doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2025.03.013

VC含量对超细硬质合金微观组织和性能的影响

陈轩恒¹,刘昌斌²,刘风光²,罗双兰²,颜练武¹,伍小波¹,彭英彪¹

(1. 湖南工业大学 先进包装材料研发技术国家地方联合工程研究中心, 湖南 株洲 412007; 2. 株洲韦凯切削工具有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘 要: WC-Co 基超细晶硬质合金具优异综合力学性能,成为制备高性能切削刀具的理想材料。为改善 WC-Co 基硬质合金的综合性能,制备了具不同碳化钒(VC)含量的超细硬质合金,研究了 VC 添加量对 (V, W)C 立方相团聚、烧结过程中 WC 三维晶粒形貌演变及力学性能的影响,并利用热力学计算对 (V, W)C 立方相团聚现象进行理论分析。结果表明: VC 在黏结相的固溶度较小,当 VC 添加质量分数为 0.3% 时,黏结相中过饱和的 V 在液态黏结相中迅速析出,导致组织中出现 (V, W)C 团聚立方相;随着 VC 添加量继续增加,V 的过饱和析出量和析出温度进一步增加,导致团聚组织尺寸显著增加,严重影响了材料的组织均匀性; VC 在 WC/Co 界面的偏析导致 WC 晶粒呈现台阶状三棱柱形貌,该形貌随 VC 添加量和烧结温度的增加而更显著;随着 VC 添加质量分数从 0.1% 增至 0.6%,合金的矫顽磁力显著增加,维氏硬度亦呈上升趋势,而断裂韧性则呈下降趋势。当 VC 添加质量分数为 0.6% 时,合金展现出最佳综合性能,维氏硬度和断裂韧性分别为 17.9 kN/mm² 和 8.9 MPa·m¹/²,相对磁饱和和矫顽磁力分别为 88.5% 和 31.57 kA/m。

关键词: WC-Co 硬质合金; VC; 微观组织; 力学性能; 热力学计算

中图分类号: TH135⁺.5 文献标志码: A 文章编号: 1673-9833(2025)03-0098-07

引文格式: 陈轩恒, 刘昌斌, 刘风光, 等. VC 含量对超细硬质合金微观组织和性能的影响 [J]. 湖南工业大学学报, 2025, 39(3): 98-104.

Effect of VC Content on the Microstructure and Properties of Ultrafine Cemented Carbide

CHEN Xuanheng¹, LIU Changbin², LIU Fengguang², LUO Shuanglan², YAN Lianwu¹, WU Xiaobo¹, PENG Yingbiao¹

(1. National & Local Joint Engineering Research Center for Advanced Packaging Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. Weikai Cutting Tools Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: WC-Co based ultrafine cemented carbide has become an ideal material for manufacturing high-performance metal cutting tools due to its excellent comprehensive mechanical properties. In order to improve the comprehensive properties of WC-Co based cemented carbides, ultra-fine cemented carbide with different contents of vanadium carbide (VC) were prepared, and the effects of VC addition on the (V, W)C cubic phase agglomeration and its morphology evolution as well as mechanical properties of three-dimensional WC grain during sintering process were systematically studied. Additionally, thermodynamic calculations were utilized for theoretical analysis of the agglomerative of (V, W)C cubic phase. The results showed that the solid solubility of VC reached saturation and agglomerative (V, W)C cubic phase occurred in the microstructure when the addition of VC was up to 0.6%. Further increasing VC content, the size of agglomerated structure significantly increased, which greatly affected the uniformity

收稿日期: 2024-02-26

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2023JJ50182, 2022JJ50086);湖南省教育厅科研基金资助项目(21B0542)

作者简介: 陈轩恒, 男, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为硬质合金, E-mail: chenxuanheng@qq.com

通信作者: 彭英彪, 男, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要研究方向为硬质合金设计和开发, E-mail: pengyingbiao1987@163.com

of the material. The segregation of VC at the WC/Co interface results in WC grains exhibiting a stepped triangular prism morphology. The stepped three-dimensional morphology becomes more pronounced with increasing VC content and sintering temperature. As the VC content increases from 0.1% to 0.6%, the coercivity of the cemented carbide significantly increases, and the Vickers hardness also shows an upward trend, while the fracture toughness decreases. When the VC content reaches 0.6%, the cemented carbide exhibits optimal comprehensive performance, with Vickers hardness and fracture toughness of 17.9 kN/mm² and 8.9 MPa·m¹¹², respectively, and the relative magnetic saturation and coercivity are 88.5% and 31.57 kA/m, respectively.

