

# VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 及配碳量对 WC-0.5Co 超细硬质合金组织与性能的影响

郑虎春<sup>1</sup>, 范景莲<sup>1</sup>, 杨文华<sup>1</sup>, 张忠健<sup>2</sup>, 刘涛<sup>1</sup>

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

(2. 株洲硬质合金集团有限公司, 湖南 株洲 412000)

**摘要:** 以超细 WC 粉末和超细 WC-6Co 复合粉末为原料, 添加 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 作为晶粒长大抑制剂, 同时进行配碳, 采用高能球磨和气压强化烧结制备晶粒度小于 0.5 μm 的 WC-0.5Co 超细硬质合金, 研究了不同 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 添加量及配碳量对其组织与性能的影响。结果表明: VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 有效抑制了烧结过程中 WC 晶粒的长大, 显著提高了 WC-0.5Co 超细硬质合金的硬度。当 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 添加量为 0.73% (质量分数, 下同) 时, 合金的硬度 (HV<sub>0.05</sub>) 最高, 达到 32 658 MPa; 同时一定的配碳量有利于控制合金中的脱碳, 提高合金性能, 当配碳量为 0.2% 时, WC-0.5Co-0.73VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 合金的综合力学性能最好, 断裂韧性为 6.935 MPa m<sup>1/2</sup>, 维氏硬度 (HV<sub>0.05</sub>) 为 32 216 MPa。

**关键词:** VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; 配碳量; WC-0.5Co 超细硬质合金; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG135<sup>+</sup> 6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)04-0912-06

无粘结相超细 WC 硬质合金是指含 Co 低于质量分数 0.5%、合金中 WC 晶粒尺寸在 0.5 μm 以下的一类高耐磨性硬质合金, 与传统 WC-Co 硬质合金相比具有更好的耐磨性、抗腐蚀性和更优越的抛光特性, 可用于高压液射流喷砂嘴、核电站封装材料和重负载滑动密封耐磨件等<sup>[1-6]</sup>。同时由于其成本大大降低, 而且减少了由于 Co<sub>60</sub> 放射性对人体和环境的不利影响。因此, 无粘结相硬质合金成为了粉末冶金的重要发展方向, 从而吸引了国内外科研机构强烈关注。

然而, 由于超细 WC 粉末具有高活性, 在烧结致密化过程中, 超细 WC 颗粒容易发生团聚、晶粒合并长大的现象, 难以同时获得高致密度和较高性能 of 无粘结相超细硬质合金, 所以抑制 WC 晶粒长大是解决其应用的最大技术难题。近年来, 国外一些知名硬质合金生产企业如瑞典 Sandvik 公司、美国肯纳公司、日本的三菱材料和东芝公司等已能以工业规模制备出晶粒度约为 200 nm 的纳米硬质合金, 其中 Sandvik 公司推出的超细硬质合金硬度和强度分别达到 93.9 HRA 和 4300 N mm<sup>1/2</sup><sup>[7,8]</sup>。另外 H. Engqvist、Seung I. Cha 和 M. H. Staia 等人分别采用气压烧结法, 放电等离子烧结法和 PPC 法 (一种新型烧结技术, 通过短时间内快速加热产生等离子体活化粉末颗粒表面, 以增加烧结过程驱动力, 具有短时、高温、低压的特点)

制备无粘结相超细 WC 合金, 对组织中的粘结相、游离碳、缺碳相和孔隙度引起合金性能的变化规律进行了相关研究<sup>[9-11]</sup>。近几年来, 国内也有一些研究机构开展了一些工作<sup>[12-16]</sup>, 本课题组<sup>[2]</sup>已通过调节球磨时间和配碳量, 制备出了晶粒度为 204.5 nm, 硬度 (HV<sub>0.05</sub>) 和断裂韧性分别为 29.6 GPa 和 7.07 MPa m<sup>1/2</sup> 的无粘结相超细硬质合金。

本工作在前期基础工作上, 以超细 WC 粉末和超细 WC-6Co 粉末为原料配制成质量配比为 WC-0.5Co 的混合超细粉末后, 选择添加不同含量 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合粉末作为 WC 晶粒抑制剂, 采用高能球磨和气压强化烧结法制备无粘结相超细 WC 硬质合金。研究了不同添加量晶粒抑制剂及配碳量对合金组织与性能的影响。

