

引用格式: 罗杨, 吴金波, 张子纯, 等. 配碳量对 WC-CoNiFeCrMo 硬质合金微观组织与力学性能的影响[J]. 材料工程, 2026, 54(9): 107-115.

LUO Yang, WU Jinbo, ZHANG Zichun, et al. Effects of carbon content on microstructure and mechanical properties of WC-CoNiFeCrMo cemented carbide[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(9): 107-115.

配碳量对 WC-CoNiFeCrMo 硬质合金微观组织与力学性能的影响

罗 杨¹, 吴金波², 张子纯², 刘惠仁¹, 张 伟^{2*}

(1 株洲金韦硬质合金有限公司, 湖南 株洲 412199;

2 中南大学 粉末冶金全国重点实验室, 长沙 410083)

摘要:传统硬质合金主要以 Co 为黏结剂, 近年来, 采用高熵合金替代 Co 的新型硬质合金在改善合金硬度、断裂韧性、抗高温氧化性能及耐腐蚀性能等方面展现出明显优势。在含 Cr、Mo 的高熵合金黏结剂硬质合金中, 强碳化物形成元素 Cr、Mo 会影响黏结相中的碳含量及合金中碳的存在形式, 从而对力学性能产生影响。本工作旨在研究配碳量对 WC-CoNiFeCrMo 硬质合金组织结构与晶粒生长的影响机理, 并探究其力学性能的变化规律。结果表明: 随着配碳量的增加, WC-CoNiFeCrMo 合金中 WC 晶粒变化较小, 矫顽磁力逐渐降低, 硬度小幅度下降; 合金的断裂韧度和抗弯强度呈先增加后下降趋势, 当合金总碳含量增加到 5.73% (质量分数) 时达到峰值, 断裂韧度为 18.52 MPa·m^{1/2}、抗弯强度为 2991 MPa; 随着配碳量继续增加, 合金中出现渗碳相, 断裂韧度与抗弯强度显著降低。

关键词:硬质合金; 高熵合金; 配碳量; WC-CoNiFeCrMo; 力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000578 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000578

中图分类号: TG135⁺.5; TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)09-0107-09

Effects of carbon content on microstructure and mechanical properties of WC-CoNiFeCrMo cemented carbide

LUO Yang¹, WU Jinbo², ZHANG Zichun², LIU Huiren¹, ZHANG Wei^{2*}

(1 Zhuzhou JWE Carbide Co., Ltd., Zhuzhou 412199, Hunan, China;

2 State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Traditional cemented carbides typically use Co as the binder. In recent years, novel cemented carbides employing high-entropy alloys as substitutes for Co have demonstrated significant advantages in improving hardness, fracture toughness, high-temperature oxidation resistance, and corrosion resistance. In cemented carbides with Cr- and Mo-containing high-entropy alloy binders, the strong carbide-forming elements Cr and Mo influence the carbon content in the binder phase and the existing form of carbon in the alloy, thereby affecting the mechanical properties. This work aims to investigate the influence mechanism of carbon addition on the microstructure and grain growth of WC-CoNiFeCrMo cemented carbides, and to explore the variation patterns of their mechanical properties. The results show that with increasing carbon addition, the WC grain size in the WC-CoNiFeCrMo alloy changes slightly, the coercive force gradually decreases, and the hardness decreases slightly. The fracture toughness and transverse rupture strength of the alloy first increase and then decrease, reaching peak values when the total carbon content of the alloy increases to 5.73% (mass fraction), with a fracture toughness of 18.52 MPa·m^{1/2} and a transverse rupture strength of 2991 MPa. With further increase in carbon addition, carburized phases appear in the alloy, and the fracture toughness and transverse rupture strength decrease significantly.

Key words: cemented carbide; high-entropy alloy; carbon addition; WC-CoNiFeCrMo; mechanical property

硬质合金是一类以WC为硬质相、金属为黏结相组成的复合材料,具有优良的耐磨性、抗压强度和弹性模量^[1-3],被广泛应用于切削工具、模具、矿山工具等领域。其中,Co是应用最为广泛的硬质合金黏结相,因其具有良好的韧性以及与WC之间优异的润湿性,WC-Co硬质合金通常表现出较优的综合力学性能^[4-6]。然而,由于Co黏结剂在高温下易软化且抗氧化性能较差^[7-9],WC-Co硬质合金的耐腐蚀性能 and 高温性能往往难以满足日益严苛的工业需求。因此,近年来,替代Co类的新型黏结剂研究备受国内外学者的广泛关注。

高熵合金(high-entropy alloy, HEA)是一类由5种及以上金属元素组成,且各元素原子分数在5%~35%的合金^[10-12],具有高强度、耐高温等特性。同时,WC-HEA也被证实具有超高硬度及优异的断裂韧性等优点^[13-14],展现出巨大的工程应用潜力。然而,由于高熵合金可搭配的元素种类较多,不同元素间的固溶度、电负性等物理化学特性差异,往往引起WC-HEA硬质合金中的黏结相结构发生转变^[15-16]、成分偏析^[17]以及物相间结合力变化^[18-19]等问题,从而导致不同组分的WC-HEA硬质合金表现出显著的组织与性能差异。因此,为制备高性能WC-HEA硬质合金,研究特定组分类型高熵合金黏结剂硬质合金的组织与性能特性及其优化方案,具有重要意义。