Keywords: WC-Co cemented carbide; VC; Microstructure; mechanical property; thermodynamic computing

1 研究背景

随着航空航天、国防科技、武器装备和工业制造 技术的快速发展,超高强度钢、钛合金和高温合金等 难加工材料得到了广泛应用,对硬质合金刀具材质性 能提出了更高要求[1-3]。期望获得既具高耐磨性能及 使用寿命,又具高强度特性材料,导致高硬度 - 高强 度 - 高韧性合金材质的研发应运而生。硬质合金[4-6] 是以难熔金属碳化物(通常为 WC)为硬质基体,以 过渡族金属(Ni、Fe、Co或其合金)为黏结相,采 用粉末冶金工艺制备的金属陶瓷复合材料。因具高熔 点、高硬度、高耐磨耐腐蚀性、高弹性模量及低热膨 胀系数等优异特性, WC-Co 基硬质合金成为全球市 场占比最大(80%以上)、应用最广的硬质工具材 料[7-8]。对硬质合金而言,硬质 WC 相晶粒尺寸是影响 WC-Co 基硬质合金力学性能的重要因素 [9-10]。已有研究 结果表明,当 WC 晶粒尺寸下降到亚微米级时, WC-Co 基硬质合金的各项力学性能均会显著提升[8,11]。可见, 适当细化 WC 晶粒尺寸对于改善 WC-Co 基硬质合金 综合性能具重要意义。

添加晶粒增长抑制剂是获得超细 WC-Co 硬质合金的常用方法,烧结温度过高和保温时间过长会导致晶粒异常长大、尺寸不均等。添加一定量晶粒生长抑制剂是改善这一进程的有效手段 [12-14]。添加 Cr₃C₂、VC、TaC、TiC 等晶粒生长抑制剂,不仅可增强硬质合金抗磨损性能,且能显著提升其抗氧化能力 [10, 15-16]。董凯林等 [17] 研究了各类碳化物晶粒生长抑制剂对硬质合金的影响,结果表明 VC 抑制 WC 晶粒生长的效果最佳。而添加过量 VC 会降低 WC-Co 硬质合金致密度,导致其脆化 [18]。因此,性能优良的晶粒生长抑制剂选择及其合适添加量的应用与组分配比优化设计是获得高性能 WC-Co 硬质合金的关键。

本研究基于热力学计算,并结合实验验证和微观 组织结构分析方法,旨在确定最佳配方组分和组织结 构,以抑制 WC 晶粒异常尺寸增长,进而获得具高硬度、强度和韧性的硬质合金材料。此外,该研究结果对于烧结工艺参数的优化提供了重要理论指导。

本实验中,选择 WC-10%Co 硬质合金为研究对象,并引入 VC 为晶粒生长抑制剂。采用粉末冶金技术,通过配方设计、混料、制样及压力烧结等步骤,成功制备了不同 VC 含量的 WC-10%Co-VC 超细硬质合金试样。对这些试样的微观组织、形貌演变及力学性能进行了详细研究,以期为开发高性能的超细WC-10%Co 基硬质合金提供科技支撑和参考。

2 实验

2.1 试样制备

采用市售 WC 粉、Co 粉和 VC 粉为原料,根据表 1 所示组分比例分别配制总量为 1 kg 的混合粉末。将混合粉末倒入 2.4 L 球磨罐中,以硬质合金球为研磨体,球料质量比为 6:1;以无水乙醇为研磨介质,液固比为 250 mL/kg,并加入 20 g 的 PEG400 成型剂,球磨 50 h。球磨后的浆料经干燥过筛制粒,将制好的混合料在 200 MPa 压力下模压成形。再将压坯放入压力烧结炉以 5.5 MPa 压力烧结至 1 100, 1 200, 1 250, 1 300, 1 350, 1 410 ℃后炉冷,以便研究烧结过程中 WC 三维晶体形貌的演变。

