

# 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

张建龙, 刘雪梅, 宋晓艳, 王海滨, 刘兴伟, 侯超

(北京工业大学 先进功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

**摘要:** 在粗颗粒 WC/Co 混合粉末中分别添加平均粒径为 100、250、400 nm 的 WC-8Co 复合粉, 经球磨混合压坯后在不同温度进行 Ar 气保护烧结。针对烧结块体的形貌、晶粒尺寸及其分布进行了研究, 并分析了复合粉添加对不同烧结阶段 WC 晶粒长大的影响机理。研究发现, 在 WC/Co 混合粉末中加入纳米和亚微米复合粉末均可制备得到超粗晶硬质合金, 且添加纳米复合粉烧结的试样平均晶粒尺寸达到 9.3  $\mu\text{m}$ 。烧结初期, 纳米和亚微米复合粉通过增加混合粉末的表面能而有效促进 WC 晶粒长大; 当达到液相烧结温度时, 添加纳米复合粉的烧结块体中, 由于小晶粒具有更大的溶解驱动力, 促使小晶粒溶解并在周围大晶粒表面析出, 进一步增大烧结块体的晶粒尺寸; 添加亚微米复合粉的块体中, 小晶粒 WC 呈集中分布, 使其溶解驱动力较小, 且析出主要发生在周围细小晶粒之间, 达到溶解析出动态平衡, 从而使烧结块体的平均晶粒尺寸增长缓慢。

**关键词:** WC-Co 复合粉; 超粗晶硬质合金; 表面能; 晶粒长大

**中图分类号:** TF125.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)02-0552-07

根据 Sandvik 发布的硬质合金分类标准, WC 晶粒尺寸大于 5  $\mu\text{m}$  的 WC-Co 硬质合金被称为超粗晶硬质合金<sup>[1]</sup>。由于其具有良好的红硬性、冲击韧性和小的蠕变变形等特点, 被广泛应用于截煤齿、挖路齿、轧辊及冲压模具等产品的制备<sup>[2,3]</sup>。

目前, 已有研究者采用不同的方法制备粗颗粒 WC-Co 混合料, 如球磨法<sup>[4]</sup>、柔性球磨法<sup>[5,6]</sup>、化学包覆法<sup>[7]</sup>等, 进而通过烧结制备出超粗晶硬质合金。纳米粉末溶解法<sup>[8]</sup>是指在粗颗粒粉末中添加纳米粉末, 进行常规球磨和烧结制备超粗晶硬质合金的方法。其出发点是利用液相烧结过程中活性高的纳米粉末将优先发生溶解析出, 使合金致密度大大提高并促进大晶粒 WC 尺寸的进一步增大。白英龙<sup>[9]</sup>等人通过在粗粉中加入一定比例 100 nm 粉末制备了 WC 平均晶粒尺寸为 8~9  $\mu\text{m}$  的特粗晶 WC-Co 硬质合金, 发现纳米粉末可通过扩散机制控制小晶粒粗化。聂洪波<sup>[10]</sup>通过在粗粉中加入球磨活化的亚微米粉末, 成功制备了 WC 截线晶粒度大于 6.5  $\mu\text{m}$  的超粗晶硬质合金。发现活性细粉在固相烧结阶段全部消失, 不仅可以增加烧结活性, 而且可溶解在 Co 中抑制超粗晶粒溶解造成的粒径减小。张其文<sup>[11]</sup>等研究了粗粉中纳米 WC-Co 复合粉添加量对超粗晶硬

质合金晶粒尺寸和力学性能的影响。结果表明: 当纳米复合粉添加量为 20% 时, 可以获得晶粒尺寸为 12.01  $\mu\text{m}$ , 抗弯强度和硬度分别达到 2178 MPa、9939 MPa 的特粗晶硬质合金。分析可知, 粗颗粒 WC 和 Co 粉末中加入纳米和亚微米 WC 或 WC-Co 复合粉末均有利于烧结过程中粗大 WC 晶粒的进一步长大, 可制备出超粗晶硬质合金。然而, 纳米 WC 粉末烧结是在较低的烧结温度下就已经发生快速长大<sup>[12]</sup>, 研究纳米与亚微米粉末的加入如何促进粗颗粒 WC 晶粒长大, 其长大程度及长大阶段是否相同, 以及添加纳米和亚微米粉末促进粗晶 WC 长大的根本原因等对超粗晶硬质合金的设计和制备具有重要的意义。本实验以超粗晶 WC-8Co 合金为例, 将不同粒径的 WC-Co 复合粉添加到粗颗粒 WC 和 Co 中, 研究其对烧结试样的显微组织和晶粒尺寸演变规律的影响及作用机制。