碳的调控一直是硬质合金生产与研究的重点环节,与合金的组织结构和各项性能密切相关。当碳含量过低时,合金中的C、W会与黏结相元素结合形成脱碳相^[20-21],脱碳相的出现会导致合金强度降低、脆性增加且易形成裂纹,从而缩短硬质合金的使用寿命;当碳含量过高时,硬质合金中会引起渗碳现象^[22-23],使合金中呈现三相共存组织,合金的致密度、强度、硬度等均显著降低。针对硬质合金碳含量的控制问题,科研工作者做了大量的研究工作。Zhang等^[24]采用烧结热等静压法制备了不同碳含量的WC-15Co-0.95Cr硬质合金,发现过量碳的引入促进了(Cr,W)C_x在WC晶界处析出,且随着碳含量增加,合金硬度不断降低,断裂韧度和抗弯强度(transverse rupture strength, TRS)则呈先上升后逐渐下降趋势。傅声华等^[20]研究了不同碳含量对WC-12%(质量分数,下同)Co硬质合金组织和性能的影响,结果表明,当碳含量为5.26%~5.42%时,合金处于WC+Co两相区,其综合力学性能较优,硬度为1777~1695 kg/mm²,抗弯强度为3357~3290 MPa。

含Cr、Mo的高熵合金黏结剂硬质合金具有独特的组织特征和优异的力学性能,因而获得广泛关注。

如Yadav等^[25]采用放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)制备了多种黏结剂含量的超细WC-CoFeNiCrMo,发现WC-10CoFeNiCrMo的硬度与断裂韧性显著优于传统WC-10Co硬质合金。Gao等^[26]采用熔渗工艺制备了多种HEA含量的铸造WC-FeCoNiCrMo,结果表明:FeCoNiCrMo的加入使铸造WC颗粒表面形成了“芯-壳”结构扩散层,减小了WC晶粒度并提高了合金硬度,且随着HEA含量继续增加,WC颗粒内应力增大,合金中缺陷增加,合金硬度逐渐降低。需要指出的是,由于Cr与Mo具有强亲碳特性,因此在含Cr、Mo的高熵合金黏结剂硬质合金中,Cr、Mo元素会在一定程度上与硬质合金中的C原子结合,影响黏结相中的碳含量,进而影响合金的组织与性能。

本研究以典型的硬质合金制品YG10为参照,并基于亲碳元素Cr、Mo对硬质合金组织中碳含量的影响,通过在WC-10CoNiFeCrMo硬质合金中掺入不同含量炭黑,考察了在碳含量高于WC的化学计量范围内,随着配碳量的增加,WC-CoNiFeCrMo硬质合金组织与结构的变化规律;同时结合硬度、断裂韧度和抗弯强度测试,探讨了不同配碳量对WC-CoNiFeCrMo硬质合金力学性能的影响规律及其作用机理,为高性能含Cr、Mo高熵合金黏结相硬质合金的制备与研究提供参考依据。

1 实验材料与方法

1.1 粉末准备与脱脂烧结

实验所用的WC粉末由崇义章源钨业股份有限公司提供,粒径为2.94 μm;Co粉(粒径1.16 μm)、Ni粉(粒径2.27 μm)及Fe粉(粒径2.50 μm)由格林美股份有限公司提供;Cr₃C₂粉(粒径0.95 μm)由株洲三立硬质合金新材料有限公司提供;Mo粉(粒径1.05 μm)由株洲红日硬质合金新材料有限公司提供。按照Co:Ni:Fe:Cr:Mo=4.5:4:0.5:0.5:0.5的黏结剂配比,将Co、Ni、Fe、Cr₃C₂及Mo粉与WC粉混合,制备WC-CoNiFeCrMo硬质合金复合粉体。在此基础上,添加不同含量的炭黑(表1)及2%石蜡。将配备好的粉末在滚筒球磨机中研磨35 h,球磨介质为酒精,氩气保护,球粉质量比为4:1,磨机转速为63 r/min。

湿磨料在电热鼓风干燥箱中于80℃干燥1 h后,经造粒、过筛压制成型压坯。将压坯在1450℃烧结1 h获得WC-CoNiFeCrMo硬质合金烧结坯。

1.2 材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Tescan Mira 4)表征

表 1 WC-CoNiFeCrMo 硬质合金制备方案

Table 1 Preparation scheme of WC-CoNiFeCrMo cemented carbides

Sample	Composition/g								Mass fraction of carbon in the alloy/%
	WC	Co	Ni	Fe	Cr ₃ C ₂	Mo	W	C	
A	89.7	4.5	4	0.5	0.5	0.5	0.3	0	5.52
B	90	4.5	4	0.5	0.5	0.5	0	0.054	5.59
C	90	4.5	4	0.5	0.5	0.5	0	0.198	5.73
D	90	4.5	4	0.5	0.5	0.5	0	0.270	5.81
E	90	4.5	4	0.5	0.5	0.5	0	0.432	5.97