## 1 实验

实验采用原料为超细 WC 粉末、超细 WC-6Co 复合粉末、VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 粉末和炭黑粉末, 其中超细 WC 粉末和超细 WC-6Co 复合粉末来自株洲硬质合金集团有限公司, 晶粒抑制剂成分质量比为 VC:Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>=1:2。各种粉末的粒度如表 1 所列。将原料粉末按不同晶粒抑制剂含量分别进行配比、混合后如表 2 所列。将混合粉末在 QM-3SP2 型行星式高能球磨机中, 采用硬质合

收稿日期: 2014-04-13

基金项目: 硬质合金国家重点实验室开放课题 (201103002); 国家杰出青年科学基金 (50925416)

作者简介: 郑虎春, 男, 1986 年生, 博士生, 中南大学粉末冶金研究院, 湖南 长沙 410083, E-mail: zhenghuchun2010@aliyun.com

金磨球进行高能球磨, 球料质量比为 10:1, 球磨介质为无水乙醇, 液固体积比为 1.6:1, 充 Ar 气保护。球磨时转速为 300 r min<sup>-1</sup>, 球磨时间 40 h, 在球磨之后加入成型剂, 成型剂成分为 0.5% 聚乙二醇 (PEG2000), 0.2% 硬脂酸 (SA)。粉末加入成型剂后重新充入 Ar 气, 继续湿磨 5 h 后在 50 °C 下将粉末真空干燥, 研磨过筛, 压制成型。利用氢气炉完成脱脂工艺, 进行气压强化烧结, 烧结工艺如图 1 所示, 烧结时间为 90 min。通过检测合金性能得到最佳的晶粒抑制剂添加量之后, 对配碳量为 0%、0.2% 和 0.4% 的合金组织与性能进行分析。

采用 BET 比表面分析仪对各种原料粉末的比表面进行测定, 按 GB/T13390-92 中的粒度计算公式  $D=6/(\rho \text{ BET})$  得到粉末的比表面粒度。采用 XJG-05 型光学显微镜观察试样的金相组织。采用 NOVATM NanoSEM230 扫描电镜背散射像观察合金的显微组织。利用阿基米德排水法测量合金的密度, 采用显微硬度计检测试样的维氏硬度, 按 GB/T3851-1983 标准采用三点弯曲法测试烧结试样的横向断裂强度。

表 1 实验用原始粉末粒度

Table 1 Granularity of the initial powder (nm)

Ultrafine WC	Ultrafine WC-6Co	VC/Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	C
176	130	682	100

表 2 试样成分

Table 2 Material composition (ω%)

Sample No.	Co	C	VC/Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	WC
1	0.5	0.4	0	99.1
2	0.5	0.4	0.24	98.86
3	0.5	0.4	0.48	98.62
4	0.5	0.4	0.73	98.37

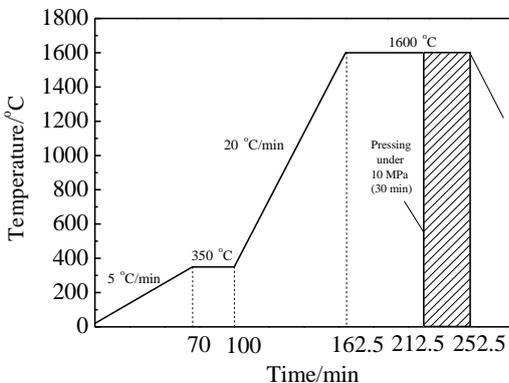


图 1 气压强化烧结工艺

Fig.1 Pressure sintering process

## 2 结果与讨论

### 2.1 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 对 WC-0.5Co 超细硬质合金组织及性能的影响

图 2 所示为表 2 中不同晶粒抑制剂含量的 WC-0.5Co 超细硬质合金的烧结试样金相照片。可以看出, 材料中的孔隙随着抑制剂 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的添加量增加而增加, 所以抑制剂对合金的致密化有一定的影响。其原因在于 1600 °C 的保温过程中, 组织中的 VC 和 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 与 Co 的润湿性相比于 WC 较差<sup>[17]</sup>, 所以 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的加入阻碍了烧结致密化的进行。在相同的烧结温度下, 材料致密度随着 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 添加量的增加而降低, 表明随着抑制剂含量的升高, 烧结温度也需要一定的提高。