表 1 样品化学成分

Table 1 Chemical composition of samples %

样本	$w_{ m WC}$	w_{Co}	$w_{ m VC}$
A	89.9	10	0.1
В	89.7	10	0.3
C	89.4	10	0.6
D	89.2	10	0.8
E	89.0	10	1.0
F	88.8	10	1.2

2.2 组织和性能表征

为分析 (V, W)C 立方相的团聚现象, 本文基于

热力学数据库 CSUTDCC^[19],采用 Thermo-Calc 软件 $^{[20]}$ 对不同 VC 含量 WC-10%Co-VC 合金烧结区域附近的相关系和 WC 在 (V, W)C 立方相中固溶度进行模拟计算。通过研磨、抛光和侵蚀等步骤制得合金试样,采用扫描电子显微镜(SUPRA55,ZEISS)观察试样形貌和组织结构,利用附带能谱(EDS)检测其表面元素浓度分布。采用 X 射线衍射仪(RAX-10 A-X,Hitachi)对硬质合金截面进行物相分析。用钴磁仪(6502 SETARAM,France)和矫顽磁力仪(60 SETARAM,France)测量硬质合金样条的饱和磁化强度(saturation magnetization) C_{om} 和矫顽磁力(coercive force) H_{co} 采用维氏硬度计(610HVS-30)

表征试样硬度,所用载荷为 294 N,加载时间为 15 s。通过压痕实验法并依据式(1)计算合金试样断裂韧性 $K_{\rm IC}$ 。

$$K_{\rm IC} = 0.15 \sqrt{HV_{30}/\Sigma l}$$
 (1)

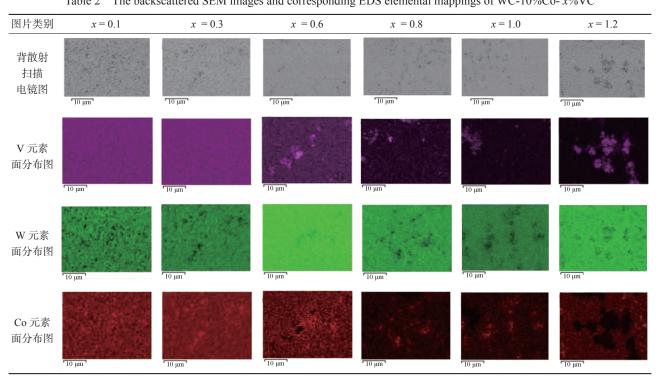
式中: HV_{30} 为维氏硬度; Σl 为裂纹总长度。

3 结果与分析

3.1 VC 含量对合金组织结构的影响

表 2 给出了经 1 410 ℃烧结处理后,WC-10%Co 硬质合金在不同 VC 添加量下的背散射电子图像及其 对应的元素分布图。

表 2 WC-10%Co- x%VC 合金背散射扫描电镜和元素分布图
Table 2 The backscattered SEM images and corresponding EDS elemental mappings of WC-10%Co- x%VC



结合 W、Co、V和C的原子序数大小和元素分布图可知,在表 1 第 1 行中,占据绝大部分面积的灰白色区域为 WC相。随其含量增加,WC晶粒度变小且更均匀,灰白色区域和W元素分布更加弥散均匀。在 VC添加质量分数为 0.1% 和 0.3% 样品中,V和Co元素显示出均匀分布特征,无明显团聚或分相现象。而当 VC添加质量分数超出 0.6% 时,V元素开始表现出团聚现象,且随 VC添加量增加 Co元素表现出一定程度富集,形成"钴池"结构。出现这一现象,是因 VC 在黏结相中的固溶度较低,小于黏结相含量的 2.9% 的物质的量分数 [21],超过此含量后 VC 将以(V, W)C 立方相形式析出。(V, W)C 相与 Co 相相对较差的润湿性,导致了团聚现象的发生 [22]。

