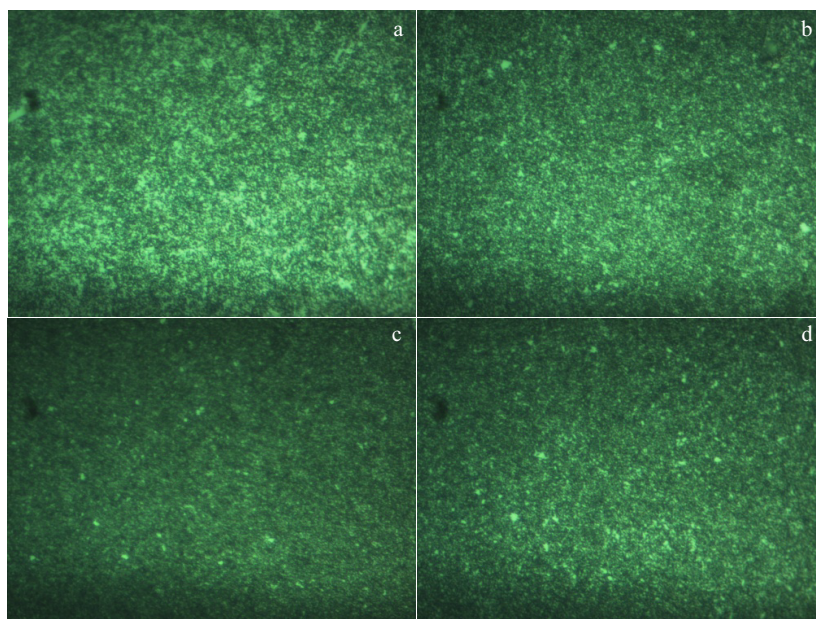


图 8 添加不同晶粒长大抑制剂制备超细 YG6 硬质合金的金相照片(×1500)

Fig.8 OM images of ultra-fine YG6 cemented carbide prepared with different grain sizes inhibitor added: (a) 0.2%VC, 0.5%Cr₃C₂; (b) 0.5%VC, 0.5%Cr₃C₂; (c) 0.3%VC, 0.8%Cr₃C₂; (d) 0.8%VC, 0.3%Cr₃C₂

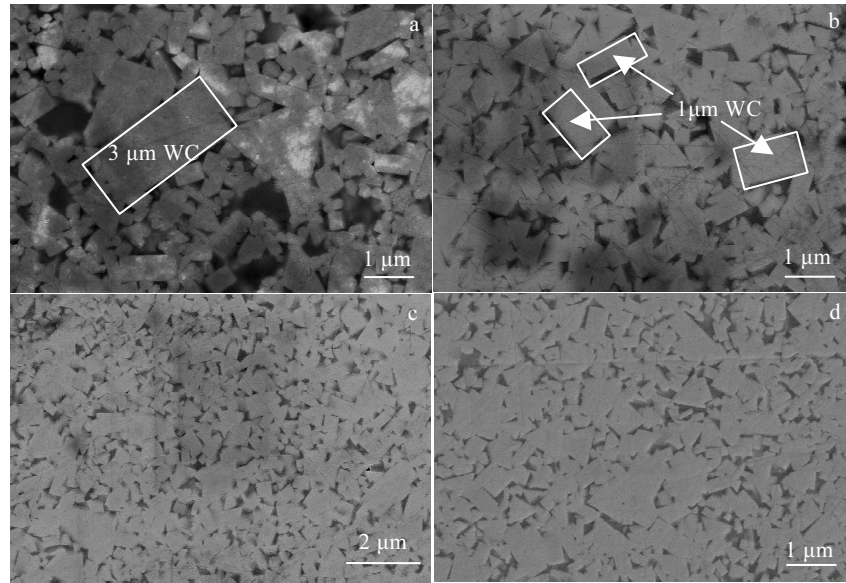


图 9 添加不同晶粒长大抑制剂制备超细 YG6 硬质合金的 SEM 照片

Fig.9 SEM images of ultra-fine YG6 cemented carbide prepared with different grain sizes inhibitor added: (a) 0.2%VC, 0.5%Cr₃C₂; (b) 0.5%VC, 0.5%Cr₃C₂; (c) 0.3%VC, 0.8%Cr₃C₂; (d) 0.8%VC, 0.3%Cr₃C₂

表 5 添加不同晶粒长大抑制剂制备超细 YG6 硬质合金的物理力学性能

Table 5 Physical and mechanical properties of ultra-fine YG6 cemented carbide prepared with different grain sizes inhibitor added