图 3 所示为添加质量分数 0%、0.24%、0.48%、0.73% VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 4 组 WC-0.5Co 超细硬质合金烧结试样的显微组织 SEM 照片。可见, 白色物为 WC 硬质相, 灰黑色物为 Co 粘结相和碳化物颗粒。在未添加晶粒抑制剂 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的试样中, 烧结体出现了许多异常长大的块状和条状 WC 晶粒, 随着抑制剂添加量的增加, 异常长大的 WC 晶粒逐渐减少, 当抑制剂添加量达到 0.48% 和 0.73% 时, 基本上没有发现异常长大的晶粒。这说明添加晶粒长大抑制剂 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 可以有效地抑制 WC 晶粒在烧结过程中的长大。

Silana Luyckx 等人认为<sup>[18]</sup>, VC 抑制 WC 晶粒长大的机理有以下 3 种: 一种是 VC 阻碍了碳化物晶粒的核心长大; 另一种是它们可能作为抑制剂改变了 WC 晶粒界面能特征; 还有一种是因为 VC 可以在 WC 晶粒界面沿 {0001}WC 发生偏析。由于在晶粒界面发

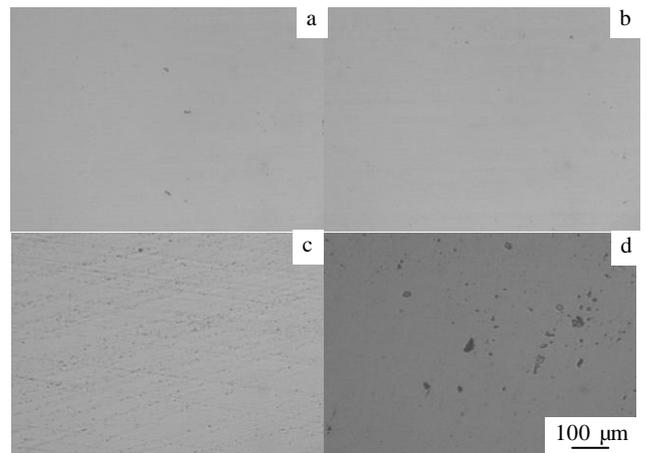


图 2 不同含量抑制剂烧结试样金相照片

Fig.2 Metallographs of sintered samples with inhibitor of different mass fractions: (a) 0%, (b) 0.24%, (c) 0.48%, and (d) 0.73%

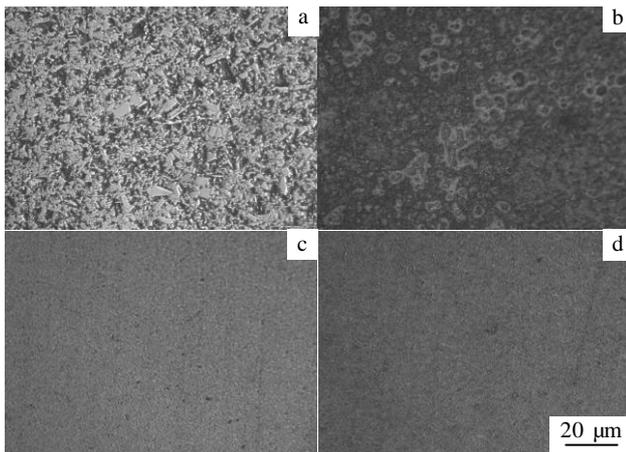


图 3 不同含量抑制剂烧结试样 SEM 照片

Fig.3 SEM images of sintered samples with inhibitor of different mass fractions: (a) 0%, (b) 0.24%, (c) 0.48%, and (d) 0.73%