## 1 实验

以原位还原碳化法<sup>[13]</sup>制备的粒径分别为 100、250、400 nm 的 WC-8Co 复合粉, 与粒径为 27.3  $\mu\text{m}$  的 WC 粉和 Co 粉为原料, 按照不添加和分别添加 20% 复合粉的比例进行球磨, 制备出粗晶 WC 粒径基本一

收稿日期: 2018-02-27

基金项目: 国家杰出青年基金 (51425101); 国家自然科学基金重点项目 (51631002)

作者简介: 张建龙, 男, 1993 年生, 硕士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392311, E-mail: zhangjianlong@emails.bjut.edu.cn

致的 WC-Co、WC-Co-100 nm、WC-Co-250 nm、WC-Co-400 nm 混合粉。具体球磨工艺为: 以乙醇为球磨介质, 球料比为 3:1。在混合粉中掺入一定比例成型剂压制成型后, 采用真空烧结技术进行烧结, 制备烧结体。具体的烧结参数为: 烧结温度分别为 1200、1300、1400、1500 °C, 保温时间为 60 min; 在 1400 和 1500 °C 进行淬火试验。制备的粉末及合金的微观组织通过 FEI-Nova Nano SEM 型场发射扫描电子显微镜进行观察, 采用 Nano Measurer 软件进行晶粒尺寸标定, 统计得到其平均晶粒尺寸及尺寸分布。

## 2 结果与分析

### 2.1 粉末形貌

采用原位还原技术制备的粒径分别为 100、250、400 nm 的纳米及亚微米 WC-8Co 复合粉的形貌如图 1a~1c 所示。可以看出, 粉末的粒径分布均匀, 且随着颗粒尺寸的增大, 复合粉末的分散性越好。图 1d 所示是粗颗粒 WC 粉、Co 粉和 20% 的复合粉球磨混合粉末的 SEM 形貌。可以看出, 粗颗粒尺寸约为 4.7 μm, 且小颗粒复合粉和 Co 相均匀分布在粗颗粒 WC 周围。

### 2.2 复合粉添加对烧结体显微组织及晶粒尺寸演变的影响

添加纳米及亚微米复合粉的压制块体在不同温度下烧结块体的 SEM 图及其晶粒尺寸分布如图 2~5 所示。当烧结制度为 1200 °C/60 min 时, 试样中有大量

的孔洞存在, 试样致密度低, WC 仍然以粗细颗粒的形式存在; 当烧结温度升高到 1300 °C 时, 烧结体中仍然有许多孔洞存在, 但其致密度明显升高。大多数 WC 晶粒已经发生长大, 小尺寸晶粒比例减少, 尤其是小于 2 μm 的 WC 晶粒的比例发生了很大变化, 其中, 下降最快的是添加 100 nm 复合粉的 WC-Co-100 nm 试样由 0.36 下降至 0.041 (如图 3 所示), 其次是添加不同粒径亚微米复合粉的 WC-Co-250 nm、WC-Co-400 nm 试样, 而未添加复合粉的 WC-Co 试样下降最少。当烧结温度继续增加到 1400 °C 时, 烧结体的孔洞明显减少, 致密度大幅度提高, 此时添加的纳米和亚微米 WC 颗粒均已消失。当烧结温度继续增加至 1500 °C 时, 孔隙基本消失, WC 晶粒尺寸继续长大, 获得致密的烧结体。从晶粒尺寸分布看, 添加 100 nm 的纳米粉的块体中大部分晶粒尺寸在 5~13 μm 之间, 小于 4 μm 的晶粒仅占 1.3%; 其他试样中大部分晶粒尺寸在 3~9 μm 间, 小于 4 μm 的晶粒最少都高达 25%。

图 6 是不同温度下制备烧结块体的平均粒径图。当烧结温度由 1200~1300 °C 可以看出, WC-Co-100 nm 烧结块体的平均晶粒尺寸增长速率最快, 而 WC-Co 试样最慢。也就是说, 试样在从 1200 °C 升至 1300 °C 烧结的过程中, 小颗粒 WC 发生了固相长大。添加复合粉的试样, 尤其是 WC-Co-100 nm 试样, 由于纳米颗粒粉末具有大的表面能, 更有利于促进试样致密和晶粒长大。在 1300~1400 °C 烧结阶段, WC-Co 试样