Content, ω/%		Porosity			Physical and mechanical properties					
VC	Cr ₃ C ₂	A	B	C	WC average grain size/μm	Density/g·cm ⁻³	Magnetic saturation/%	Magnetic coercivity/kA·m ⁻¹	TRS/MPa	Hardness, HV ₃₀ /MPa
0.2	0.5	02	00	00	0.6	14.73±0.05	5.06±0.10	34.06±1.00	2100±20	20600±100
0.5	0.5	02	00	00	0.5	14.79±0.05	5.04±0.10	38.25±1.00	2250±20	21200±100
0.3	0.8	02	00	00	0.4	14.82±0.05	5.03±0.10	42.12±1.00	2450±20	21500±100
0.8	0.3	02	00	00	0.4	14.80±0.05	5.03±0.10	40.02±1.00	2160±20	22150±100

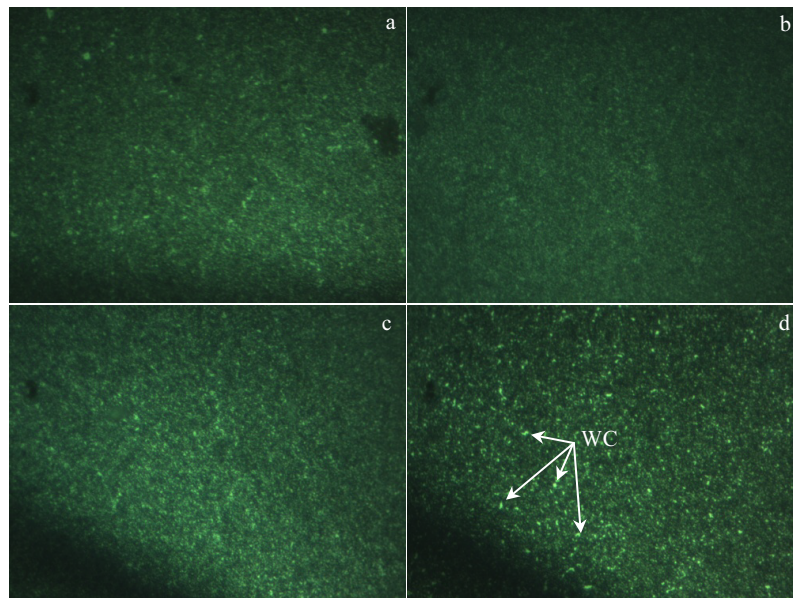


图 10 不同烧结温度制备超细 YG6 硬质合金的金相照片

Fig.10 OM images of ultra-fine YG6 cemented carbide prepared at different sintering temperatures: (a) 1320 °C, (b) 1340 °C, (c) 1360 °C, and (d) 1380 °C

晶粒长大。图 10d 中 1380 °C 金相组织，有较多大的亮点，亮点为异常长大的 WC 晶粒，1380 °C 烧结合金的晶粒长大较为明显。

图 11 为不同烧结温度制备合金的 SEM 照片。可以看出：图 11a 中 1320 °C 烧结制备 WC 晶粒细小均匀，存在极个别异常长大的 WC 晶粒，WC 晶粒棱角清晰可见，呈多边形。图 11b 中 1340 °C 烧结制备 WC 晶粒均匀，呈多边形，外形较圆。图 11c 中 1360 °C 烧结合金中出现个别异常长大的 WC 晶粒，晶粒度棱角清晰，多呈三角形。图 11d 中 1380 °C 烧结合金中有较多 1 μm 左右 WC 晶粒，WC 晶粒呈多边形。

表 6 为不同温度烧结制备超细 YG6 硬质合金的物理力学性能。可以看出，随着烧结温度提高，超细 YG6 硬质合金的钴磁含量降低，密度增加，WC 晶粒尺寸增大，强度提高，矫顽磁力、硬度先增大后减小。

1320 °C 时烧结温度低，液相 Co 不能充分流动粘

结 WC 晶粒，导致合金中存在孔隙，降低抗弯强度 (TRS) 和合金密度。1340 °C 烧结时制备超细 YG6 硬质合金硬度、强度最高，硬度 HV₃₀ 为 (22600 ± 100) MPa、TRS 为 (2250 ± 20) MPa，此时合金完全致密，液相 Co 填充孔隙，细化 WC 晶粒，减小 Co 相自由程，增加 WC/Co 晶界数量，提高合金的密度、强度。当烧结温度为 1360 °C 时，矫顽磁力明显降低，WC 平均晶粒增大，出现个别异常长大的 WC 晶粒，强度、硬度较 1340 °C 稍微降低。当烧结温度为 1380 °C，WC 晶粒长大，WC 晶粒尺寸为 0.6 μm，使得合金矫顽磁力降低，硬度 (HV₃₀) 最小为 (20800 ± 100) MPa。