生偏析，形成了多台阶界面，造成边界能增大。以二维成核长大机制为例进行分析，对二维成核产生最大影响的因素是边界能，边界能的微小变化将会导致控制长大的二维成核过程显著改变。因此，在无粘结相超细硬质合金中，VC 的加入增大了边界能，更加难以成核，原子传递速率下降，二维成核的速率大大降低，使 WC 晶粒的粗化得到抑制。另外 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 阻止了物相的迁移，妨碍了 WC 之间的团聚和合并长大，使单个 WC 颗粒数量增加。与此同时，Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 在 WC 晶粒表面还可以形成一层吸附层，阻止 WC 晶粒向周围长大，从而减小 WC 晶粒粒度。因此，添加 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 既可以阻止 WC 的聚集长大，还能起到二次抑制 WC 晶粒长大的作用。

图 4 为表 2 中不同晶粒抑制剂含量 WC-0.5Co 超细硬质合金的烧结试样硬度值。可以看到分别添加质量分数 0%、0.24%、0.48%、0.73% VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 4 组合金烧结试样的硬度值随着 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的添加量增加而升高，这是由于添加晶粒长大抑制剂导致烧结试样中 WC 晶粒的细化，从而使得材料得到细晶强化，提高烧结体的硬度。但是当抑制剂质量含量超过 0.24% 时，材料硬度值上升幅度减小，这是因为抑制剂添加过量时，对晶粒长大的抑制作用降低，提高合金硬度效果不明显，同时过量的 VC 和 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 也会增加材料的孔隙度，影响烧结体的硬度。

## 2.2 配碳量对 WC-0.5Co 超细硬质合金致密化的影响

根据 WC 相图显示，硬质合金正常两相区内碳含量范围较窄，而且对于超细硬质合金，原材料的吸氧、脱蜡时间和温度（残碳量）、晶粒长大抑制剂、烧结气

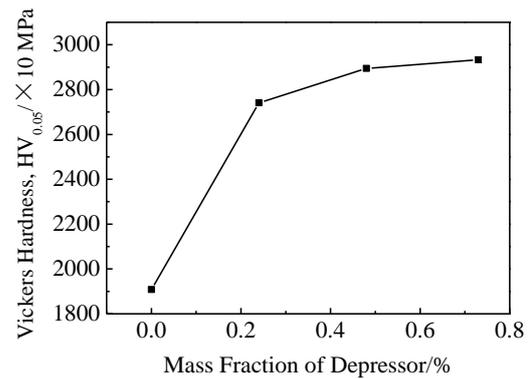
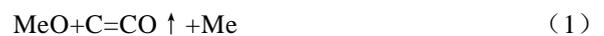


图 4 硬度与抑制剂添加量的关系

Fig.4 Relations between hardness and inhibitor

氛的选择和钴含量、气氛纯度等都会影响合金中的碳含量<sup>[4]</sup>。在采用高能球磨制备超细 WC-0.5Co 粉末的过程中，纳米粉末会吸附较多的气体，这些吸附的气体在温度的上升和负压的作用下，不牢固的物理吸附气体首先解吸，然后化学吸附气体在更高的温度下产生解吸。因为粉末表面存在金属氧化膜，所以在高温下会发生明显的碳还原及碳化反应，反应式为：



在 1100 °C 左右碳氧反应 (1) 和 (2) 激烈地向正反应方向进行，反应 (1) 和 (2) 需要消耗原料粉末中的游离碳，甚至可能使 WC 中的碳被部分夺走，导致化合物 WC 失去碳产生缺碳相 W<sub>2</sub>C 或 WC<sub>1-x</sub>，导致材料的脆性大幅增加。W<sub>2</sub>C 为六方结构，即使以慢速冷却也能保持其构型到室温，而立方亚碳化物 WC<sub>1-x</sub> 在极快速冷却的样品中出现。所以为了正确成相，必须在原 WC 粉末中配碳。

图 5 所示为配碳量对含晶粒长大抑制剂 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 质量分数 0.73% 的 WC-0.5Co 超细硬质合金实际密度的影响规律。可知，烧结试样的实际密度较理论密度高。这是因为在气压强化烧结时，温度达到了 1630 °C，此时反应 (1) 和反应 (2) 剧烈进行，较多的氧夺走了 WC 中的碳，造成缺碳相 WC<sub>1-x</sub>，而金属 W 的密度为 19.35 g/cm<sup>3</sup>，因此实际密度偏高。