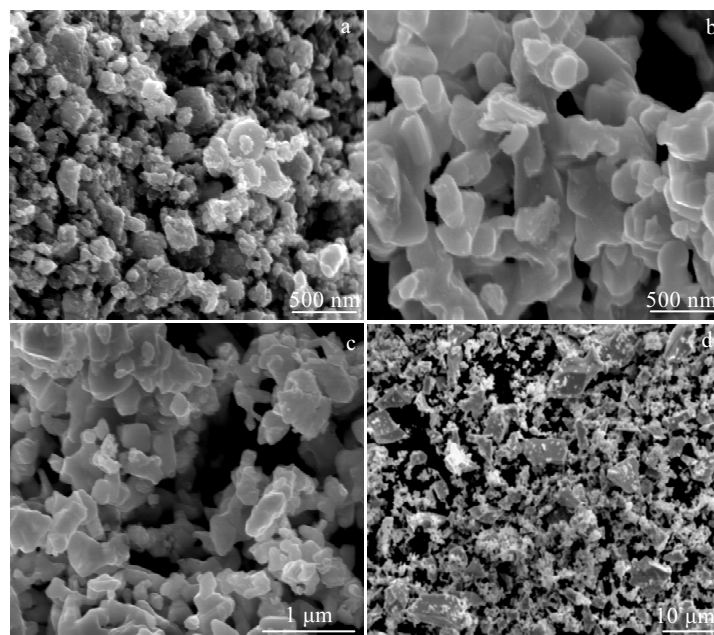


图 1 不同粒径原位合成复合粉末 (100, 250, 400 nm) 及其与粗颗粒 WC 和 Co 球磨制备的 WC-Co 混合粉的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of the synthesized composite powder with a particle size of 100 nm (a), 250 nm (b) and 400 nm (c), and the mixed powder of coarse particle WC, Co and 20% composite powder (d)

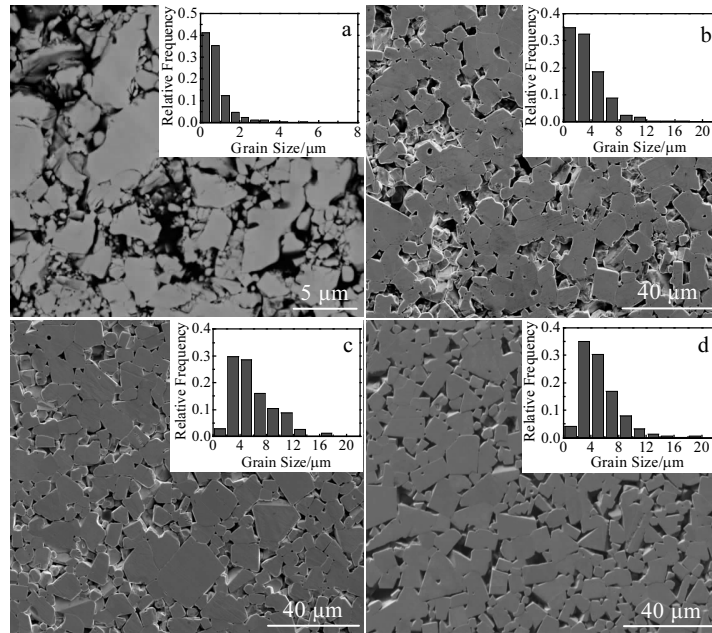


图 2 WC-Co 混合粉在不同烧结温度下保温 60 min 制备块体的显微组织演变及晶粒尺寸分布图

Fig.2 Microstructure evolution and grain size distribution of the bulk prepared with WC-Co mixed powders sintered at different temperatures with a holding time of 60 min: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C and (d) 1500 °C