烧结体的显微组织结构,并通过光学显微镜观察金相组织。采用 YSK-IV 型矫顽力仪和 ACoMT 型全自动钴磁测量仪分别测量试样的矫顽力(H_c)和磁饱和度。利用 D/MAX-2250 型 X 射线衍射仪对合金进行物相分析。依据 GB/T 3488.2—2018,采用截线法测定平均晶粒尺寸。根据 GB/T 3489—1983 统计合金中的渗碳相和孔隙度。将试样加工成 20 mm×6.5 mm×5.25 mm 的长条状样品,采用万能材料试验机进行三点弯曲性能测试。硬度测试采用 HRS-150 型洛氏硬度计,载荷为 588 N,保压时间为 5 s,取 5 次测试结果的平均值。采用 SHYCHVT-50Z 型维氏硬度计测试样品的维氏硬度与断裂韧度,通过测量压痕裂纹长度,按 Palmqvist 法计算断裂韧度,公式如下^[27-28]:

$$K_{IC} = A \sqrt{H} \cdot \sqrt{\frac{P}{\Sigma l}} \quad (1)$$

式中: K_{IC} 为断裂韧度,MPa·m^{1/2}; H 为硬度,N/mm²; P 为载荷,N; Σl 为裂纹总长度,mm; A 为拟合常数, $A = 0.0028$ 。测试压力为 294 N(HV₃₀),取 3 次测试结果的平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 不同配碳量对 WC-HEA 物相组成的影响

图 1 为 5 组 WC-CoNiFeCrMo 硬质合金样品的 XRD 谱图。由图可知,5 组样品均主要由 WC 相和黏结剂组成。在本研究的 XRD 谱图中未发现明显的脱碳相和渗碳相衍射峰;然而,结合图 2 可知,当配碳量 $\geq 5.81\%$ 时,合金中析出了大量的渗碳相。XRD 未能检测到渗碳衍射峰的主要原因包括:一方面,硬质合金中的碳通常以非晶态游离碳形式存在,难以在 XRD 中发现明显的碳衍射峰;另一方面,析出的渗碳相在硬质合金组织中占比相对较少,且大块富集的渗碳相在合金表面处理时发生一定程度的脱落,因此,在 X 射线照射下,渗碳相发出的衍射强度弱而难以发

现。此外,WC-Co 硬质合金中,黏结剂 Co 在室温下表现为 FCC 型和 HCP 型两种结构变体的混合物^[29],而本研究中黏结剂 CoNiFeCrMo 则呈现单一的 FCC 结构。同时也可看出,随着配碳量的增加,5 组样品的衍射峰强度及其角度与化学计量样品几乎一致,表明在本研究中配碳量的增加对 WC-CoNiFeCrMo 的相结构特征无明显影响。

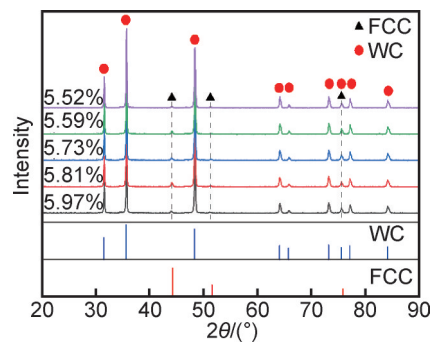


图 1 不同配碳量合金 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of alloys with varying carbon contents

表 2 为合金的物性特征,图 2 与图 3 则分别为合金的金相组织(未腐蚀)和 SEM 低倍微观组织。结合表 2、图 2 和图 3 可知,当合金碳含量 $\leq 5.73\%$ 时,组织中未产生明显孔隙和析出相。随着碳含量增加,合金组织中孔隙度与渗碳相逐渐增多。当碳含量为 5.81% 时,在合金金相照片(图 2(d))中可以清楚地看到许多黑色絮状的渗碳相,并形成如图 3(d)所示针状孔隙。当碳含量继续增加至 5.97% 时,合金组织中出现了 C08 渗碳相,与此同时,从金相组织中也可以看到,合金的孔隙数量和孔隙大小明显增加,并伴随着 B 类孔隙的出现。这主要是由于过量的配碳使黏结相熔化温度上升,黏度增加,流动性随之下降低,从而导致液相烧结过程中孔隙难以被充分填充。此外,从表 2 还可以看出,随着配碳量的增加,钴磁逐渐升高,表明在 WC-CoNiFeCrMo 硬质合金中,钴磁与黏结相中的碳含量仍具有一定程度的正向相关性。