图 1 为不同 VC 添加量 WC-10%Co 硬质合金烧结区域附近的相关系。图 1a 中间区域为 WC+Co 两相烧结区域,即不出现对合金性能不利的石墨相(graphite)和缺碳相(M₆C)的碳区间(阴影区域)。图 1 b~e 中阴影区域为(V, W)C共存相区。由图 1 可见,随着 VC 添加质量分数从 0 增至 1.0%,合金控碳质量分数由 5.41% 增至 5.54%。因 VC 在黏结相中固溶度较低 ^[21],当 VC 添加质量分数为 0.3% 时,冷却至固相温度后,合金中会析出 (V, W)C 相,见图 1b 阴影区域。由于 VC 过饱和析出量较少,且析出扩散是在扩散能力有限的固态黏结相中发生,电镜照片中不能观察到明显 (V, W)C 立方析出相。然而,当 VC 质量分数增至 0.6% 时,烧结冷却至黏结相固液两相

区,合金中便会析出 (V, W)C 相,见图 1c。由于 (V, W)C 形核能较高,黏结相中过饱和 V 在液相中扩散,并在已形核 (V, W)C 相上析出且迅速长大。表 2 的 x=0.3 背散射扫描电镜图中能观察到明显 (V, W)C 相团聚区域。随着 VC 含量继续增加, V 过饱和析出

量、析出温度都不断增加,因而合金中(V,W)C相团聚现象越来越明显。此外,(V,W)C相团聚还伴随着"钴池"现象。图 If 为计算的 W 在(V,W)C相中固溶度随温度变化曲线,由图可见 V 过饱和析出还会消耗WC相,从而导致"钴池"出现。

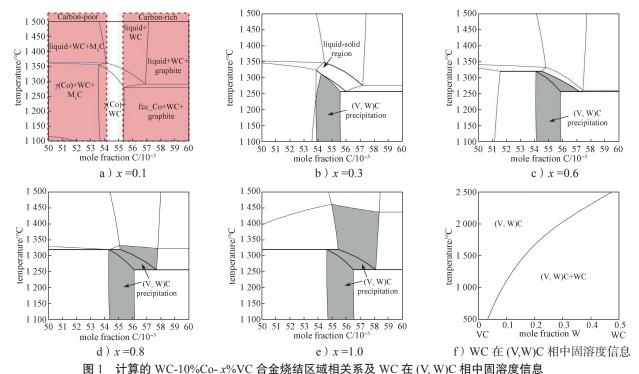


Fig. 1 Calculated phase relationship near the sintering region of WC-10%Co- x%VC and the solubillity of WC in (V, W)C phase

图 2 为经 1 410 ℃烧结后的不同 VC 添加量的 WC-10%Co 合金的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。

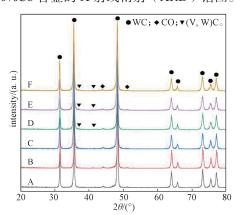


图 2 WC-10%Co- x%VC 合金 XRD 图谱 Fig. 2 XRD patterns of WC-10%Co- x%VC

由图 2 可知, 所有样品中都没形成石墨相或 η 相, 这可能是因虽然合金中 Co 的添加质量分数为 10%, 但由于 Co 相的散射能力明显弱于 WC 相, 所有样品主要呈现 WC 物相的衍射峰。当 VC 添加量质量分数仅 0.1%时, VC 能完全溶解于黏结相中, 导致样品A中未检测到 VC 物相的独立衍射峰, 这与热力学计算结果相符。随着 VC 添加质量分数增至 0.3% (样

品 B),尽管热力学计算出(V,W)C相会从合金中析出,但因其含量极低,未能探测到该物相衍射峰。虽然在 VC添加质量分数为 0.6%的样品 C的扫描电镜中已观察到(V,W)C的少量团聚,但这些团聚体的尺寸或数量仍不足以在 XRD 图谱中产生明显衍射峰。只有当 VC添加质量分数达 0.8%以后,才能观察到较明显(V,W)C相的衍射峰。

