

不同粘结相含量下 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的 微观组织及性能差异研究

张帆^{1,3}, 袁德林¹, 叶育伟¹, 陈颢^{1,2}

(1. 江西理工大学 材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000)

(2. 江西省钨资源高效开发与利用重点实验室, 江西 赣州 341000)

(3. 赣州有色冶金研究所有限公司, 江西 赣州 341000)

摘要: 本文采用同一工艺制备了两组不同粘结相含量的 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金, 研究探讨了 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的组织结构变化趋势及其性能差异, 旨在为矿山工具领域的新型硬质合金应用及研发提供新思路。研究表明, 两组 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的粘结相均为单相结构, 粘结相含量增加会引起合金平均晶粒尺寸的增大, 在性能上表现为硬度、矫顽磁力下降, 而钴磁、抗弯强度和冲击韧性均呈上升趋势。同一粘结相含量下, WC-Co 硬质合金的钴磁、矫顽磁力、抗弯强度均高于 WC-Ni-Fe 硬质合金。粘结相含量较高时, WC-Ni-Fe 硬质合金则展现出更好的冲击韧性, 最高可达 5.9 J/cm²。WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金具有相似的摩擦磨损行为, 随着粘结相含量的增加, 合金的磨损程度逐步加剧。当合金中具有相同的粘结相含量时, WC-Co 硬质合金的耐磨性略好于 WC-Ni-Fe 硬质合金。

关键词: WC-Co; WC-Ni-Fe; 微观组织; 力学性能; 摩擦磨损;

中图分类号: TG???

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)0?-0??-0?

碳化钨基硬质合金在高温下具有稳定性好、强度高等特点, 在制造矿山工具、加工精密器件、制备耐磨零件等应用方面具有独特的优势, 是目前钨资源最大的消费领域^[1-3]。由于金属钴对碳化钨具有良好的润湿性, 将碳化钨粉与钴粉采用粉末冶金的方式制备的 WC-Co 硬质合金具有一系列优越的力学性能, 是当前应用最广泛的硬质合金之一^[4-6]。然而, 随着钨、钴等稀有金属资源的开采与冶炼, 正逐渐面临着资源量减少、品位降低、环境保护等一系列问题, 致使金属价格波动较大^[7]。因此, 一些新型代钴的高性能硬质合金被开发出来, 并成为硬质合金领域研究的热点方向^[8]。由于碳化钨在硬质合金中发挥的作用与特性难以替代, 现阶段往往是针对硬质合金粘结相的成分与结构开展研究^[9]。高熵合金、金属间化合物等新型粘结相的出现, 为新型代钴粘结相的开发提供了新的思路与方向, 但也存在成本较高、产业转化等问题待解决^[10,11]。

随着碳化钨基硬质合金的应用领域不断拓展, 对其功能性也提出了更多需求, 特别是在防腐蚀、无磁等方面。与 Co 同族的 Ni、Fe 具有相近的物理化学性质, 是实现替代钴粘结相较为理想的选择^[12,13]。镍对碳化钨的润湿性较好, 可提高合金的耐腐蚀性能, 而铁资源较为丰富, 在制备低成本高性能的硬质合金方面具有独特的

优势。赵晨浩等^[14]采用部分镍代钴制备了粗晶硬质合金并发现添加中粗 WC 颗粒能改善合金性能; Gruber 等^[15]采用纳米镍包覆 WC 的方法制备出组织结构均匀的 WC-Ni 硬质合金, 在性能上可以媲美传统 WC-Co 硬质合金; 朱斌等^[16]研究发现 WC-15Fe-5Ni 硬质合金的晶粒尺寸较小时, 具有较高抗弯强度和耐磨性, 而晶粒尺寸较大时, 则耐腐蚀性和断裂韧性较好。虽然目前已有不少关于 Ni、Fe 等新型粘结相的研究, 但开展不同粘结相含量的 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的综合性能变化与特性研究, 对于定制化开发不同应用领域的低成本高性能硬质合金具有重要意义^[17,18]。

本文采用粗晶碳化钨粉分别制备了两组不同粘结相含量的 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金, 探讨分析了 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的结构、性能及变化趋势, 并对相同粘结相含量的 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的组织结构与力学性能开展了对比分析与讨论, 相关数据与结果旨在为矿山工具领域的新型硬质合金应用及研发提供新思路。

1 实验

1.1 实验原料

本文中制备硬质合金的原料包括碳化钨粉、钴粉、

收到初稿日期: 2020-??-??; 收到修改稿日期: 2020-??-??

基金项目: 江西省高等学校井冈山学者特聘教授岗位资助; 江西省“双千计划”科技创新高端人才项目(项目号 jxsq2019201039); 江西省重点研发计划项目(项目号 20224BBE51041); 赣鄱俊才支持计划(项目号 20232BCJ23075)

作者简介: 张帆, 男, 1990 年生, 博士生, 江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000, E-mail: 712020007@mail.jxust.edu.cn

镍粉和铁粉等,粉末的主要技术参数如表 1 所示。两组不同粘结相含量的 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金成分设计如表 2 所示,其中(a)-(d)分别为 WC-6Co 至 WC-15Co 的 4 个不同粘结相含量的 WC-Co 硬质合金, (e)-(h)分别为 WC-6(Ni-Fe)至 WC-15(Ni-Fe)的 4 个不同粘结相含量的 WC-Ni-Fe 硬质合金,其粘结相中 Ni/Fe 质量比均为 3/1。

表 1 原料粉末性能参数

Table 1 Characteristics of raw powders($\omega/\%$)

Powder	WC	Co	Ni	Fe
Purity/ %	≥ 99.9	≥ 99.9	≥ 99.9	≥ 98.5
Fsss/ μm	6.00	0.70	1.00	1.00

表 2 硬质合金成分设计

Table 2 Nominal composition of based cemented carbides($\omega/\%$)