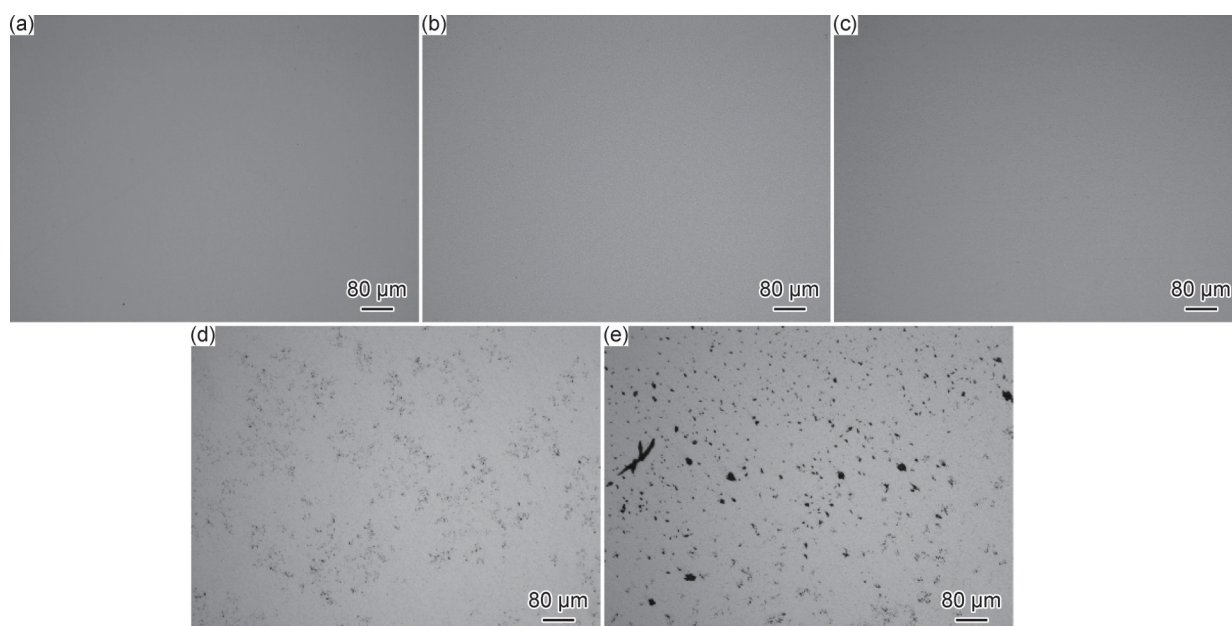


图2 不同配碳量合金的金相照片

(a)5.52%;(b)5.59%;(c)5.73%;(d)5.81%;(e)5.97%

Fig.2 Metallographic images of alloys with varying carbon contents

(a)5.52%;(b)5.59%;(c)5.73%;(d)5.81%;(e)5.97%

表2 合金的物性特征

Table 2 Physical properties of alloys

Sample	$w(C)/\%$	Porosity	Uncombined carbon	Magnetic saturation/ $\%$	$H_c/(kA \cdot m^{-1})$
A	5.52	A02/B00	C00/E00	3.99	9.7
B	5.59	A02/B00	C00/E00	4.40	9.6
C	5.73	A02/B00	C00/E00	4.97	9.3
D	5.81	A04/B00	C06/E00	5.80	9.1
E	5.97	A08/B02	C08/E00	5.90	8.2

2.2 不同配碳量对 WC-HEA 显微组织特征的影响

图4为合金的背散射扫描电镜照片。由图可见,不同配碳量的5组合金组织中,平均WC晶粒尺寸无明显差异,约为1.4~1.56 μm ,同时,WC晶粒均呈长方板状或多角棱柱形状,未观察到配碳量对WC晶粒形貌的显著影响。结合矫顽磁力可知,随着配碳量的升高,矫顽磁力逐渐减小。在WC-Co硬质合金中,普遍接受的微观组织参数与 H_c 之间的经验关系见式(2):

$$H_c = 1.44 + 0.04m_{Co} + \frac{12.47 - 0.37m_{Co}}{d_{wc}} \quad (2)$$

式中: H_c 为矫顽磁力; d_{wc} 为WC粒径; m_{Co} 为Co的质量分数。由式(2)可知,矫顽磁力与晶粒尺寸呈负相关,矫顽磁力的下降,表明随着配碳量的升高,WC晶粒在一定程度逐渐粗化。这与传统Co、Ni等金属黏结剂硬质合金的晶粒生长趋势一致,即随着碳含量的增加,液相烧结过程中具有较高的Ostwald熟化速率,因

此,当配碳量升高,合金中WC晶粒逐渐粗化。但本研究中WC晶粒的粗化幅度并不明显,其主要原因在于:以高熵合金为黏结相时,高熵合金具有显著的扩散迟滞效应^[25];同时,Cr、Mo两种强碳化物元素在液相烧结过程中^[30],会影响黏结相中的W、C含量,从而抑制WC的溶解-析出长大过程。两者共同作用,使得WC晶粒的粗化程度较小。