图 3 所示为 WC-10%Co-0.1%VC 合金在 1 100~1 410 ℃范围内烧结后,合金中 WC 晶粒的三维形貌演变。如图 3b 所示,当烧结温度小于 1 200 ℃时,WC 晶粒保持着较低的生长速率,其几何形貌近似于初始粉末的类球状结构。如图 3c 所示,当烧结温度提高到 1 250 ℃时,液相开始生成,且液相明显加速了 WC 晶粒的溶解析出过程。随着烧结温度进一步升高,溶解再析出过程促使 WC 晶粒由球形的原始形貌逐渐向三棱柱转变,并且由于 VC 在底面 (0001)和 {10 10} 棱柱面富集,导致 WC 晶粒沿 [0001]方向堆积并基于底面 (0001)形成多层台阶状结构。

图 4 所示为 VC 的添加质量分数为 0.3%~1.0% 的 WC-10%Co 硬质合金, 经过 1 410 ℃烧结后的微观形貌图。

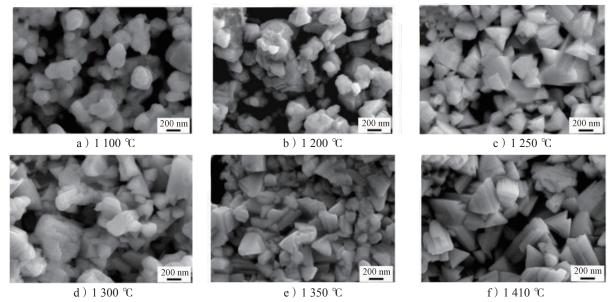


图 3 WC-10%Co-1.0%VC 合金烧结过程中 WC 晶粒的形貌演变

Fig. 3 Morphology evolution of WC-10Co-1.0VC during sintering process

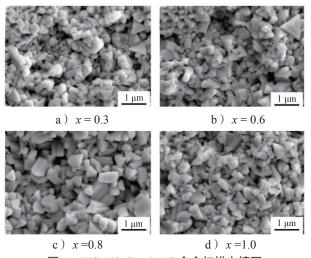


图 4 WC-10%Co-x%VC 合金扫描电镜图 Fig. 4 SEM images of WC-10%Co-x%VC

如图 4a 所示,当 VC 添加质量分数为 0.3% 时,WC(0001) 晶面存在少量台阶,WC 整体晶粒形貌呈台阶式三棱柱状,表现出明显的各向异性生长。VC的引入一方面减弱了 WC 相与 Co 相接触,改变了 Co 相分布状态,影响了 WC 溶解 - 析出过程,避免了 WC 晶粒异常生长;另一方面,V元素以(V,W)C在(0001)和(1010)WC/Co界面析出,导致各晶面存在较大能量差异。由于 WC(0001)晶面界面能最低,稳定性最好,生长受较大程度抑制,导致晶粒沿(0001)方向堆积产生大量晶面。此外,当 VC 添加质量分数提升至 0.8%或 1.0% 时,WC 晶粒形貌无显著变化,这说明 V元素在 WC 晶面上的偏析是控制 WC 晶粒生长的关键因素。一旦 VC 在 WC/Co 界面上的偏析浓度达饱和,即便进一步增加 VC 含量,其抑制 WC 晶粒生长的能力也不会继续增强。在此条件下,多