No.	Composition	WC	Co	Ni	Fe
a	WC-6Co	94	6	/	/
b	WC-9Co	91	9	/	/
c	WC-12Co	88	12	/	/
d	WC-15Co	85	15	/	/
e	WC-6(Ni-Fe)	94	/	4.5	1.5
f	WC-9(Ni-Fe)	91	/	6.75	2.25
g	WC-12(Ni-Fe)	88	/	9	3
h	WC-15(Ni-Fe)	85	/	11.25	3.75

1.2 样品制备方法

本文中两组不同粘结相含量的 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金均采用同一工艺制备,具体流程为:将原料粉末按照配比进行称重后,放入硬质合金球磨罐中进行球磨,分别添加 YG 8 研磨棒、无水乙醇和 56 #石蜡作为研磨介质与成型剂,其中研磨棒与原料粉末的质量比为 3:1,滚筒球磨时长和转速分别为 16 h 与 200 r·min⁻¹。球磨结束后将混合料进行真空干燥,干燥温度 80 °C,干燥时间 120 min。随后将混合料过 40 目筛网进行造粒,采用 100 MPa 的压力将混合料模压成形,在 1450 °C/60 min、5 MPa 压力下脱脂烧结获得硬质合金样品。

1.3 测试方法

本文中硬质合金相组成通过 X'Pert powder 型 X 射线衍射仪测定,合金微观组织形貌采用 MIRA3 LMH 型场发射扫描电镜拍摄;合金密度测定采用 XS204 型密度天平,硬度测定采用 Emcotest Durascan 20G5 型维氏硬度计,钴磁测定仪选用 CT7271-1 型,矫顽磁力选用 SJ-CM-2000 型。将部分合金试样尺寸打磨至 20 mm × 6.5 mm × 5.25 mm 后,采用 MTS CMT5105 型万能试验机测试合金的抗弯强度,跨距为 14.5 mm;将部分合金

试样尺寸打磨至 50 mm×5.0 mm×5.0 mm 后,使用 MTS E21.251 型摆锤式冲击试验机测试合金的冲击韧性。

2 结果与讨论

2.1 微观组织结构

图1中(a)-(d)分别是WC-6Co至WC-15Co硬质合金的衍射图谱, (e)-(h)分别是WC-6(Ni-Fe)至WC-15(Ni-Fe)硬质合金的衍射图谱。可见,在图1(a)-(d)中不同粘结相含量的WC-Co硬质合金均呈WC和Co两相结构,4个不同成分的合金中均没有石墨相、 η 相等缺陷相出现。相应地在图1(e)-(h)中不同粘结相含量的WC-Ni-Fe硬质合金均为WC和 γ -(Fe, Ni)两相结构。根据Ni-Fe二元相图可知, Ni、Fe 固溶体在富Ni侧以 γ -(Fe, Ni)的形式存在^[19]。本文不同粘结相含量的WC-Ni-Fe硬质合金中, Ni/Fe的质量比均为 3/1,可以有效避免 α -(Fe, Ni)出现,从而保证了WC-Ni-Fe 硬质合金中粘结相构成的一致性。此外,在图1(e)-(h)中

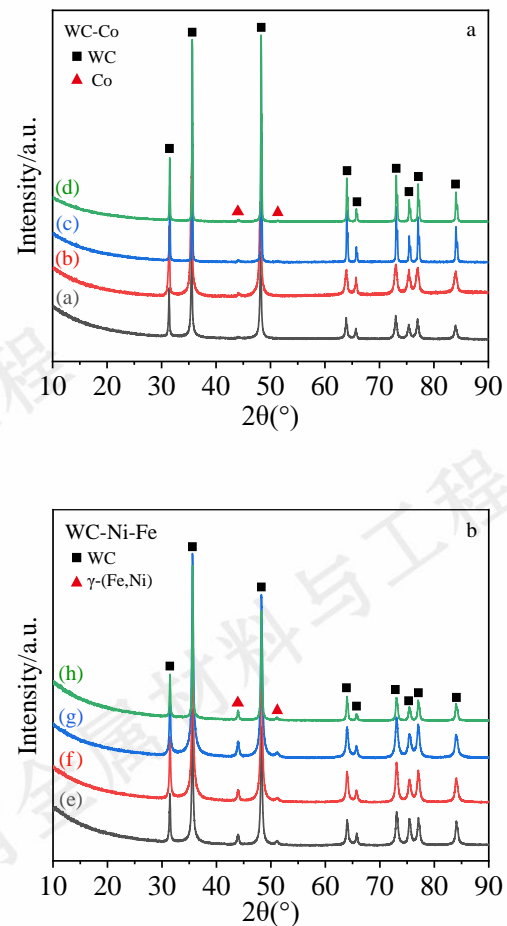


图 1 不同粘结相含量 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with different binder phase contents (a)WC-Co, (b)WC-Ni-Fe