2.3 配碳量对 WC-HEA 力学性能的影响

2.3.1 硬度与断裂韧性

图5为合金断裂韧性随配碳量变化的曲线图。可以看出,硬质合金的断裂韧性随配碳量的增加呈先增大后减小趋势,当合金碳含量增加到5.73%时达到峰值,断裂韧性为18.52 $MPa \cdot m^{1/2}$,而硬度则随配碳量的增加不断减小,但硬度极差仅为83.53HV。一般而言,在黏结剂含量一致时,硬质合金的断裂韧性和硬度主要与WC晶粒尺寸有关,其次为黏结相强度。WC晶粒越细小、黏结剂强度越高,则硬度提高而断裂韧性下降^[31-34];反之,WC晶粒越粗大、黏结相强度越低,则硬度下降而断裂韧性增大。结合上述合金的显微组织分析可知,由于高熵黏结相的扩散迟滞效应,随配碳量增加,5组合金中WC晶粒尺寸无明显变化。因此,合金硬度和断裂韧性主要由黏结相强度所主导。

对于黏结相强度而言,在硬质合金中,除黏结相本身的强度外,液相烧结过程中溶解于黏结剂中的

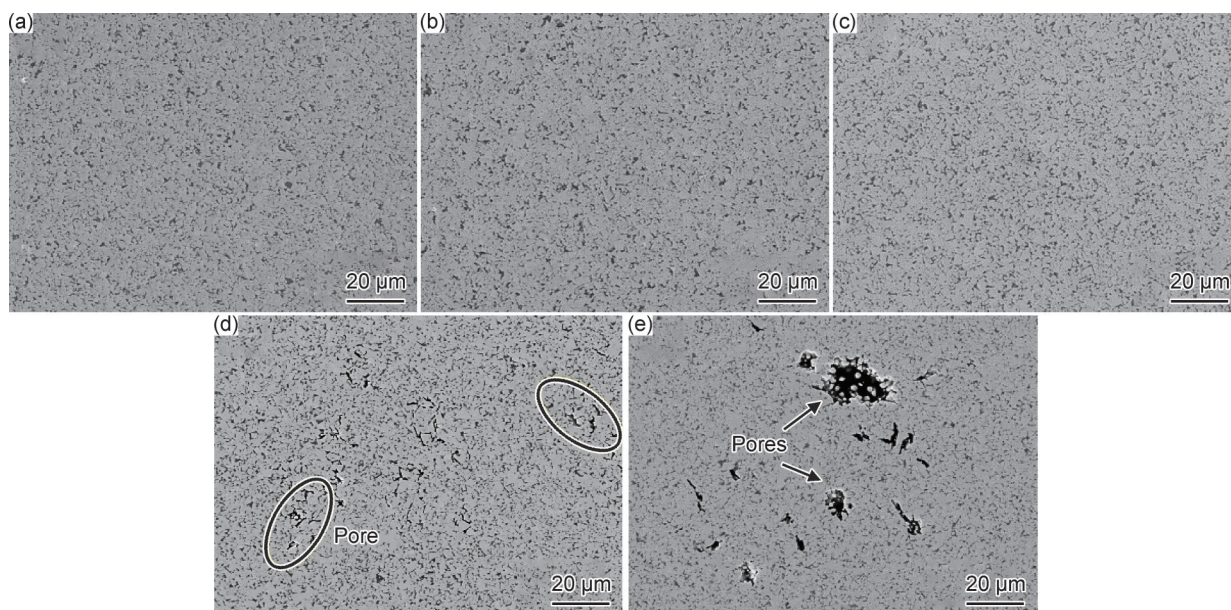


图3 不同配碳量合金的SEM低倍微观组织

(a)5.52%;(b)5.59%;(c)5.73%;(d)5.81%;(e)5.97%

Fig.3 SEM low-magnification microstructures of alloys with varying carbon contents