余 V 元素主要以 (V, W)C 相析出,且对 WC 晶粒进一步细化和形态控制无显著作用。

3.2 VC 含量对合金磁学和力学性能的影响

不同 VC 添加量对经 1 410 ℃烧结 WC-10%Co 合金的相对磁饱和及矫顽磁力影响结果见图 5。

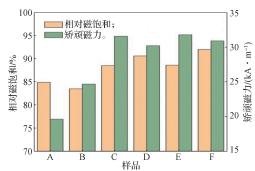


图 5 WC-10%Co- x%VC 合金的钴磁和矫顽磁力 Fig. 5 Coercivity of WC-10%Co-x%VC

图 5 所示结果表明,随 VC 添加质量分数从 0.1% 增至 0.6%,合金的相对磁饱和值为 83.5%~92.0%,这一结果进一步证实了合金中未形成石墨相或 η 缺碳相。当 VC 添加质量分数为 0.1% 时,合金的矫顽磁力为 19.63 kA/m;随着 VC 添加质量分数增至 0.3%,矫顽磁力提高至 24.68 kA/m;而当 VC 添加质量分数增至 0.6% 时,矫顽磁力达 31.57 kA/m。这一变化趋势明显表明,VC 添加质量分数为 0.1%~0.6% 范围内,其对 WC 晶粒生长的抑制作用显著,随着 VC 含量增加,晶粒细化效果显著增强。而当 VC 添加质量分数超过 0.6% 后,矫顽磁力变化不再明显,这表明额外增加的 VC 添加量并不进一步细化晶粒尺寸。在此 VC 含量下,合金中已开始析出 (V, W)C 相,这与前面测试分析获得的结果一致。

VC 添加量对经 1 410 ℃烧结处理的 WC-10%Co 硬质合金的维氏硬度和断裂韧性的影响见图 6。

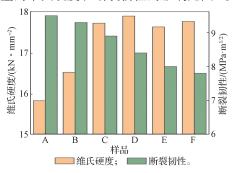


图 6 WC-10 %Co- x%VC 合金的维氏硬度和断裂韧性 Fig. 6 The Vickers hardness and fracture hardness of WC-10%Co- x%VC

由图 6 可知,随着 VC 添加量增加,合金的维氏硬度表现出一定的增长趋势。这是因 VC 的引入抑制了 WC 晶粒生长,晶粒变得细小,提高了合金材料硬度。而当 VC 添加质量分数超过 0.6% 后,维氏硬度提升幅度减缓,这与 V 元素在合金中的偏析浓度达到饱和有关,进一步添加 VC 并未导致更多 V 元素偏析于 WC/Co 界面,因此超过该添加阈值,VC 对于 WC 晶粒细化及硬度提升的贡献降低。此外,VC 添加过量引入的晶粒生长抑制效果也带来了一定副作用:合金致密度受到影响,合金内部孔隙率上升,这影响了材料抗断裂能力。这一现象在断裂韧性的测试结果中得到体现,随着 VC 添加量增加,合金断裂韧性逐渐下降。综上所述,当 VC 添加质量分数为 0.6%时,WC-10%Co 硬质合金综合性能最优,其维氏硬度和断裂韧性分别为 17.9 kN/mm² 和 8.9 MPa·m¹/²。

4 结论

本文依据合金相图原理,通过热力学理论计算结合实验,验证了 VC 晶粒生长抑制剂采用压力烧结工艺可制备出性能良好的 WC-Co 基合金材料,可为进一步开发高性能的超细硬质合金材料提供技术参考,本研究主要结论如下:

- 1)利用相图热力学计算,得到了不同 VC 添加量 WC-Co 超细硬质合金烧结区域附近相平衡信息("碳窗口")。计算结果表明,VC 的添加量对合金配碳的影响较小,控碳区间仅从 5.41%增加到5.54%;当 VC 添加质量分数超过 0.6% 时,(V,W)C 物相会与液相稳定共存,并且随着 VC 添加量增加,(V,W)C 高温稳定性不断增加。
- 2) VC 在黏结相中的固溶度较低,当 VC 的添加质量分数超过 0.6% 时,VC 的过饱和析出温度超过了黏结相固相温度,VC 在扩散能力强的液相介质

- 中与基体固溶并迅速析出 (V, W)C 团聚组织,并且该 团聚组织的尺寸随 VC 添加量的增加而增大。
- 3)低温烧结实验结果表明,当烧结温度小于1200℃时,WC晶粒的生长尚未发生,其形貌仍呈类球状,与原始WC粉末的形貌相似。随着烧结温度升高,液相的出现促进了WC晶粒的溶解再析出,导致晶粒生长和形貌发生变化。
- 4) VC 在底面 (0001) 和 {10 10} 棱柱面富集,导致 WC 晶粒沿 [0001] 方向堆积并基于底面 (0001) 形成多层台阶状结构。WC 台阶状三维形貌随着 VC 添加量的增加而变得更加显著。
- 5) WC-10%Co 硬质合金的维氏硬度随着 VC 含量增加而上升,但当 VC 添加质量分数超过 0.6% 后,增幅趋于平缓,断裂韧性呈现出下降趋势。当 VC 添加质量分数为 0.6% 时,WC-10%Co-0.6%VC 合金经过 1 410 ℃烧结后,表现出最佳综合性能,具高达17.9 kN/mm² 的维氏硬度和 8.9 MPam¹² 的断裂韧性,相对磁饱和和矫顽磁力分别为 88.5% 和 31.57 kA/m,为无石墨相或缺碳相存在的、细晶组织结构的、高硬度高韧性综合的高强硬质合金。