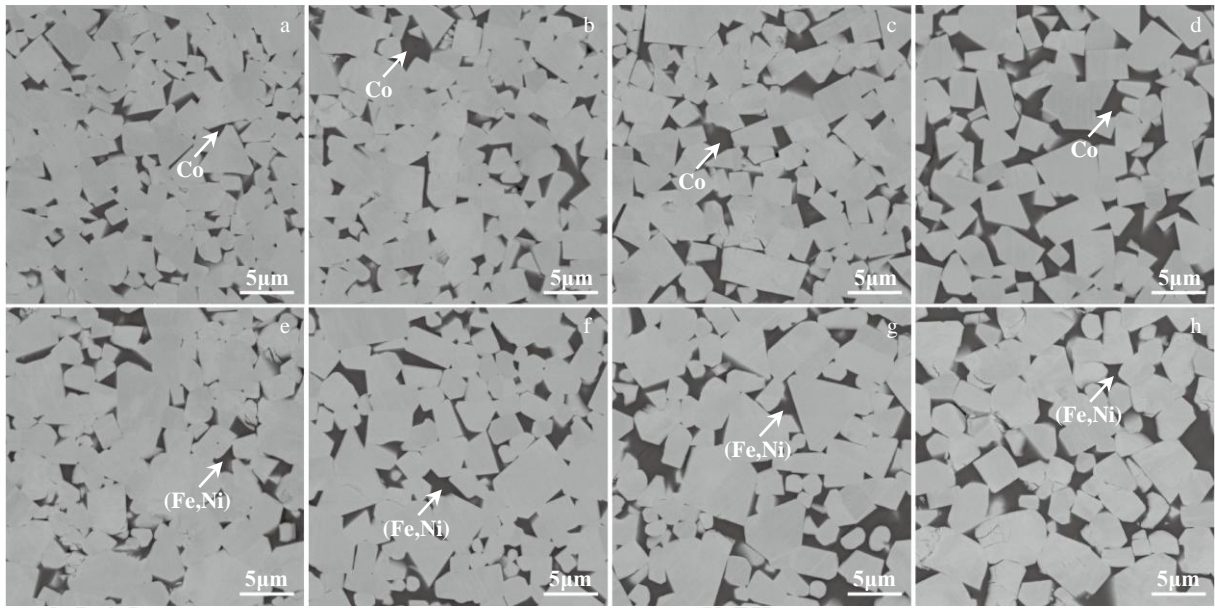


图2 不同粘结相含量 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的扫描电镜照片

Fig.2 SEM morphologies of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with different binder phase contents

同样没有出现缺陷相的衍射峰，两组WC-Co和WC-Ni-Fe硬质合金均呈现出单一的粘结相结构。

图2(a)-(d)分别为WC-6Co至WC-15Co硬质合金的扫描电镜照片，(e)-(h)分别为WC-6(Ni-Fe)至WC-15(Ni-Fe)硬质合金的扫描电镜照片。在图2(a)-(d)所显示的4个不同粘结相含量的WC-Co硬质合金中，WC晶粒的邻接度随Co相的增加而逐渐降低，WC晶粒分布也相应呈均匀分散的趋势^[20]。在合金中粘结相含量逐渐增多的趋势下，更多的Co相可以在液相烧结时充分包裹WC晶粒，促进了合金中小尺寸晶粒溶解与析出，增大了合金的平均晶粒尺寸^[21]。然而，在图2(e)-(h)中随着 γ -(Fe, Ni)相含量的增加，WC晶粒出现了较为明显的长大，大尺寸晶粒数量增加，合金晶粒的分散度也相应增大。由于WC晶粒在Ni中溶解度较大，随着粘结相中Ni含量增加，在液相烧结时更容易出现WC晶粒的快速长大现象^[22]。此外，在图2(e)中WC-6(Ni-Fe)硬质合金的微观组织中出现了一定程度的 γ -(Fe, Ni)相团聚，也就是Ni-Fe池。由于在球磨混料过程中，Ni粉、Fe粉受研磨棒的不断挤压、变形而团聚，而Fe、Ni对WC的润湿性略差于Co，在液相烧结过程中 γ -(Fe, Ni)相流动则相对缓慢，特别是合金中粘结相含量较低时，部分 γ -(Fe, Ni)粘结相未能完全包裹WC晶粒，出现了 γ -(Fe, Ni)相聚集的现象。当合金中粘结相含量较高时，粘结相的液相流动比包裹WC晶粒的阻力更低，可以使 γ -(Fe, Ni)相充分包裹WC晶粒，从而更大程度上减少了Ni-Fe池现象。因此，图2(d)的WC-15Co硬质合金与图2(h)的WC-15(Ni-Fe)硬质合金中WC晶粒整体分布较为均匀。

图3分别是图2中对应硬质合金的晶粒尺寸分布图，其中(a)-(d)分别为WC-6Co至WC-15Co硬质合金的晶粒尺寸分布，(e)-(h)分别为WC-6(Ni-Fe)至WC-15(Ni-Fe)硬质合金的晶粒尺寸分布。在图3(a)-(d)的WC-Co硬质合金中，随着合金中Co相含量的增加，4个不同粘结相含量合金的平均晶粒尺寸逐渐由WC-6Co硬质合金的2.62 μm 增长到WC-15Co硬质合金的3.13 μm 。这时WC合金的晶粒尺寸主要集中在2~3 μm 之间，并在WC-12Co硬质合金中达到最大比例35%。当合金中粘结相含量较高时，小尺寸WC晶粒逐渐消失，而大尺寸晶粒持续长大，4 μm 以上的WC晶粒比例持续增大。这是由于在硬质合金的液相烧结过程中，较细小的WC晶粒逐渐溶解并继续在能量稳定的大晶粒上生长所致^[21]。在相对应的图3(e)-(h)中，同样随着 γ -(Fe, Ni)相含量的增加，4个不同粘结相含量合金的平均晶粒尺寸逐渐由WC-6(Ni-Fe)硬质合金的2.75 μm 增长到WC-15(Ni-Fe)硬质合金的3.42 μm 。具体表现为合金中 γ -(Fe, Ni)相含量较低时，WC晶粒尺寸在2~3 μm 的晶粒数量较为稳定，随着 γ -(Fe, Ni)相含量的增加，部分1~2 μm 的WC晶粒逐渐长大到3~4 μm ，并在WC-15(Ni-Fe)合金中达到最高比例34%。相较于WC-Co硬质合金，WC-Ni-Fe硬质合金具有更多数量的大尺寸晶粒，特别是晶粒尺寸大于4 μm 的大尺寸WC晶粒。由于Ni的熔点低于Co，在液相烧结时会更早更多地出现 γ -(Fe, Ni)液相，加速了部分WC晶粒的溶解析出与长大，直接表现为合金中大尺寸WC晶粒比例的增加，增大了WC-Ni-Fe硬质合金的平均晶粒尺寸。因此，当粘结相含量相同时，WC-Ni-Fe比WC-Co硬质合金具有更大的平均