(a)5.52%;(b)5.59%;(c)5.73%;(d)5.81%;(e)5.97%

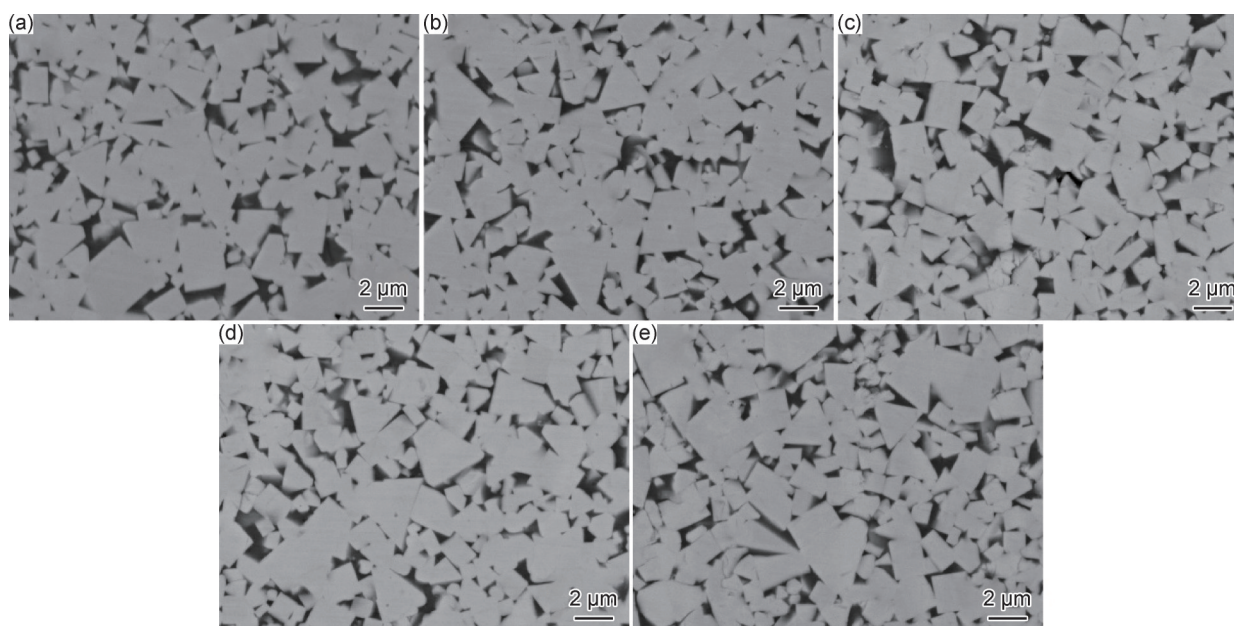


图4 不同配碳量合金的背散射扫描电镜照片

(a)5.52%;(b)5.59%;(c)5.73%;(d)5.81%;(e)5.97%

Fig.4 Backscattered electron (BSE) images of alloys with varying carbon contents

(a)5.52%;(b)5.59%;(c)5.73%;(d)5.81%;(e)5.97%

W、C 含量对其强度也具有重要影响。密度较高的 W 原子可与黏结相中的元素结合,引起显著的固溶强化效应和晶格畸变。在本研究中,随着合金配碳量的增加,黏结相中溶解的 C 含量随之升高,导致 W 的溶解度下降^[35-37]。因此,当黏结相中 C 占比提高而 W 含量降低时,黏结相的强度随之下降,从而导致合金硬度不断降低。同时,由于黏结相的“软化”,其硬度降低

而延性增强,黏结相吸收裂纹扩展能量的能力提高,从而使断裂韧度增大。然而,当合金碳含量 $\geq 5.81\%$ 时,合金组织中开始出现渗碳相,且其数量和尺寸随配碳量增加而增加。渗碳相在微观上以游离碳形式存在,低密度的游离碳相对于高密度合金相当于是一种孔隙^[20],因此渗碳相的出现导致合金断裂韧度逐渐下降。

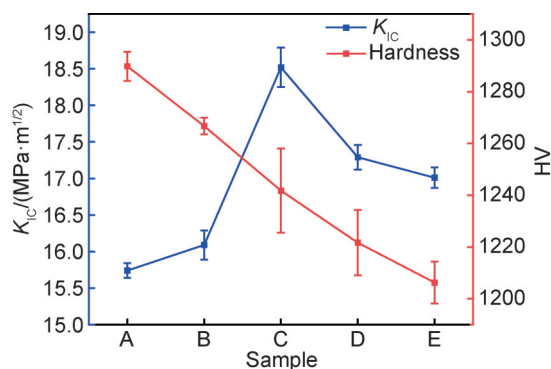


图5 不同配碳量合金的断裂韧度与硬度

Fig.5 Fracture toughness and hardness of alloys with varying carbon contents

2.3.2 抗弯强度

图6展示了5组WC-HEA合金样品的抗弯强度随配碳量变化的曲线图。由图可见,随着配碳量的提高,样品的抗弯强度先增加后减小,当合金碳含量为5.73%时达到最高2991 MPa。抗弯强度主要指合金在弯曲载荷下,抵抗塑性变形或断裂的能力。在硬质合金中,抗弯强度主要与WC晶粒尺寸和黏结相组成有关。本研究中,在高熵合金黏结相扩散迟滞效应的影响下,Wc晶粒尺寸无明显变化,因此,晶粒尺寸对

抗弯强度变化的影响较小;而随着配碳量的提升,黏结相中密度较小的C含量增加,高密度的W元素溶解度下降,因此,黏结相晶格畸变效应相对减弱,断裂韧度提高,即吸收裂纹扩展的能力提高。如图7所示,样品C、E更倾向于韧性断裂,样品C中发现了明显的显微韧窝,因此,合金抵抗变形与断裂的能力增强,抗弯强度逐渐提升。然而,当合金碳含量进一步增加至 $\geq 5.81\%$ (样品D)时,合金中出现明显的渗碳相,使得合金抵抗变形和吸收裂纹扩展的能力大幅下降,因此,抗弯强度显著降低。