图 6 所示为配碳量分别是 0%、0.2% 和 0.4% 时，含晶粒长大抑制剂 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 质量分数为 0.73% 的 WC-0.5Co 超细硬质合金的金相照片。从图中可以看出未配碳的合金中基本没有孔隙，随着配碳量的升高，金相组织中的孔隙也有一定的增加，在抛光后的样品中可以看到较多孔洞，原因是配碳量过多，出现了游

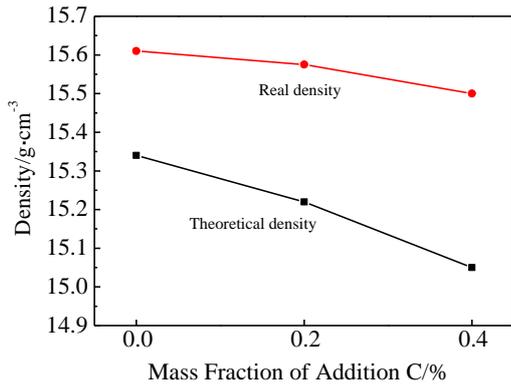


图 5 不同配碳量的 WC-0.5Co-0.73 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 合金烧结试样密度

Fig.5 Density of WC-0.5Co-0.73 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> with different content of addition C

离碳。对于成分相同和粒度相近的合金而言，密度仅与孔隙度有关，与图 5 中试样的致密度随着配碳量增加而下降的结果一致。

### 2.3 配碳量对气压烧结 WC-0.5Co 超细硬质合金显微组织及性能的影响

经过高能球磨制备的超细碳化钨粉末粒度小、活性高，并且无粘结相超细硬质合金的烧结类型为固相烧结，烧结时不存在大量粘结液相，因此在烧结过程

中无粘结相超细硬质合金中的 WC 晶粒极易团聚、合并长大，合金中的孔隙与传统硬质合金相比更难消除，并且这类合金对孔隙比较敏感，会对性能产生一定的影响。综合以上原因，本实验采用气压烧结，在达到烧结温度后，保温一段时间，再通入 Ar 气并将压力升高至 10 MPa，在这样高的压力下可以降低烧结温度，缩短烧结时间，改善金属颗粒之间的接触，使超细 WC 硬质合金的力学性能大幅度提高。图 7 所示分别为配碳量是 0%、0.2% 和 0.4% 时含晶粒长大抑制剂 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 质量分数为 0.73% 的 WC-0.5Co 超细硬质合金 SEM 照片。在图 7 中对比配碳前后的试样，球磨配碳后的试样中存在更多长条状或块状的异常长大晶粒，并且试样中晶粒大小的不均匀度随着配碳量的增加而逐渐增加。

有研究证明<sup>[19,20]</sup>，超细/纳米 WC-Co 复合粉末在烧结最初的几分钟内迅速致密化，WC 晶粒遵循粗化的线性规律，长大十分迅速。晶粒粗化的长大率  $\theta$  可表示为：

$$\theta = A_1(\Delta G_v/T)^{1/2} \exp(A_2\varepsilon^2/T\Delta G_v) \quad (3)$$

其中， $A_1$ 、 $A_2$  为常数， $\Delta G_v$  为单位体积内自由能的变化， $T$  为温度， $\varepsilon$  是边界能。从式中可以看出晶粒长大速率将一直保持零值，直到晶粒尺寸超过某个特定值时开始迅速增加。

硬质合金的断裂强度对孔隙和其他缺陷很敏感，



图 6 不同配碳量质量分数的 WC-0.5Co-0.73 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 合金烧结试样金相照片

Fig.6 Metallographs of WC-0.5Co-0.73 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> with different mass fraction of addition C: (a) 0%, (b) 0.2%, and (c) 0.4%