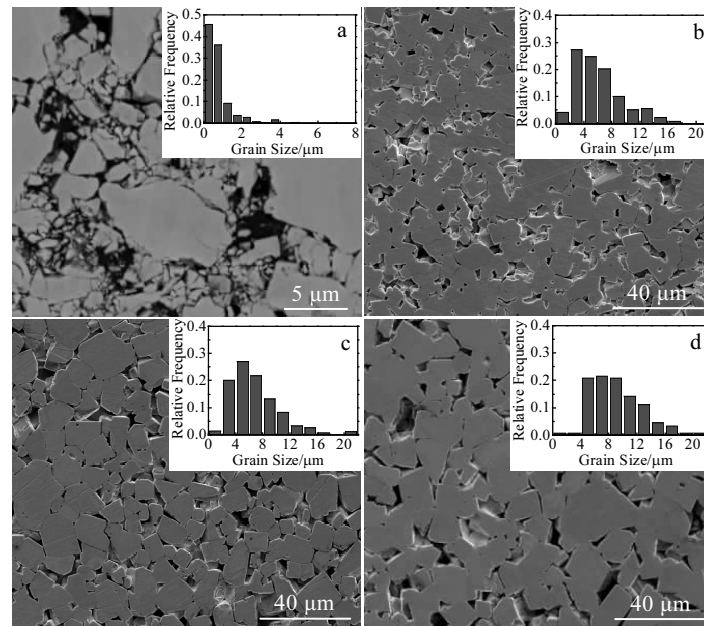


图 3 WC-Co-100 nm 混合粉在不同烧结温度下保温 60 min 制备块体的显微组织演变及晶粒尺寸分布图

Fig.3 Microstructure evolution and grain size distribution of the bulk prepared with WC-Co-100 nm mixed powders sintered at different temperatures with a holding time of 60 min: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C, and (d) 1500 °C

的平均晶粒尺寸增长速率略高于其它 3 种试样；当烧结温度升高至 1500 °C 时，WC-Co-100 nm 块体的晶粒再一次发生急剧长大；WC-Co-250 nm 块体的晶粒尺寸也有少量的增加，而 WC-Co 及 WC-Co-400 nm 块体

的晶粒基本保持不变。尤其是 WC-Co-100 nm 块体在 1500 °C 烧结后平均晶粒尺寸达到了 9.3 μm。WC-Co、WC-Co-250 nm、WC-Co-400 nm 块体在 1500 °C 烧结后，其平均晶粒尺寸分别为 6.16、6.32、5.92 μm。

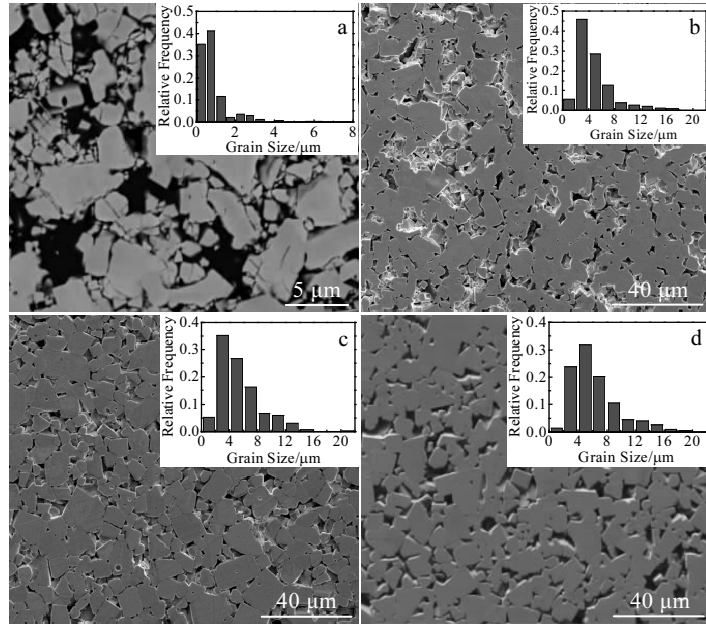


图 4 WC-Co-250 nm 混合粉在不同烧结温度下保温 60 min 制备块体的显微组织演变及晶粒尺寸分布图

Fig.4 Microstructure evolution and grain size distribution of the bulk prepared with WC-Co-250 nm mixed powders sintered at different temperatures with a holding time of 60 min: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C, and (d) 1500 °C