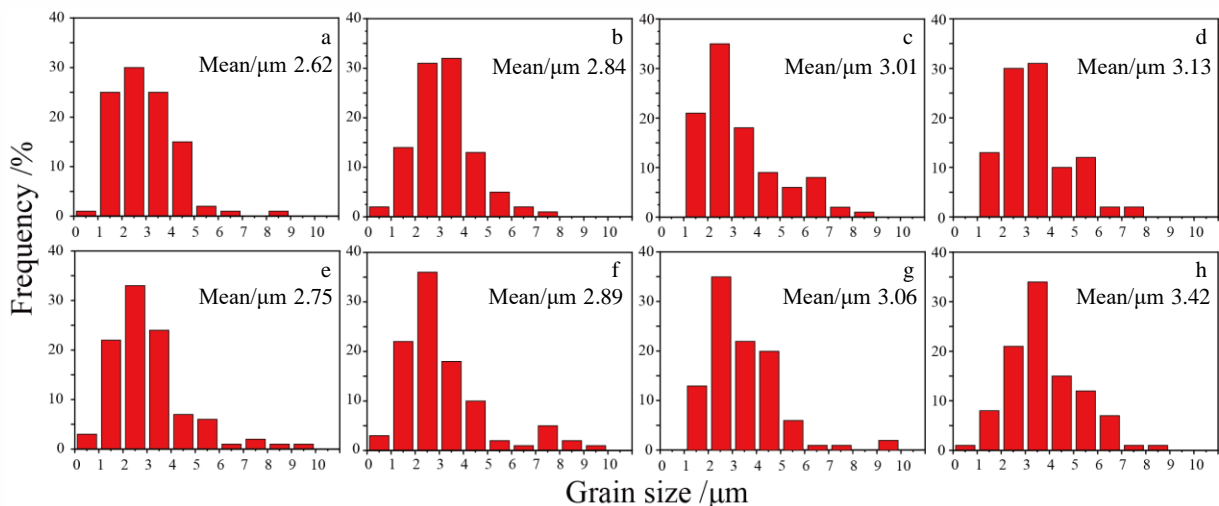


图3 不同粘结相含量 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的晶粒尺寸

Fig.3 Grain size distributions of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with different binder phase contents

晶粒尺寸。

2.2 力学性能

图4中黑色曲线为WC-Co与WC-Ni-Fe两组硬质合金的密度变化趋势。可见，随着粘结相含量的增加，两组合金的密度均匀下降，粘结相含量是影响WC-Co与WC-Ni-Fe硬质合金密度变化的主要因素。在WC-Ni-Fe硬质合金中Fe的密度较低，导致相同粘结相含量的WC-Ni-Fe硬质合金密度略低于WC-Co硬质合金。两组硬质合金密度下降趋势相同，表明了合金的致密度较为一致，呈现出较为统一的烧结状态。图4中红色曲线分别是WC-Co与WC-Ni-Fe两组硬质合金的硬度变化趋势。随着粘结相含量的增加，WC-Co硬质合金的硬度由HV 13440 MPa下降到HV 10420 MPa，而WC-Ni-Fe硬质合金的硬度则具有更大下降斜率，由HV 12160 MPa下降到HV 8310 MPa。本文中所制备的两组WC-Co与WC-Ni-Fe硬质合金中，WC原料粒度相同、粘结相均为单相结构且含量一致，合金硬度的影响因素较为单一。有研究报道表明，Hall-Petch关系适用于表述一定晶粒尺寸范围内的合金晶粒度与硬度的变化趋势^[23]。这时合金的形变主要通过晶粒中的位错运动实现，当合金晶粒尺寸较大时，晶粒中位错较多而晶界较少，合金的形变阻力降低，导致其硬度下降^[24]。而在合金中的部分纳米级晶粒也会存在一些反Hall-Petch关系的现象，主要是晶粒内的位错数量减少，合金的形变需要通过晶界协调与转动来实现，致使合金的力学性能下降^[25]。本文所制备的合金中小尺寸晶粒比例较低，而纳米晶粒的数量则相对更少。随着粘结相含量的增加，小尺寸的晶粒尺寸逐渐溶解并减少，大尺寸晶粒数量明显增加，增加了位错数量的同时降低了晶界数量。因此，在WC-Co与WC-Ni-Fe硬质合金中影响

硬度的主要因素是粘结相含量与平均晶粒尺寸。

图5为不同粘结相含量的WC-Co与WC-Ni-Fe硬质合金的钴磁和矫顽磁力对比关系图。黑色曲线为两组硬质合金的钴磁测定结果，反映了合金中粘结相含量与碳含量的变化趋势；红色曲线为两组硬质合金的矫顽磁力测定结果，体现了合金中的晶粒尺寸与分布均匀性变化。可见，WC-Co硬质合金随着Co相含量的增加，钴磁逐渐由5.8 KA/m上升至14.4 KA/m，矫顽磁力逐渐由8.4 A/m降至5 A/m。由于Fe、Ni的磁性略差于Co，在相同粘结相含量下的WC-Ni-Fe硬质合金的 γ -(Fe, Ni)粘结相磁性会低于WC-Co合金的磁性^[26]。随着 γ -(Fe, Ni)相含量的增加，合金磁性逐渐由4.4 KA/m上升至10.4KA/m。由于WC-Ni-Fe硬质合金的晶粒尺寸相对更大，矫顽磁力则逐

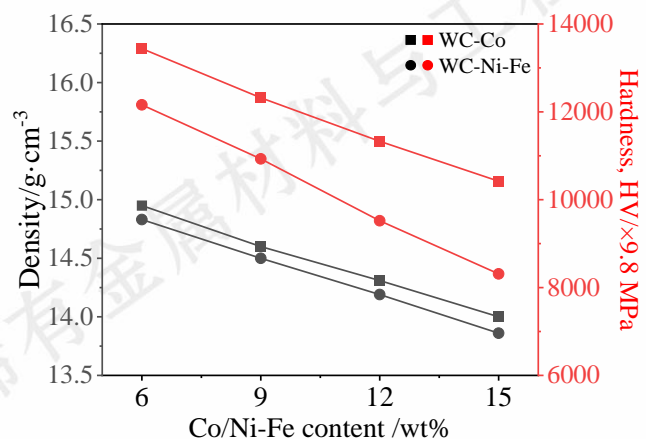


图4 不同粘结相含量WC-Co和WC-Ni-Fe硬质合金的密度与硬度

Fig.4 Density and hardness of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with different binder phase contents