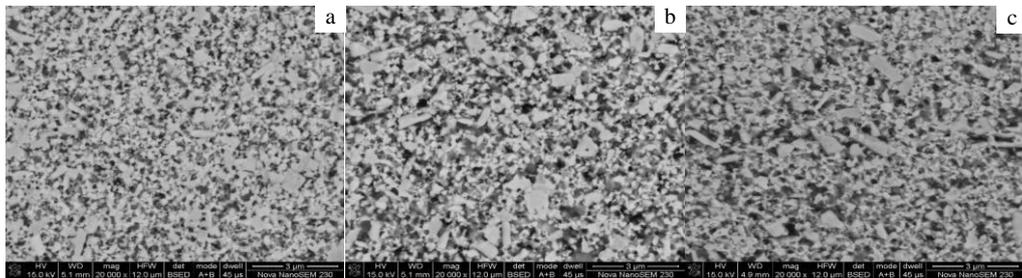


图 7 不同配碳量质量分数的 WC-0.5Co-0.73 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 合金烧结试样显微组织

Fig.7 Microstructures of WC-0.5Co-0.73 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> with different mass fraction of addition C: (a) 0%, (b) 0.2%, and (c) 0.4%

常常被当作韧性的检测标准，也是 WC-Co 硬质合金中晶粒度、碳平衡、显微组织和其他的化学成分等因素决定的内在性能<sup>[21]</sup>。表 3 所列为不同配碳量下含晶粒长大抑制剂 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 质量分数 0.73% 的 WC-0.5Co 超细硬质合金的硬度和断裂韧性。从表中可以看出，随着 C 含量的增加，合金硬度降低，当配碳量为质量分数 0.4% 时，硬度下降最明显，可能是因为试样中含碳量过高，合金中出现较多游离碳即石墨夹杂。

此时，合金的断裂韧性随着碳含量的增加而呈上升趋势，不过变化不大。此时，配碳量通过影响 WC-0.5Co 超细硬质合金中缺碳相和碳化物的形成进而对合金断裂韧性产生了影响。当未配碳时，合金中的脆性缺碳相 WC<sub>1-x</sub> 会严重影响材料的强度；当配碳量过高时，在晶界上会有游离碳析出，游离碳会影响合金致密化过程，而合金中的显微缺陷有可能成为裂纹源，因此合金的断裂韧性将不会随着 C 含量的增加而提高。

表 3 不同配碳量质量分数试样的力学性能

Table 3 Mechanical properties of samples with different mass fraction of addition C

Carbon content/%	Vickers hardness, HV <sub>0.05</sub> /MPa	K <sub>IC</sub> /MPa m <sup>1/2</sup>
0	32 658	6.692
0.2	32 216	6.935
0.4	30 616	7.071

### 3 结论

1) 在 WC-0.5Co 超细硬质合金中复合添加 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 粉末能有效抑制材料的晶粒长大，晶粒度随 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 含量的增加而降低，并且硬度也有一定程度的升高，在 VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的质量分数为 0.73% 时达到最高。

2) 配碳量对 WC-0.5Co 超细硬质合金的致密度、显微组织和力学性能有十分重要的影响，因此配碳量必须十分准确。无粘结相超细 WC-0.5Co-0.73VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 硬质合金硬度 (HV<sub>0.05</sub>) 最高，达到 32658 MPa；WC-0.5Co-0.73VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-0.2C 超细硬质合金综合性能最好，断裂韧性为 6.935 MPa m<sup>1/2</sup>，维氏硬度 (HV<sub>0.05</sub>) 为 32 216 MPa。

#### 参考文献 References

[1] Klaer P, Kiefer F, Sternberg K *et al.* *J Adv Powder Metall Part Mater*[J], 1999, 3: 51  
 [2] Gao Jianxiang(高建祥), Fan Jinglian(范景莲). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金工艺)[J], 2012, 30(5): 334