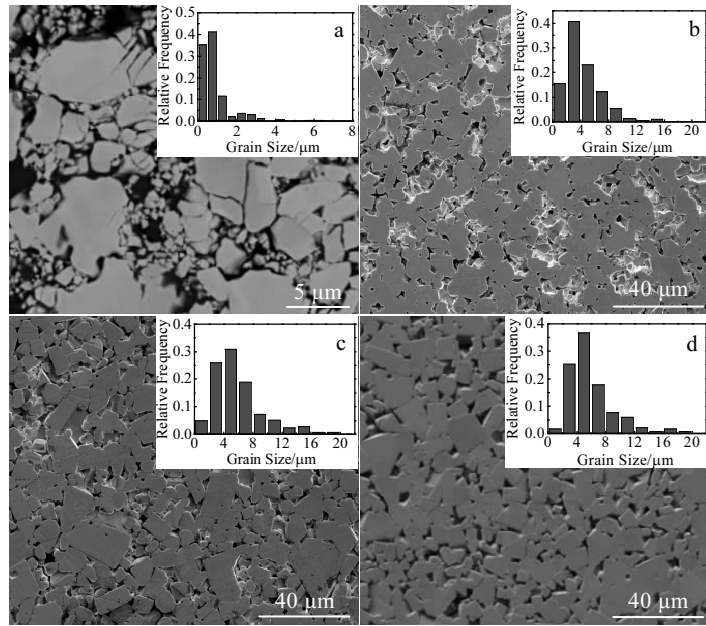


图 5 WC-Co-400 nm 混合粉在不同烧结温度下保温 60 min 制备块体的显微组织演变及晶粒尺寸分布图

Fig.5 Microstructure evolution and grain size distribution of the bulk prepared with WC-Co-400 nm mixed powders sintered at different temperatures with a holding time of 60 min: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C, and (d) 1500 °C

由此可以看出，在粗粉中添加纳米 WC-Co 复合粉能有效促进烧结过程，特别是在烧结初期（1300 °C 之前）和烧结后期（1500 °C），WC 晶粒发生快速长大。

### 2.3 WC 晶粒液相烧结时晶粒长大阶段的确定

液相烧结阶段，晶粒通过溶解析出长大，研究加热和保温阶段晶粒的长大，对烧结工艺的制定及烧结块体晶粒尺寸的调控具有重要的指导意义。

图 7 为 4 种块体 1500 °C 淬火与 1400 °C 淬火、

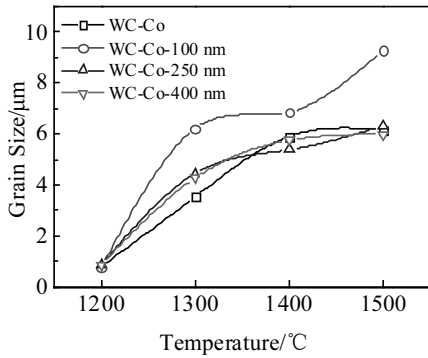


图 6 不同烧结温度下块体 WC 的平均晶粒尺寸

Fig.6 Average grain size of WC bulks sintered at different temperatures

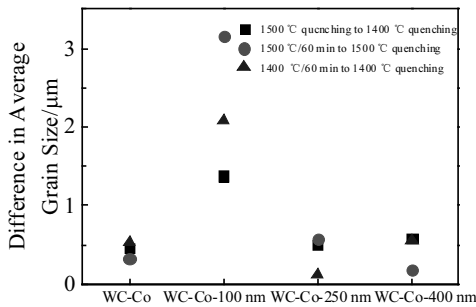


图 7 4 种块体在 1400、1500 °C 淬火及保温时平均晶粒尺寸之差  
Fig.7 Difference in average grain size of four kinds of blocks quenched and held at 1400 and 1500 °C

1500 °C 保温 60 min 与 1500 °C 淬火、1400 °C 保温 60 min 与 1400 °C 淬火的平均晶粒尺寸之差图。

从图中可以看出 WC-Co、WC-Co-250 nm、WC-Co-400 nm 块体在 1400 到 1500 °C 升温过程中及在 1400 °C 和 1500 °C 保温 60 min 过程中晶粒尺寸变化均很小。而 WC-Co-100 nm 的块体在从 1400 °C 到 1500 °C 升温过程中及 1400、1500 °C 保温过程中晶粒均发生了明显的长大，其中从 1400 °C 到 1500 °C 升温过程中，晶粒尺寸增长了 29%，而在 1500 °C 保温 60 min 过程中，晶粒尺寸增长了 52%。由此可见，在 1500 °C 保温烧结时，WC-Co-100 nm 块体在保温阶段的晶粒长大速率远高于升温阶段。

究其原因在于，高温烧结时，主要是靠小晶粒在 Co 中溶解然后在大晶粒表面析出来促进大 WC 晶粒的进一步长大。而这种溶解析出过程是靠扩散作用来实现的。根据  $D=D_0 \exp(-Q/RT)$  的温度与扩散系数之间的关系可知，随着温度的升高，扩散系数呈指数式增