图 12 为 1340 °C 烧结温度制备超细 YG6 硬质合金断口的 SEM 照片。可以看出，WC 晶粒细小，Co 相分布均匀，断口形貌为沿晶断裂，沿 WC 与 WC 晶界断裂或 WC 与 Co 晶界断裂。

图 13 为 1340 °C 烧结温度制备超细 YG6 硬质合金

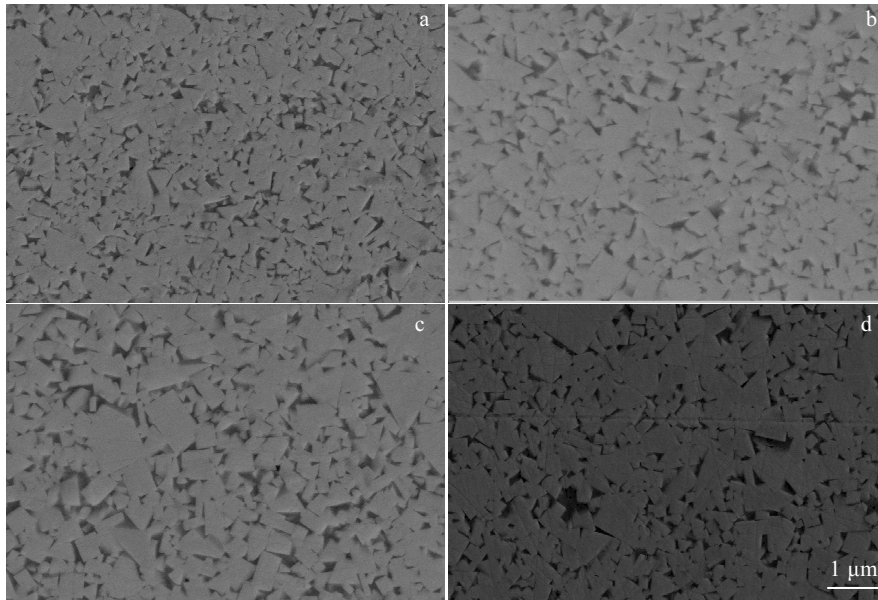


图 11 不同烧结温度制备超细 YG6 硬质合金的 SEM 照片

Fig.11 SEM images of ultra-fine YG6 cemented carbide prepared at different sintering temperatures: (a) 1320 °C, (b) 1340 °C, (c) 1360 °C, and (d) 1380 °C

表 6 不同烧结温度制备超细 YG6 硬质合金的物理力学性能

Table 6 Physical and mechanical properties of Ultra-fine YG6 cemented carbide prepared at different sintering temperatures

Sintering temperature/°C	WC average grain size/μm	Density/g·cm ⁻³	Magnetic saturation/%	Magnetic coercivity/kA·m ⁻¹	TRS/MPa	Hardness, HV ₃₀ /MPa
1320	0.4	14.78 ± 0.05	5.12 ± 0.10	41.08 ± 1.00	2000 ± 20	21200 ± 100
1340	0.4	14.80 ± 0.05	5.08 ± 0.10	43.26 ± 1.00	2550 ± 20	22600 ± 100
1360	0.5	14.82 ± 0.05	5.07 ± 0.10	37.42 ± 1.00	2460 ± 20	22000 ± 100
1380	0.6	14.85 ± 0.05	5.02 ± 0.10	36.10 ± 1.00	2520 ± 20	20800 ± 100

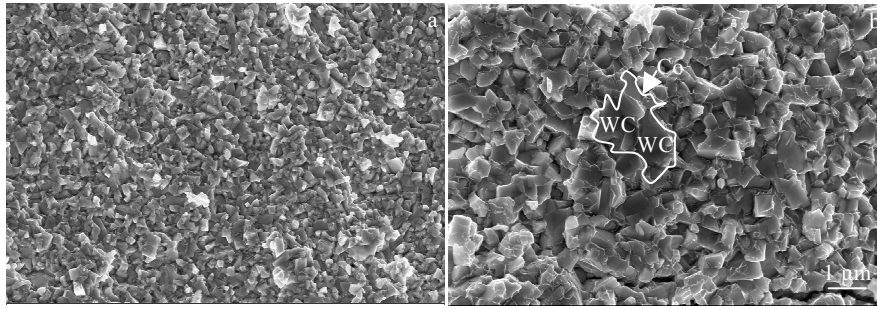


图 12 1340 °C 烧结温度制备超细 YG6 硬质合金断口的 SEM 照片

Fig.12 SEM images of fractures in ultra-fine YG6 cemented carbide prepared by sintering at 1340 °C