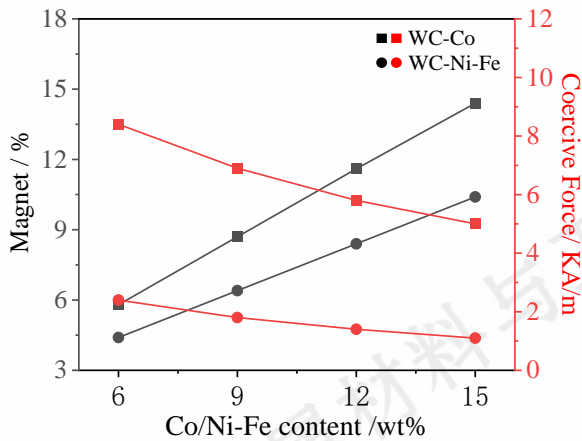


图 5 不同粘结相含量 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的钴磁与矫顽磁力

Fig.5 Cobalt magnetism and coercive magnetism of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with different binder phase contents

渐由2.4 A/m降低至1.1 A/m。结果显示，当合金中具有相同的粘结相含量时，WC-Ni-Fe硬质合金的矫顽磁力会大幅低于WC-Co硬质合金，同时也说明了WC-Ni-Fe硬质合金对矫顽磁力敏感度更低。

如图 6 中黑色折线所示，WC-Co 硬质合金的抗弯强度逐渐从 6Co 的 2770 MPa 升高到 15Co 的 3028 MPa，而 WC-Ni-Fe 硬质合金也相应从 6(Ni-Fe) 的 2437 MPa 升高到 15(Ni-Fe) 的 2766 MPa。结果表明，WC-Co 和 WC-Ni-Fe 两组硬质合金的抗弯强度均会随着粘结相含量增多而逐渐增大。得益于 Co 对 WC 良好的润湿性，WC-Co 硬质合金界面结合强度要高于 WC-Ni-Fe 硬质合金^[27]。因而，当 WC-Ni-Fe 与 WC-Co 硬质合金的粘结相含量相同时，WC-Co 硬质合金的抗弯强度更高。此外，抗弯强度作为合金性能的关键指标，往往受多种因素制约。在粘结相含量较低时，合金中 WC 晶粒邻接度较高，但组织结构较为均匀，而 WC-Ni-Fe 硬质合金中 Ni-Fe 池的存在使其微观组织出现了一定程度的微观聚集降低了合金的抗弯强度。随着粘结相含量的升高，虽然 WC-Ni-Fe 硬质合金组织相对均匀，但合金中也出现了一些大尺寸晶粒，导致合金中晶粒尺寸的方差变大，并且大尺寸晶粒中存在的缺陷较多，影响了合金的抗弯强度。虽然 WC-Co 硬质合金的平均晶粒尺寸也随着粘结相的含量增加而增大，但仍小于 WC-Ni-Fe 硬质合金的平均晶粒尺寸。因此，在粘结相含量较高时，WC-Co 和 WC-Ni-Fe 两组硬质合金的平均晶粒尺寸相近，但抗弯强度仍存在一定差距。由于两组硬质合金均采用相同粒度的 WC 原料与工艺制备，因此，粘结相含量是影响硬

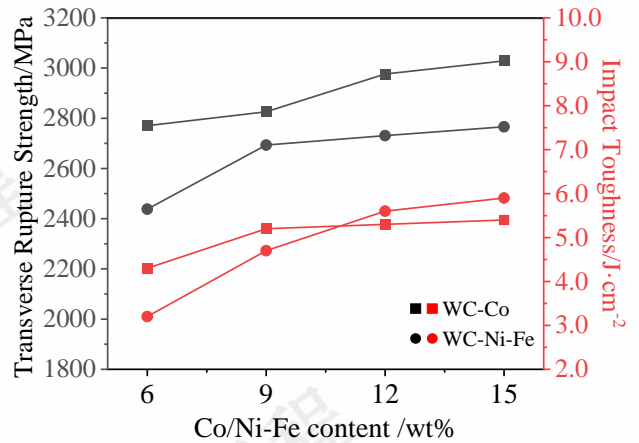


图 6 不同粘结相含量 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的抗弯强度与冲击韧性

Fig.6 Bending strength and impact toughness of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with different binder phase Contents

质合金抗弯强度的主要因素，而润湿性与界面强度则影响了两组硬质合金的性能差异。

由于矿用硬质合金在实际应用中面临更多的冲击、碰撞等工况环境，本文中采用冲击韧性评估合金的韧性。如图6中红色曲线所示，WC-Co硬质合金的冲击韧性随着粘结相含量的增加逐渐升高，从6Co的4.0 J/cm²升高到15Co的5.4 J/cm²，而WC-Ni-Fe硬质合金冲击韧性增加趋势更为明显，从6(Ni-Fe)的3.2 J/cm²升高到15(Ni-Fe)的5.9 J/cm²。这是由于低粘结相含量时，WC-Ni-Fe硬质合金存在一定数量的Ni-Fe池会降低合金整体的韧性，使其在低粘结相含量下的WC-6(Ni-Fe)合金冲击韧性仅有3.2 J/cm²。随着粘结相含量的增加，合金中γ-(Fe, Ni)粘结相分布相对均匀，并且于Fe、Ni金属的韧性要高于Co，使其在高粘结相含量下的WC-15(Ni-Fe)硬质合金冲击韧性迅速增长到5.9 J/cm²。因此，粘结相含量较低时，WC-Co硬质合金冲击韧性优于WC-Ni-Fe硬质合金，而WC-Ni-Fe硬质合金则在粘结相含量较高时，冲击韧性表现更好。

图7(a)-(d)分别为WC-6Co至WC-15Co硬质合金断口的微观形貌，(e)-(h)分别为WC-6(Ni-Fe)至WC-15(Ni-Fe)硬质合金断口的微观形貌。根据断口形貌分析可知，WC-Co与WC-Ni-Fe硬质合金的断裂行为较为类似。当合金中粘结相含量较低时，粘结相的增韧作用有限，这时合金断裂主要通过WC晶粒的沿晶断裂和少量的穿晶断裂实现。当合金中粘结相含量较高时，合金中韧性金属增多，在小尺寸WC晶粒逐渐溶解的同时，粘结相的塑性变形与撕裂则替代了低粘结相含量下的小尺寸WC晶