长。因此，在 1500 °C 烧结时，扩散系数  $D$  增大，特别是在长时间保温过程中溶解析出过程作用充分，WC 晶粒会发生明显长大。当溶解和析出过程达到平衡时，WC 晶粒长大速度减缓或不再长大。

### 2.4 添加 WC-Co 复合粉的长大机制

综上所述，添加不同尺寸的 WC-Co 复合粉在不同烧结阶段的晶粒长大速度有很大差别，特别是 WC-Co-100 nm 粉末致密化过程中晶粒长大速度和其他 3 种有显著差异。

在 1200 和 1300 °C 烧结时，加入纳米和亚微米粉末可以明显降低液相烧结温度，提高烧结活性，使体系在较低温度就进入液相烧结阶段，WC 晶粒发生快速长大。在 1400 和 1500 °C 烧结时，主要是靠小晶粒在大晶粒表面溶解析出而使 WC 晶粒进一步长大。而由以上分析所知，在 1500 °C 保温过程中，WC-Co、WC-Co-250 nm、WC-Co-400 nm 块体平均晶粒尺寸变化不大，而 WC-Co-100 nm 块体平均晶粒尺寸发生了快速长大。

在 1500 °C 淬火时，虽然 4 种块体平均晶粒尺寸及尺寸分布相差不大，但大晶粒和小晶粒分布的均匀性存在很大的差异。图 8 所示为 WC-Co-100 nm 块体和 WC-Co-250 nm 块体在 1500 °C 淬火时的显微组织。

可以看出，添加 100 nm 的纳米粉末的块体中小尺寸晶粒数量较少，且大小晶粒分布均匀。而 WC-Co-250 nm 块体中小尺寸晶粒数量较多，且大小晶粒分布不均，许多小晶粒堆积在一起发生长大。在 1500 °C 保温 60 min

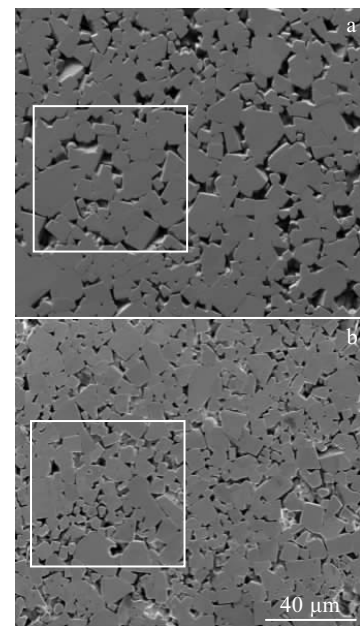


图 8 1500 °C 淬火块体微观组织

Fig.8 SEM images of the bulks quenched at 1500 °C: (a) WC-Co-100 nm and (b) WC-Co-250 nm

以后，WC-Co-100 nm 块体平均晶粒尺寸发生了快速的长大，而 WC-Co-250 nm 块体的平均晶粒尺寸变化不大。

液相烧结阶段，WC 晶粒长大机制为溶解-析出机制。在溶解-析出过程中，小晶粒的溶解速率主要由溶解驱动力决定。根据奥斯瓦尔德熟化理论<sup>[14]</sup>、LSW 理论<sup>[15]</sup>，晶粒溶解速率和它们的驱动力成线性关系，如图 9 所示，且随着温度的升高，溶解速率随着驱动力的变化更加明显<sup>[16]</sup>。

对于一个晶粒弥散分布在液相基质中的体系，晶粒溶解的驱动力 ( $\Delta g$ ) 由晶粒尺寸分布决定，其与晶粒尺寸的关系如下所示<sup>[17,18]</sup>：

$$\Delta g = 4\left(\frac{1}{\bar{G}} - \frac{1}{G}\right)\gamma_b \quad (1)$$

其中  $\bar{G}$  表示平均晶粒尺寸， $G$  表示某一晶粒尺寸， $\gamma_b$  表示界面能，界面能通常为  $0.5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ，当  $\Delta g < 0$  时，发生晶粒溶解，称此时的驱动力为溶解驱动力。可以看出，WC 晶粒尺寸分布越宽，晶粒尺寸差别越大，晶粒溶解和析出的驱动力越大。