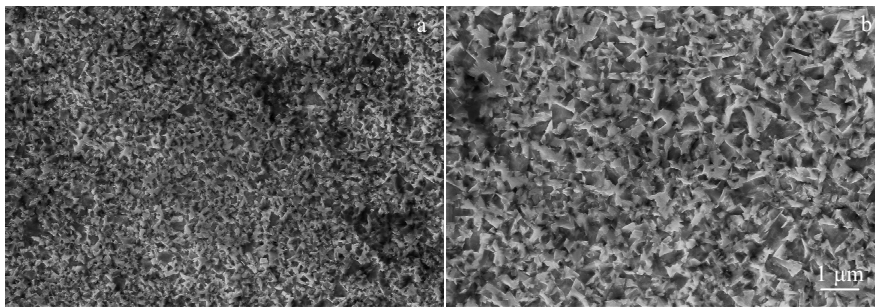


图 13 1340 °C 烧结温度制备超细 YG6 硬质合金表面腐蚀的 SEM 照片

Fig.13 SEM images of corroded surfaces of ultra-fine YG6 cemented carbide prepared by sintering at 1340 °C

表面腐蚀的 SEM 照片。亮相为 WC 晶粒，暗相为 Co 相。可以看出，无非均匀结构的 WC 晶粒，WC 晶粒棱角清晰，呈多边形，三角形晶粒，Co 相均匀粘结 WC 晶粒，WC 平均晶粒尺寸为 0.4 μm。

3 结 论

1) WC-6Co 采用 DIP-SHIP 制备超细 YG6 硬质合金未添加晶粒长大抑制剂，晶粒异常长大，合金 WC 平均晶粒尺寸为 0.8 μm，合金硬度(HV₃₀)为(21500±100) MPa 较传统超细 YG6X 硬度高。

2) 为了使抑制剂分散均匀，控制混合料的氧含量，粒度能够均匀分散，WC-6Co 复合粉末湿磨时间为 48 h；湿磨-喷雾干燥制备的混合料采用挤压机压制时，挤压压力 24 MPa，制备的合金金相组织正常，致密度较高，无孔洞或未压好缺陷；添加 0.3%VC、0.8%Cr₃C₂，异常长大的 WC 晶粒明显减少，合金中存在个别异常长大 WC 晶粒。

3) 将 WC-6Co 复合粉末，添加 0.3%VC、0.8%Cr₃C₂，采用湿磨 48 h，挤压压力 24 MPa，烧结温度 1340 °C，制备的超细 YG6 硬质合金 WC 晶粒均匀，无异常的长大的 WC 晶粒，WC 平均晶粒尺寸为 0.4 μm，呈多边形，外形较圆。强度、硬度最高，TRS 为(2250±20) MPa、硬度 HV₃₀ 为(22600±100) MPa。断口形貌为沿晶断裂，

沿 WC 与 WC 晶界断裂或 WC 与 Co 晶界断裂。

参考文献 References

- [1] Gant A J, Gee M G. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 49: 192
- [2] Lin Nan, He Yuehui, Wu Chonghu *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 38: 140
- [3] Ou X Q, Xiao D H, Shen T T *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 31: 266
- [4] Konyashin I, Hlawatschek S, Ries B *et al. Material Letters*[J], 2016, 167: 270
- [5] Xiao D H, He Y H, Song M *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28: 407
- [6] Guo L, Xiao L R, Zhao X J *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43: 4076
- [7] Jafari M, Enayati M H, Salehi M *et al. Ceramics International* [J], 2014, 40(7B): 11 031
- [8] Lin Hua, Tao bowan, Li Qing *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2012, 47(11): 3283
- [9] Yang Qiumin, Yang Jiagao, Yang Hailin *et al. Metals and Materials International*[J], 2016, 22(4): 663
- [10] Guo Shengda, Yu Fei, Zhou Yang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 775: 1086