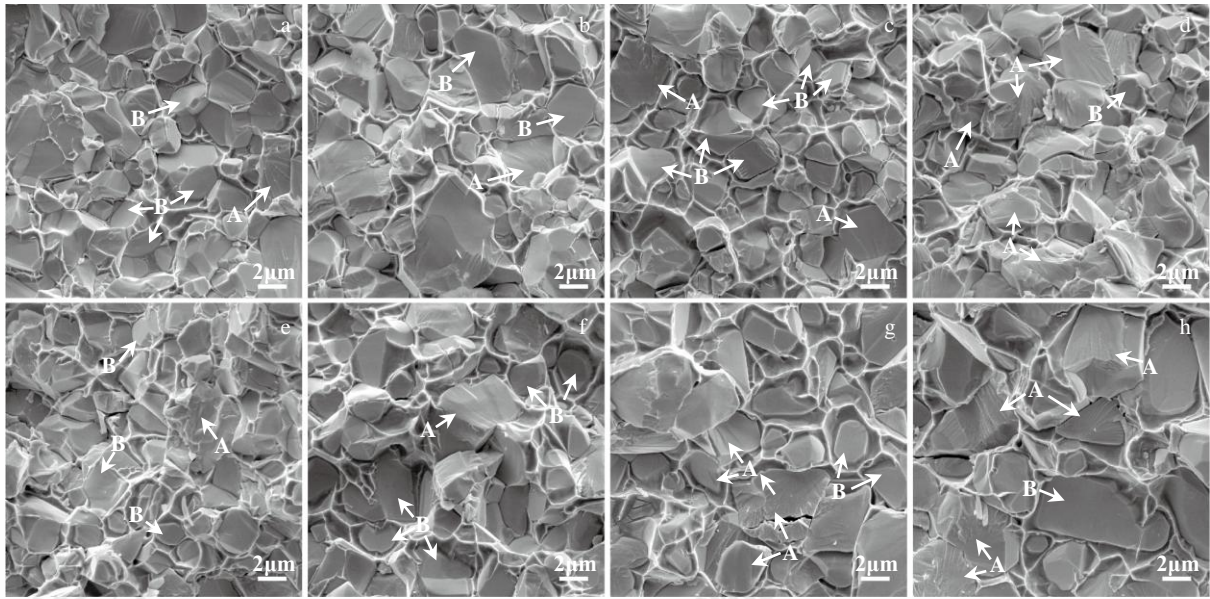


图 7 不同粘结相含量 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金的弯曲断口的 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphologies of bending fractures of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with different binder phase contents (A represents transcrystalline fracture; B represents intercrystalline fracture)

粒沿晶断裂，提升了合金的冲击韧性。此时，合金的主要断裂方式转变为WC晶粒的穿晶断裂与粘结相的变形撕裂^[23]。此外，图7中(g)、(h)的断口的粘结相出现了更为明显的韧窝结构，表明WC-Ni-Fe合金在粘结相含量较高时， γ -(Fe, Ni)粘结相具有更好的增韧作用^[18]。

2.3 摩擦磨损行为

耐磨性是矿山工具应用及研发的重要衡量标准之一，兼具高硬度与良好的耐磨性是制备高性能矿山工具用硬质合金的基本条件。图8 (a)所示为WC-6Co至WC-15Co硬质合金的摩擦磨损曲线。可见，4个WC-Co硬质合金的磨损磨合区间整体较为接近，而稳定摩擦区间的摩擦系数有一定差异，合金的耐磨性能随粘结相含量增加而逐渐降低。图8 (b)所示为WC-6(Ni-Fe)至WC-15(Ni-Fe)硬质合金的摩擦磨损曲线。4个WC-Ni-Fe硬质合金的磨损磨合期区间相对较大，并随着粘结相含量增加，磨损磨合区间与稳定摩擦区间的摩擦系数都在同步增加，合金的耐磨性能迅速降低。这是由于在WC-Ni-Fe硬质合金中存在Ni-Fe池、个别晶粒粗大等现象，致使合金需要克服更多缺陷才能达到稳定磨损状态，从而增大了合金的摩擦磨损系数。

图9所示为WC-Co与WC-Ni-Fe两组硬质合金摩擦磨损系数的对比。WC-Co硬质合金的摩擦磨损系数逐渐从WC-6Co合金的0.45增加到WC-15Co合金的0.52，而WC-Ni-Fe硬质合金的摩擦磨损系数逐渐从WC-6(Ni-Fe)合金的0.52增加到WC-15(Ni-Fe)合金的0.64。从图9中对比可知，合金中具有相同的粘结相含量时，WC-Co硬质

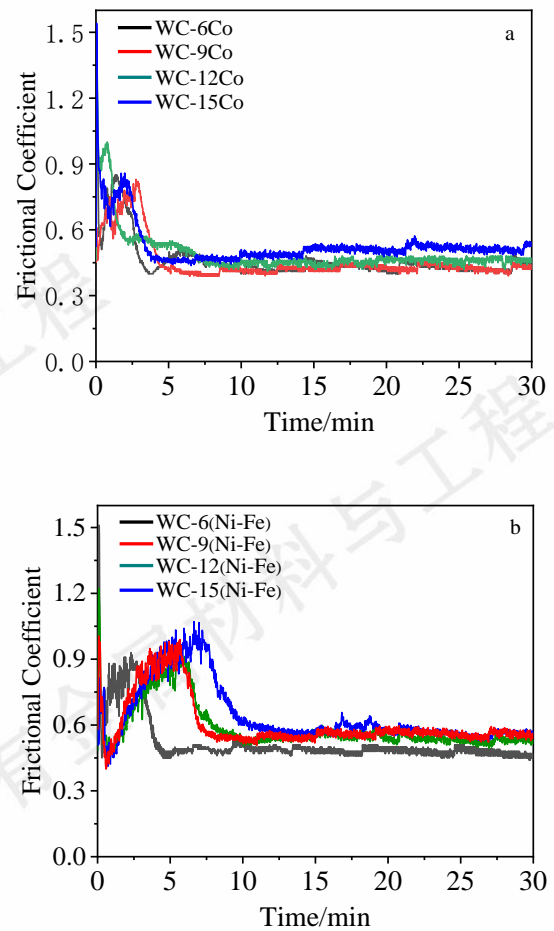


图 8 不同粘结相含量WC-Co和WC-Ni-Fe硬质合金摩擦磨损曲线
Fig.8 Friction wear curves of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with different binder phase contents