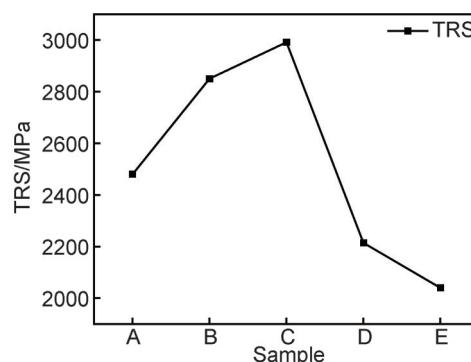


图6 不同配碳量合金的抗弯强度

Fig.6 TRS of alloys with varying carbon contents

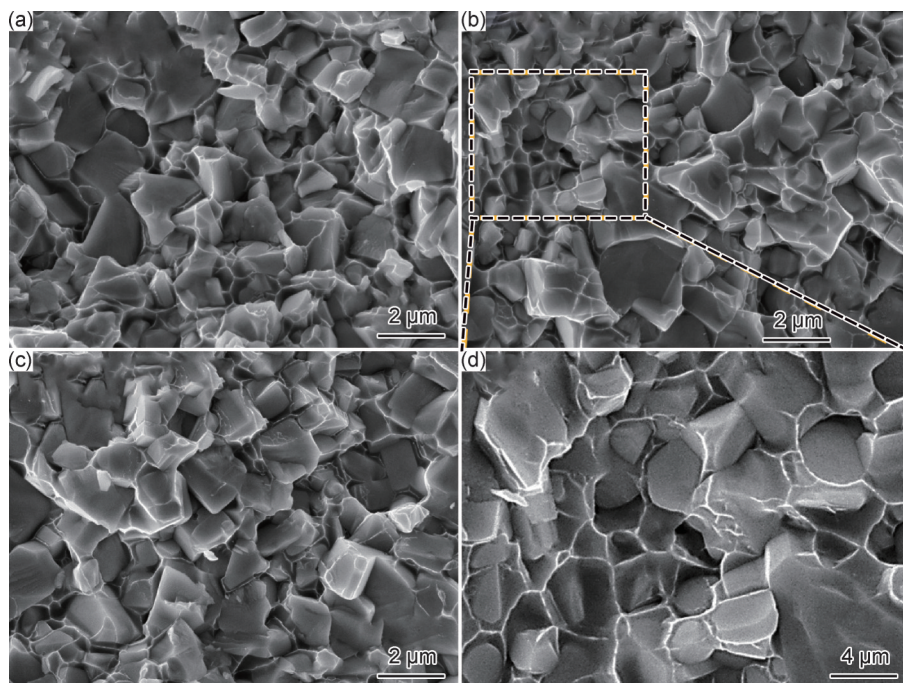


图7 抗弯强度测试断口形貌

(a)样品A;(b)样品C;(c)样品E;(d)样品C局部放大图

Fig.7 Fracture morphologies of TRS test

(a)sample A;(b)sample C;(c)sample E;(d)enlarged view of partial fracture of sample C

含Cr、Mo的高熵合金黏结剂硬质合金与传统硬质合金的组织及性能对比如表3^[15,26,38-40]所示。需要

指出的是,原材料的选择、成型工艺、烧结温度和气氛等因素均会对样品的测试性能产生影响。然而,由

表 3 可知,在 WC-CoNiFeCrMo 中添加适量配碳量所制备的硬质合金具有较优异的综合力学性能。在晶

粒度和黏结剂含量相近的条件下,其断裂韧度显著优于传统 WC-Co 和 WC-HEA 等硬质合金。

表 3 传统黏结剂和含 Cr、Mo 的高熵合金黏结剂硬质合金性能对比

Table 3 Comparison of properties of traditional binders and HEA binders containing Cr and Mo for cemented carbides

Mass fraction of materials composition/%	Mean grain size of WC/ μm	Hardness(HV ₃₀)	$K_{\text{IC}}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	TRS/MPa	Reference
WC-8Co	1.5	1660	12.7		[38]
WC-10Ni ₃ Al	1.5	1812	11.2		[38]
WC-10Co	1-2	1535	10.8	2800	[39]
WC-CoCrFeNi	1.1	1702	13.0	1373	[15]
WC-CoCrFeNiAl	1.4	1798	12.3	1260	[15]
WC-10CoCrFeNiMo	0.37	2143	10.5		[26]
WC-10NiFeCrWMo	3.52	1935	9.5		[40]
WC-10CoNiFeCrMo	1.4	1241.8	18.52	2991	This work

综上可知,随着 WC-CoNiFeCrMo 硬质合金中配碳量的提高,合金的组织性能随之变化。随着配碳量的增加,合金矫顽磁力减小,晶粒发生粗化;然而,在高熵合金扩散迟滞效应以及 Cr、Mo 元素对晶粒生长的抑制作用下,WC-CoNiFeCrMo 晶粒粗化幅度较小,因此硬度变化不明显。合金的抗弯强度和断裂韧度随配碳量增加先升后降,在达到峰值时表现出较优的综合力学性能,随后因渗碳相和孔洞的出现而逐渐下降。

3 结论

(1)碳含量为 5.52%~5.73% 的 WC-10CoNiFeCrMo 硬质合金由 WC、Co 两相组成;当合金碳含量 $\geq 5.81\%$ 时,合金中析出渗碳相,且析出程度随配碳量的增加而增加。然而,随着配碳量增加,合金平均晶粒尺寸无明显变化,这主要归因于高熵黏结相对 WC 晶粒生长的抑制作用。

(2)当合金中配碳量增加时,矫顽磁力随之减小,这表明晶粒呈现粗化趋势。同时进一步说明 CoNiFeCrMo 对 WC 晶粒生长具有抑制作用,但较高配碳量对 WC 晶粒生长的促进作用更为显著。

(3)随着配碳量的增加,合金硬度小幅度下降;断裂韧度与抗弯强度则随配碳量的增加而逐渐提高,但当合金中出现渗碳相时,二者均显著降低。与以其他金属或 HEA 为黏结相的硬质合金相比,本研究获得的 WC-CoNiFeCrMo 硬质合金具有优异的抗弯强度和断裂韧度。

参考文献

[1] García J, Ciprés V C, Blomqvist A, et al. Cemented carbide micro-

structures: a review [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 80: 40-68.