- [11] Zhu Ertao(朱二涛), Yang Jiangaog(羊建高), Dai Yu(戴煜) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* (粉末冶金材料科学与工程)[J], 2015(2): 175
- [12] Guo Shenda, Bao Rui, Yang Ping *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(4): 722
- [13] Zhu Ertao, Zhang Jiuxing, Guo Shengda *et al. Materials Research Express*[J], 2019, 6(8): 086 522
- [14] Lin Hua, Sun Jianchun, Li Chunhong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 682: 531
- [15] Xiao T D, Tan X L, Yi M *et al. Journal of Materials Science and Chemical Engineering*[J], 2014, 2(7): 1
- [16] Guo Shengda (郭圣达), Bao Rui (鲍瑞), Liu Liang (刘亮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 43(12): 3977
- [17] Shi Xiaoliang, Shao Gangqin, Duan Xinlong *et al. Materials Characterization*[J], 2006, 57(4): 358
- [18] Ouyang Yafei (欧阳亚非), Wu Yinfang(邬荫芳), Peng Zehui (彭泽辉). *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 1999, 14(5): 210
- [19] Seegopaul P, Mccandlish L E, Shinneman F M. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1997, 15(1-3): 133
- [20] Chen Hao, Yang Qiumin, Yang Jiangaog *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 714: 245
- [21] Yang Qiumin, Yang Jiangaog, Wen Yan *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 748: 577
- [22] Bao Rui, Yi Jianhong. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 43(3): 269
- [23] Shi Xiaoliang, Shao Gangqin, Duan Xinlong *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*[J], 2005, 12(6): 558
- [24] Zhang L, Madey T E. *Nanostructured Materials*[J], 1993, 2: 487
- [25] He Rengui, Wang Jianying, He Meng *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(9): 10 961
- [26] Xu Tao(徐涛). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2011, 28(4): 219
- [27] Wu Chonghu(吴冲浒), Xie Haiwei(谢海唯), Zheng Aiqin(郑爱钦) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2013, 18(2): 309
- [28] Morton C W, Wills D J, Stjernberg K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2005, 23 (4-6): 287
- [29] Xie Mingwei(解明伟). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2013

In-situ Preparation of Ultra-fine YG6 Cemented Carbide via Sintering of WC-6Co Composite Powder

Zhu Ertao¹, Zhang Jiuxing¹, Yang Xinyu¹, Pan Yafei¹, Yang Jiangaog²

(1. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Advanced Corporation for Materials & Equipment, Changsha 410118, China)

Abstract: The in-situ preparation of WC-6Co composite powder was subjected to dry-bag type cold iso-static pressing without any pre-treatment (The pressing pressure was 1×10^8 Pa and the holding time was 15 s). Ultra-fine YG6 cemented carbide was prepared by sintering the pressed blank in a low-pressure sintering furnace at a sintering temperature of 1360 °C for 40 min, and it was kept under 5 MPa pressure holding for 20 min. The morphology, metallography and physical mechanics properties of the YG6 cemented carbide were analyzed. The results show that abnormal grain growth can be observed from the ultra-fine YG6 cemented carbide, and the average grain size of the WC alloy is 0.8 μm . The hardness (HV₃₀) is (21500±100) MPa, which is higher than that of the conventional ultra-fine YG6X cemented carbide. Then, the composite powder of WC-6Co was used to produce ultra-fine size YG6 cemented carbide by processes of wet-milling, pressure type spray drying, binder adding, extrusion forming, and low-pressure sintering. The effects of different grain growth inhibitor ratios, ball-milling time, extrusion pressure and sintering temperature on the properties of the alloy were investigated. The results show that when 0.3 wt% VC and 0.8 wt% Cr₃C₂ are added, wet milling time is 48 h, extrusion is at 24 MPa pressure and sintering temperature is 1340 °C, the produced ultra-fine YG6 cemented carbide has homogeneous WC grain size, and no WC grains with abnormal growth can be observed from the OM image of the YG6 cemented carbide. The average grain size of WC alloy is 0.4 μm , and the grains are in polygonal shapes with relatively round outlines. The strength and hardness of YG6 cemented carbide prepared under these conditions are the highest. The TRS of YG6 cemented carbide is (2250±20) MPa, and the hardness (HV₃₀) is (22600±100) MPa. Intergranular fracture, along the WC and WC grain boundary fracture or WC and Co grain boundary fracture can be observed from the morphology of fractures.

Key words: WC-6Co composite powder; ultra-fine YG6 cemented carbide; abnormal growth; WC grains size; wet-grinding; grain growth inhibitor

Corresponding author: Zhu Ertao, Candidate for Ph. D., College of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, E-mail: 827731539@qq.com