参考文献:

- [1] 李晨辉, 余立新, 熊惟皓. WC 的粒度对 WC-Co 硬质合金断裂韧性的影响 [J]. 硬质合金, 2001, 18(3): 138-141.
 - LI Chenhui, YU Lixin, XIONG Weihao. Effect of WC Particle Size on WC-Co Cemented Carbides Fracture Toughness[J]. Cemented Carbide, 2001, 18(3): 138–141.
- [2] KIM H C, SHON I J, MUNIR Z A. Rapid Sintering of Ultra-Fine WC-10wt% Co by High-Frequency Induction Heating[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(11): 2849-2854.
- [3] 徐 伟,陈玉柏,汤昌仁,等.高性能非均匀结构 硬质合金的制备及其形成机理研究 [J].中国钨业, 2021, 36(1): 48-54.
 - XU Wei, CHEN Yubo, TANG Changren, et al. Preparation and Formation Mechanism of High Performance Heterogeneous Structure Cemented Carbide[J]. China Tungsten Industry, 2021, 36(1): 48–54.
- [4] 徐 涛. 硬质合金高端产品及新材料发展趋势分析 [J]. 硬质合金, 2011, 28(6): 395-402. XU Tao. Development Trend Analysis of Advanced Products and New Materials of Cemented Carbide[J]. Cemented Carbide, 2011, 28(6): 395-402.
- [5] 侯克忠,杨慧敏,白佳声,等.超细晶 WC-Co 硬质合金的发展及其应用 [J].粉末冶金工业,2005,15(5):44-45. HOU Kezhong, YANG Huimin, BAI Jiasheng, et al. Development of Superfine Crystalline WC-Co Cemented

- Carbides and Their Applications on Hole Machining[J]. Power Metallurgy Industry, 2005, 15(5): 44–45.
- [6] YAMANAKA Y, TANIUCHI T, SHIRASE F, et al. High-Resolution Transmission Electron Microscopy Study of WC-Co Alloy Doped with Other Metal Carbides; VC, Cr₃C₂, and ZrC[J]. Materials Science Forum, 2007, 558/559: 993–996.
- [7] CHRISTENSEN M, WAHNSTRÖM G. Effects of Cobalt Intergranular Segregation on Interface Energetics in WC-Co[J]. Acta Materialia, 2004, 52(8): 2199–2207.
- [8] 龙宁华, 傅 上, 晏孔明, 等. VC/Cr₃C₂ 抑制剂对超细 WC-Co 硬质合金微观结构及铣削性能的影响 [J]. 硬质合金, 2020, 37(6): 423-430.
 LONG Ninghua, FU Shang, YAN Kongming, et al. Effect of VC/Cr₃C₂ Inhibitors on Microstructure and Milling Performance of Ultrafine-Grained WC-Co Cemented Carbide[J]. Cemented Carbide, 2020, 37(6): 423-430.
- [9] 金 鹏, 马 赛, 孟湘君, 等. 原料总碳含量对 WC-15%Co-1.1%Cr₃C₂硬质合金性能的影响[J]. 硬质合金, 2020, 37(4): 266-272.

 JIN Peng, MA Sai, MENG Xiangjun, et al. Effect of Total Carbon Content of Raw Material on Properties of WC-15%Co-1.1%Cr₃C₂ Cemented Carbide[J]. Cemented Carbide, 2020, 37(4): 266-272.
- [10] 马青龙,陈名海,刘 宁,等. Cr₃C₂ 添加量对 WC-12%Co超细硬质合金组织和性能的影响[J]. 硬质合金,2019, 36(1): 29-37.