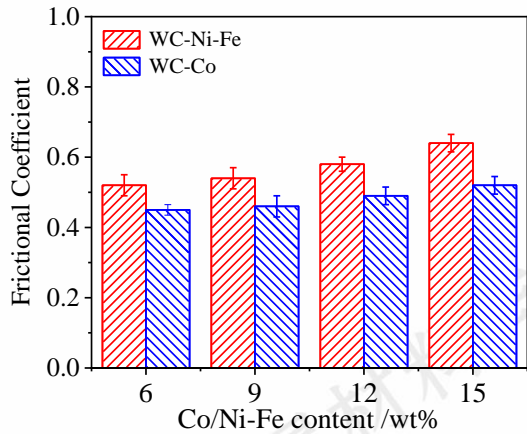


图 9 不同粘结相含量WC-Co和WC-Ni-Fe硬质合金的摩擦系数
Fig.9 Friction coefficients of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with different binder phase contents

合金的耐磨性略好于WC-Ni-Fe硬质合金。硬度通常是影响摩擦磨损系数的重要因素，合金硬度降低会导致其摩擦磨损系数增大，而硬度与合金中粘结相种类、含量和晶粒尺寸相关^[28]。本文中相同粘结相含量下WC-Ni-Fe硬质合金的晶粒尺寸更大，致使其合金硬度更低，故而摩擦磨损系数更高。

图10中(a)-(d)中分别为WC-6Co至WC-15Co硬质合金的摩擦磨损表面形貌照片，(e)-(h)分别为WC-6(Ni-Fe)至WC-15(Ni-Fe)硬质合金的摩擦磨损表面形貌照片。当合金中粘结相含量较低时，合金在载荷的作用下，WC晶粒逐渐脱落，并在硬质合金表面产生磨粒磨损^[29,30]。

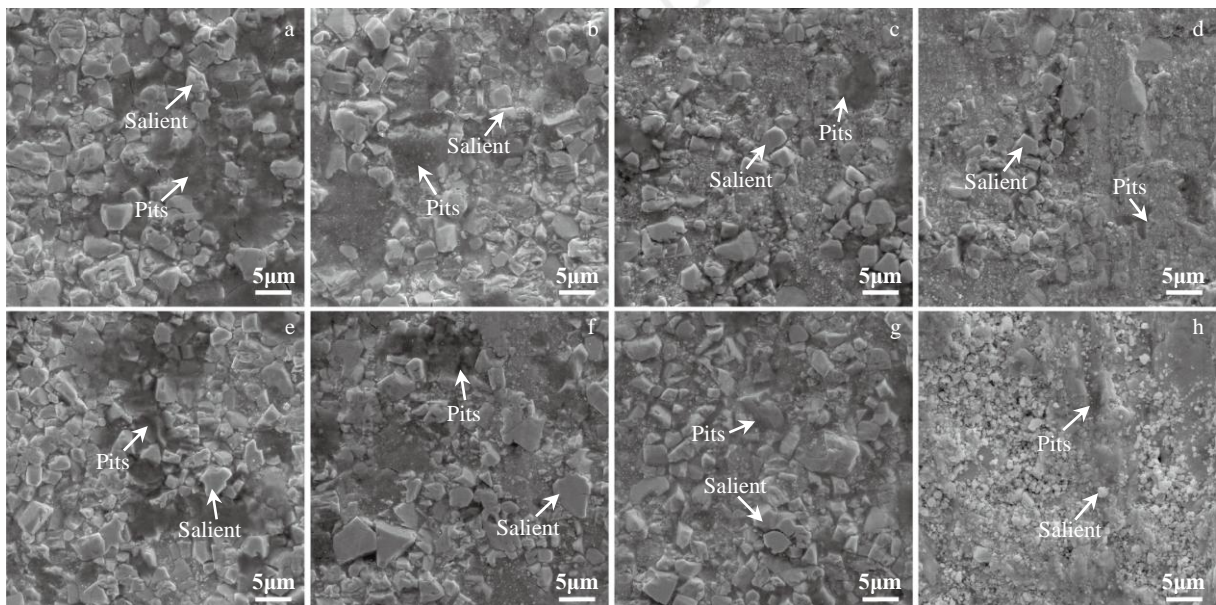


图 10 不同粘结相含量 WC-Co 和 WC-Ni-Fe 硬质合金磨损面的扫描电镜照片

Fig.10 SEM morphologies of the wear surface of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with different binder phase

此时合金的磨损面形貌主要是WC晶粒脱落后孔洞和磨粒磨损产生的一些WC碎片^[31]。在载荷的作用下，合金产生磨粒磨损的同时也逐渐出现了粘结相的移除。合金中粘结相的塑性变形与移除会促进WC晶粒的破碎和脱落，但一定程度上会加剧合金的磨损^[32,33]。当合金中粘结相含量较高时，WC-Ni-Fe硬质合金中 γ -(Fe, Ni)相比Co相具有更高的塑性和韧性，在磨损相对滑动时会带出更多WC晶粒并增大磨粒磨损的作用区域，出现更多破碎的碳化钨颗粒，加剧了WC-Ni-Fe硬质合金的磨损程度。

3 结论

1) WC-Co和WC-Ni-Fe硬质合金均具有两相结构，随着粘结相含量的增加，合金中WC晶粒尺寸逐渐增大。由于 γ -(Fe, Ni)粘结相熔点较低，在相同粘结相含量与烧结温度下，WC-Ni-Fe硬质合金具有更大的晶粒尺寸。