分析可知，小晶粒 WC 在液相 Co 中溶解后，经过扩散到达大晶粒 WC 附近，并在大颗粒表面析出。由此可见，溶解-析出与局部晶粒分布有很大关系。由图 8 可知，WC-Co-100 nm 和 WC-Co-250 nm 块体组织中晶粒 WC 尺寸相差不大，可记为  $G$ 。但 WC-Co-100 nm 块体中小晶粒的聚集程度远小于 WC-Co-250 nm 块体，其局部区域（以图 8 中框内区域为例）WC 平均晶粒尺寸分别记为  $\bar{G}_1$  和  $\bar{G}_2$ 。可以看出，很明显  $\bar{G}_1 > \bar{G}_2$ ，则  $\frac{1}{\bar{G}_1} < \frac{1}{\bar{G}_2}$ ，因此  $\frac{1}{\bar{G}_1} - \frac{1}{G} < \frac{1}{\bar{G}_2} - \frac{1}{G}$ ，即  $\Delta g_1 < \Delta g_2 < 0$ 。也就是说 WC-Co-100 nm 块体中小晶粒的溶解驱动力要大于 WC-Co-250 nm。在较高温度下烧结时，溶解驱动力的稍许增加就可以引起溶解速率较大幅度的增加。因此，在  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  保温烧结时，由于 WC-Co-100 nm 块体

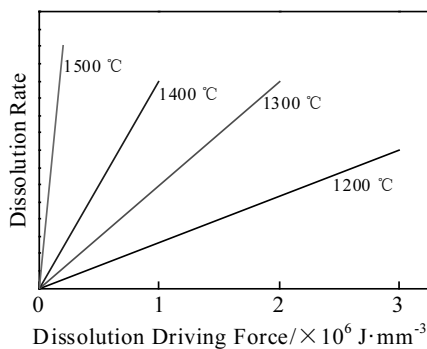


图 9 溶解速率与溶解驱动力绝对值的关系

Fig.9 Dissolution rate as a function of the absolute value of dissolution driving force

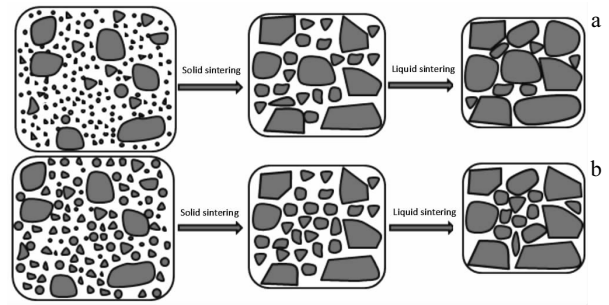


图 10 添加纳米和亚微米粉末试样烧结过程中 WC 晶粒长大示意图

Fig.10 Schematic diagram of WC grain growth in the cemented carbides with nano (a) and submicron (b) composite additives during sintering

中细小晶粒具有较大的溶解驱动力而快速溶解，在大晶粒表面析出，所以最终烧结块体中小尺寸晶粒数量较少，从而平均晶粒尺寸明显增加。添加亚微米复合粉的块体中，由于细小晶粒聚集在一起发生长大，这种尺寸分布使得其中的小晶粒溶解驱动力较小，且析出主要发生在周围细小晶粒间，小晶粒溶解析出达到动态平衡，所以烧结块体平均晶粒尺寸增长缓慢。

WC 晶粒长大示意图如图 10 所示。WC-Co-100 nm 烧结体具有高达  $9.3 \mu\text{m}$  的平均晶粒尺寸。其主要原因是固相烧结时，具有大表面的纳米 WC 促进晶粒间的合并长大，在液相烧结阶段，粗细 WC 晶粒的相间分布促进了小 WC 晶粒的进一步快速溶解并在周围大颗粒 WC 晶粒上的析出。因此，WC-Co 烧结过程中，WC-Co 粉末的初始状态不仅对低温 WC 晶粒长大有很大影响，而且可通过影响烧结过程中 WC 晶粒分布，实现高温烧结阶段对 WC 晶粒长大的调控。

### 3 结 论

1) 利用在粗颗粒 WC 粉和 Co 粉中添加纳米复合粉末再烧结的方法，可以制备出平均晶粒尺寸达到  $9.3 \mu\text{m}$  的超粗晶硬质合金。

2) 加入纳米或亚微米复合粉可以降低液相烧结温度，使晶粒在较低温度下发生快速长大；在高温烧结时，加入纳米粉末的烧结体继续发生快速长大，而添加亚微米粉末的烧结体晶粒长大速度减缓。