 MA Qinglong, CHEN Minghai, LIU Ning, et al. Effect of Cr₃C₂ Content on Microstructure and Properties of Ultra-Fine WC-12%Co Cemented Carbides[J]. Cemented Carbide, 2019, 36(1): 29-37.
- [11] SHING T L, LUYCKX S, NORTHROP I T, et al. The Effect of Ruthenium Additions on the Hardness, Toughness and Grain Size of WC-Co[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2001, 19(1): 41-44.
- [12] PANG M H, NIE Y F, MA L J. Effect of Symmetrical Conical Micro-Grooved Texture on Tool-Chip Friction Property of WC-TiC/Co Cemented Carbide Tools[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 99(1): 737–746.
- [13] LEE K H, CHA S I, KIM B K, et al. Effect of WC/TiC Grain Size Ratio on Microstructure and Mechanical Properties of WC-TiC-Co Cemented Carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006, 24(1/2): 109-114.
- [14] 时凯华,昝秀颀,杨新宇,等. 含钌 WC-Co 硬质合金 研究现状及展望 [J]. 硬质合金,2018,35(5): 315-323. SHI Kaihua, ZAN Xiuqi, YANG Xinyu, et al. The Research Progress and Outlook of WC-Co-Ru Cemented Carbide[J]. Cemented Carbide, 2018, 35(5): 315-323.

- [15] 周红翠,于 涛,温光华,等.Ru添加对 WC-Co 硬质合金结构与性能的影响 [J]. 硬质合金,2021,38(4):229-235.

 ZHOU Hongcui, YU Tao, WEN Guanghua, et al. Effect of Ru Addition on Structure and Properties of WC-Co Cemented Carbide[J]. Cemented Carbide, 2021,38(4):229-235.
- [16] 朱 军,刘 颖,叶金文,等. Cr含量对 WC-Co 硬质合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 功能材料,2012,43(23):3204-3207.

 ZHU Jun, LIU Ying, YE Jinwen, et al. The Influence of Different Content of Cr on Microstructure and Properties of WC-Co Cemented Carbide[J]. Journal of Functional Materials, 2012,43(23):3204-3207.
- [17] 董凯林,时凯华,顾金宝,等.抑制剂在硬质合金中的应用及研究现状 [J]. 稀有金属与硬质合金,2019,47(4):76-82.

 DONG Kailin, SHI Kaihua, GU Jinbao, et al. Application and Research Status of Inhibitors in Cemented Carbides [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2019, 47(4):76-82.
- [18] 郝 权,何新波,曲选辉.放电等离子烧结制备超细 WC-Co 硬质合金 [J]. 北京科技大学学报,2008,30(6): 644-647.

 HAO Quan, HE Xinbo, QU Xuanhui. Preparation of Superfine WC-Co Cemented Carbides by Spark Plasma Sintering Process[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(6): 644-647.
- [19] PENG Y B, DU Y, ZHOU P, et al. CSUTDCC1: A Thermodynamic Database for Multicomponent Cemented Carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 42: 57–70.
- [20] SUNDMAN B, JANSSON B, ANDERSSON J O. The Thermo-Calc Databank System[J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 1985, 9(2): 153–190.
- [21] PENG Y B, BUCHEGGER C, LENGAUER W, et al. Solubilities of Grain-Growth Inhibitors in WC-Co-Based Cemented Carbides: Thermodynamic Calculations Compared to Experimental Data[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 61: 121–127.
- [22] 汪振华, 刘 奎, 黄 雷, 等. 放电等离子烧结 WC-6wt.%Co-VC 超细晶硬质合金力学性能和微观组织研究 [J]. 南京理工大学学报, 2020, 44(5): 524-530. WANG Zhenhua, LIU Kui, HUANG Lei, et al. Mechanical Properties and Microstructure of Spark Plasma Sintered WC-6wt.%Co-VC Ultrafine Grained Cemented Carbide[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2020, 44(5): 524-530.

(责任编辑:廖友媛)