2) 随着粘结相含量的增加，WC-Co和WC-Ni-Fe硬质合金硬度、矫顽磁力下降，钴磁、抗弯强度与冲击韧性逐渐上升。在相同粘结相含量下，WC-Ni-Fe的矫顽磁力、钴磁、抗弯强度均低于WC-Co硬质合金。当粘结相含量较高时，WC-Ni-Fe则展现出更好的冲击韧性，可达5.9 J/cm²。

3) WC-Co和WC-Ni-Fe硬质合金具有相似的摩擦磨损行为。随着粘结相含量的增加，合金的摩擦磨损系数不断增大。WC-Co硬质合金具有更高的硬度，耐磨性能略好于相同粘结相含量的WC-Ni-Fe硬质合金。

参考文献 References

- [1] García J, Ciprés V C, Blomqvist A *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2019, 80: 40
- [2] Agode K E, Wolff C, Guven M *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2024, 119: 106508
- [3] Wu Wenning(吴文宁), Sun Wenlei(孙文磊), Yang Yulin (杨玉林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(9):2642
- [4] Chen Cai, Huang Boyun, Liu Zuming *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2024, 86: 104203
- [5] Wang Yiqian (王倚倩), Su Yifan(苏一凡), Zhang Yuming(张聿铭) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(4): 1138
- [6] Li Yi, Wang Jincheng, Ni Juan *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(11): 3064
- [7] Eso O, Wang X, Wolf S *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2024, 118: 106482
- [8] Guo Z, Xiong J, Yang M *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2010, 28: 238
- [9] Wang Peng(王鹏), Shi Kaihua(时凯华), Gu Jinbao(顾金宝) *et al.* *Cemented Carbides*(硬质合金)[J], 2020, 37(2): 152
- [10] Liu Yang, Ma Shiqing, Wang Tianyu *et al.* *Materials Characterization*[J], 2024, 212: 113997
- [11] Nakonechnyi S O, Yurkova A I, Loboda P I. *Vacuum*[J], 2024, 222: 113502
- [12] Ojo-Kupoluyi O J, Tahir S M, Baharudin B T H T *et al.* *Materials Science and Technology*[J], 2016, 33(5): 507
- [13] Chang S H, Chen S L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 585(5): 407
- [14] Zhao Chenhao(赵晨浩), Xu Shubo(徐淑波), Li Hui(李辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52 (10): 3547
- [15] Gruber P H, Katea S N, Westin G *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2023, 117: 106375
- [16] Zhu Bin(朱斌), Bai Zhenhai(柏振海), Gao Yang(高阳) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2016, 26(5): 1065
- [17] Roulon Z, Lay S, Missiaen J M. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2020, 92: 105316
- [18] Tarragó J M, Ferrari C, Reig B *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2015, 70: 252
- [19] Massalski T B. *Binary Alloy Phase Diagrams*[M].Ohio:ASM International Metals Park, 1990
- [20] 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
- [21] Wen Hongwei(文红伟). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 1996, 3: 5
- [22] Zhao Yuling(赵玉玲), Zhang Hao(张颢), Zou Deliang(邹德良) *et al.* *Cemented Carbides*(硬质合金)[J], 2021, 38(4): 236
- [23] Gao Yang, Luo Binghui, He Kejian *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44: 2030
- [24] Jia Shaowei(贾少伟), Zhang Zheng(张郑), Wang Wen(王文) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2015, 29(23): 114
- [25] Shang Hailong(尚海龙), Ma Bingyang(马冰洋), Li Rongbin(李荣斌) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(03): 835
- [26] Qian Cheng, Li Kun, Guo Xueyi *et al.* *Journal of Central South University*[J], 2020, 27: 1146
- [27] Li Hongnan, Zhang Hongmei, Jiang Zhengyi. *Materials Today Communications*[J], 2024, 40: 109470
- [28] Cao Ruijun(曹瑞军), Lin Chenguang(林晨光), Ma Xudong(马旭东). *Cemented Carbides*(硬质合金)[J], 2014, 31(3): 179
- [29] Merwe R, Sacks N. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2013, 41: 94
- [30] Pirso J, Viljus M, Letunoviš S. *Wear*[J], 2006, 260: 815
- [31] Wu Yucheng(吴玉程), Tang Junyu(汤俊宇), Yang Yu(杨宇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(8): 2361
- [32] Espinosa L, Bonache V, Salvador M D. *Wear*[J], 2011, 272: 62
- [33] Bonny K, Baets P D, Vleugels J *et al.* *Wear*[J], 2009, 267: 1642

Study on microstructure and properties of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with different binder phase contents

Zhang Fan^{1,3}, Yuan Delin¹, Ye Yuwei¹, Chen Hao^{1,2}

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

(2. Jiangxi Key Laboratory of Efficient Development and Utilization of Tungsten resources, Ganzhou 341000, China)

(3. Ganzhou Nonferrous Metallurgy Research Institute Co., LTD, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Two groups of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides with varying binder contents were prepared using the same process. The research explored the trends in the microstructure changes and the differences in properties between WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides, aiming to provide a novel perspective for the application and development of new cemented carbides in the mining tools industry. The results show that the binder phase of both WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides exhibits a single-phase structure. As the binder phase content in the alloy increases, there is an increase in the average grain size and a decrease in hardness and coercive magnetic force. Additionally, cobalt magnetism, bending strength, and impact toughness all exhibit upward trends. In comparison, the WC-Co exhibits higher coercive cobalt magnetism, magnetic force, and bending strength than WC-Ni-Fe cemented carbide. However, WC-Ni-Fe cemented carbide exhibits better impact toughness with a higher binder phase content, reaching up to 5.9J/cm². The frictional behavior of WC-Co and WC-Ni-Fe cemented carbides is similar, but the wear degree of the alloys gradually increases as the binder phase content increases. When comparing equal amounts of binder phase content, the wear resistance of WC-Co is superior to that of WC-Ni-Fe.

Key words: WC-Co; WC-Ni-Fe; Microstructure; Mechanical properties; Friction and wear;

Corresponding author: Chen Hao, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. R. China, E-mail: chenhao@jxust.edu.cn