3) 加入纳米复合粉的试样在  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  到  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  升温及在  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  保温过程中，烧结块体的晶粒尺寸均发生了长大，但液相烧结时晶粒快速长大主要发生在保温阶段。

4) 小晶粒 WC 均匀分布在大晶粒 WC 周围，在液

相烧结阶段, 有利于小晶粒溶解并在大晶粒析出从而促进大晶粒进一步长大, 是添加纳米复合粉试样 WC 晶粒尺寸快速长大的根本原因。

#### 参考文献 References

- [1] Brookes K. *Metal Powder Report*[J], 2006, 61(11): 24
- [2] Li Yong(李 勇), Xie Shuhua(谢淑华). *Materials Research and Application*(材料研究与应用)[J], 2009, 3(2): 77
- [3] Akerman J, Eriscont S. *USA Patent*, 6692690[P], 2004
- [4] Guo Shengda(郭盛达), Yang Jiangaogao(羊建高), Chen Hao(陈颢) *et al.* *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2011, 21(4): 59
- [5] Zhou Xinhua(周新华), Wang Limin(王立民). *Cemented Carbide* (硬质合金) [J], 2008, 25(1): 23
- [6] Chen Xiulan(陈秀兰), Qiu Zhihai(秋志海). *Chinese Patent*(中国专利), CN101974716A[P], 2010
- [7] Wu Houping(吴厚平), Zhang Li(张 立), Wang Yuanjie(王元杰) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(4): 701
- [8] Wu Chonghu(吴冲浒), Nie Hongbo(聂洪波), Xiao Mandou(肖满斗) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2014, 33(1): 40
- [9] Bai Yinglong(白英龙), Wu Chonghu(吴冲浒). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2012, 17(4): 502
- [10] Nie Hongbo(聂洪波), Wu Chonghu(吴冲浒), Zeng Qisen(曾祺森) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), CN102808096A[P], 2012
- [11] Zhang Qiwen(张其文). *Dissertation for Master*(硕士学位论文) [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2016
- [12] Zhigang Zak Fang, Wang Hongtao, Vineet Kumar. *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2017, 62: 110
- [13] Liu X, Song X, Wang H *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2014, 43(3): 309
- [14] Li Xiaofeng, Liu Yong, Liu Bin *et al.* *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 56: 132
- [15] Yoon Byung-Kwon, Lee Bo-Ah, Kang Suk-Joong L. *Acta Materialia*[J], 2005, 53: 4677
- [16] Ko Seok-Young, Kang Suk-Joong L. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36: 1159
- [17] Moon Kyoung-Seok, Kang Suk-Joong L. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 10: 3191
- [18] Kang Suk-Joong L, Lee Min-Gon, An Se-Min. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2009, 7: 1464

## Influence of Nano and Submicron Composite Powder Additives on Grain Growth of Ultra-coarse Cemented Carbides and Its Mechanism

Zhang Jianlong, Liu Xuemei, Song Xiaoyan, Wang Haibin, Liu Xingwei, Hou Chao

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The synthesized WC-8Co composite powders with the particle sizes of 100, 250 and 400 nm were added to the coarse WC/Co powders. The mixture was sintered at different temperatures in an Ar atmosphere. The morphology, grain size and distribution of the sintered bulks were studied. The WC grain growth mechanism of the samples with composite powder additives at different sintering stages was analyzed. The result shows that the ultra-coarse cemented carbide can be prepared by WC/Co mixed powders to which the nano or submicron particle size composite powder additives are added. In particular, the cemented carbide with a grain size of 9.3  $\mu\text{m}$  can be prepared by using the mixed powder with the nanocomposite powder additives as raw materials. At the initial sintering stage, the addition of the nano and submicron composite powders obviously increases the surface energy of the mixed powders, which is beneficial for promoting the growth of WC grains effectively. During the liquid sintering, the sintered bulks with the nanocomposite powder have a larger dissolution driving force, which causes the small grains to dissolve and precipitate on the surrounding large grains, further increasing the grain size of the sintered bulks. In the bulks where the submicron composite powder is added, the small grains WC are concentrated and the dissolution driving force is small, and the precipitation mainly occurs between the surrounding small grains, and the dissolved precipitate reaches a dynamic equilibrium, so that the average grain size of sintered bulk grows slowly.

**Key words:** WC-Co composite powder; super-coarse cemented carbide; surface energy; grain growth

Corresponding author: Song Xiaoyan, Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392311, E-mail: xysong@bjut.edu.cn