[3] Engqvist H, Bottom G A, Axen N *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2000, 83(10): 2491  
 [4] Imasato S, Tokumoto K, Kitada T *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1995, 13(5): 305  
 [5] Carbide Corporation. *Ceramic Cutting Insert of Polycrystalline Tungsten Carbide. USA Patent, 6634837B1*[P]. 2003  
 [6] Carbide Corporation. *Method of Making A Ceramic Body of Densified Tungsten Carbide. USA Patent, 6843824B2*[P]. 2005  
 [7] Liu Qingxiang(刘祥庆), Lin Tao(林涛), Guo Zhimeng(郭志猛) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金工艺)[J], 2007, 25(4): 293  
 [8] Zhang Li(张立), Chen Shu(陈述), Liu Gang(刘刚) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 19(11): 4, 11  
 [9] Engqvist H, Botton G A, Ederyd S *et al.* *International Journal of Refractory Metal & Hard Materials*[J], 2000, 18: 39  
 [10] Cha S I, Hong S H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 356: 381  
 [11] Staia M H, Torres I J, Castillo C *et al.* *International Journal of Refractory Metal & Hard Materials*[J], 2006, 24: 183  
 [12] Lei Yiwen(雷贻文), Sun Ronglu(孙荣禄), Wu Enxi(吴恩熙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 229  
 [13] Zhang Guozhen(张国珍), Wang Che(王澈), Zhang Jiuxing(张久兴) *et al.* *Rare Metal and Cemented Carbide*(稀有金属与硬质合金)[J], 2005, 33(2): 12  
 [14] Zheng Li(郑莉). *Mechanical & Electrical Technology*(机电技术)[J], 2010, 5: 110,116  
 [15] Yan Feng(严峰), Wu Bo(吴博), Lu Xing(陆兴). *Journal of Dalian Jiaotong University*(大连交通大学学报)[J], 2012, 33(4): 66  
 [16] Xiao Zhiyu(肖志瑜), Lin Xiaowei(林小为), Li Xiaofeng(李小峰) *et al.* *China Patent, 201210082952.3*[P]. 2012  
 [17] Choi K, Hwang N M, Kim D Y. *Powder Metallurgy*[M]. 2000, 43(2): 168  
 [18] Luyckx Silana, Alli Mohamed Zunaid. *Materials and Design*[J], 2001, 22: 507  
 [19] Sommer Michael, Schubert Wolf-Dieter, Zobetz Erich *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2002, 20: 41  
 [20] Zhang Wuzhuang(张武装), Liu Yong(刘咏), Huang Baiyun(黄伯云). *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(2): 79  
 [21] Sun Dongping(孙东平). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2009, 26(3): 141

## Influence of VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and Mixed Carbon Content on Microstructure and Properties of Ultrafine WC-0.5Co Cemented Carbide

Zheng Huchun<sup>1</sup>, Fan Jinglian<sup>1</sup>, Yang Wenhua<sup>1</sup>, Zhang Zhongjian<sup>2</sup>, Liu Tao<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Zhuzhou Cemented Carbide Group Corp., Ltd, Zhuzhou 412000, China)

**Abstract:** The ultrafine WC-0.5Co cemented carbide with a grain size smaller than 0.5 μm was prepared by high energy ball milling and HIP-sintering process. The raw materials were ultrafine WC and WC-0.5Co powder and the additives of grain growth inhibitor were VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and carbon. Microstructure and properties of the ultrafine WC-0.5Co cemented carbide with different VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and carbon contents were studied. The results show that there is a significant effect of VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> on controlling WC particle size and hardness of ultrafine WC-0.5Co cemented carbide. Ultrafine WC-0.5Co cemented carbide has best Vickers hardness HV<sub>0.05</sub> of 32 658 MPa with the VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> content of 0.73% (mass fraction, similarly hereinafter). A certain amount of mixed carbon content is good for decarburization and properties of the ultrafine binderless cemented carbide. Ultrafine WC-0.5Co-0.73VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> cemented carbide has best comprehensive mechanical properties with transverse rupture strength of 6.935 MPa m<sup>1/2</sup> and Vickers hardness HV<sub>0.05</sub> of 32 216 MPa when the mixed content of carbon is 0.2%.

**Key words:** VC/Cr<sub>3</sub>; mixed carbon content; ultrafine WC-0.5Co cemented carbide; microstructure; mechanical properties

---

Corresponding author: Fan Jinglian, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88836652, E-mail: fjl@mail.csu.edu.cn