[2] 刘家颖,赵志伟,高子梅,等.超细/纳米 WC-Co 硬质合金的烧结方式和晶粒抑制剂研究进展[J].材料工程,2025,53(2):71-83.

Liu J Y, Zhao Z W, Gao Z M, et al. Research progress in sintering methods and grain inhibition of ultrafine/nano WC-Co cemented carbide [J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(2): 71-83.

[3] Pereira P, Rocha A M F, Bastos A C, et al. Development of WC-NiCrMo hardmetals [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 112: 106147.

[4] Straumal B B, Konyashin I, Ries B, et al. Pseudopartial wetting of WC/WC grain boundaries in cemented carbides [J]. Materials Letters, 2015, 147: 105-108.

[5] 吴彦红,吴同敬,李虎,等.高温高压制备 WC-3%Co 硬质合金及其物理力学性能表征[J].硬质合金,2024,41(3):213-219.

Wu Y H, Wu T J, Li H, et al. Preparation of WC-3%Co cemented carbide at high temperature and high pressure and characterization of its physical and mechanical properties [J]. Cemented Carbides, 2024, 41(3): 213-219.

[6] 龙坚战,杜勇,陆必志,等. Co-Ni-Al 复合黏结相硬质合金研究进展[J].航空材料学报,2018,38(5):47-58.

Long J Z, Du Y, Lu B Z, et al. Research progress in cemented carbide with Co-Ni-Al composite binder phase [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(5): 47-58.

[7] 望军. 铁镍代钴硬质合金的发展现状[J].山东化工,2017,46(22):34-36.

Wang J. Development of cemented carbide with iron and nickel-based binders as substitute for Co [J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(22): 34-36.

[8] Qian C, Liu Y, Cheng H C, et al. Microstructure and mechanical behavior of functionally graded cemented carbides with CoNiFeCr multi-principal-element alloy binder [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 110: 106023.

[9] Zhou P F, Xiao D H, Yuan T C. Comparison between ultrafine-grained WC-Co and WC-HEA-cemented carbides [J]. Powder Metallurgy, 2017, 60(1): 1-6.

[10] Liang F, Du J, Su G S, et al. Investigating the effect of Al, Mo or

- Mn addition to CoCrFeNi entropy alloys on the interface binding properties of WC/HEA cemented carbides [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 105891.
- [11] 刘芑志, 李明凤, 余瑞克, 等. 以高熵合金为黏结相的金属陶瓷研究进展[J]. *硬质合金*, 2024, 41(3): 252-265.
- Liu P Z, Li M F, Yu R K, et al. Research progress of cermet with high entropy alloy as binder phase[J]. *Cemented Carbide*, 2024, 41(3): 252-265.
- [12] Akrami S, Edalati P, Fuji M, et al. High-entropy ceramics: review of principles, production and applications [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2021, 146: 100644.
- [13] Zhao Z D, Wang K W, Hu Y J, et al. Microstructure and properties of coarse WC-10CoCrFeMnNi cemented carbide by mechanical alloying and hot pressing sintering [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 37: 107137.
- [14] Zhang C L, Luo X, Ma L F, et al. Study on microstructure and properties of WC particle-reinforced FeCoCrNi-matrix high entropy alloy composites [J]. *Materials*, 2023, 16(23): 7380.
- [15] Hui J Q, Qin J Y, Zhou Y N, et al. Effect of Al content in CoCrFeNiAl_x HEA on mechanical properties and high temperature oxidation resistance of WC-10%CoCrFeNiAl_x hard alloy [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2024, 122: 106712.
- [16] Chen R Z, Zheng S, Zhou R, et al. Development of cemented carbides with Co_xFeNiCrCu high-entropy alloyed binder prepared by spark plasma sintering [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 103: 105751.
- [17] Mueller-Grunz A, Alveen P, Rassbach S, et al. The manufacture and characterization of WC-(Al)CoCrCuFeNi cemented carbides with nominally high entropy alloy binders [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 84: 105032.
- [18] Straumal B, Konyashin I. WC-based cemented carbides with high entropy alloyed binders: a review [J]. *Metals*, 2023, 13(1): 171.
- [19] Luo W Y, Liu Y Z, Shen J J. Effects of binders on the microstructures and mechanical properties of ultrafine WC-10%Al_xCoCrCuFeNi composites by spark plasma sintering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 791: 540-549.
- [20] 傅声华, 肖森, 邓玲玲, 等. 配碳量对超细晶 WC-6Co 硬质合金组织性能的影响 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2025, 53(2): 109-115.
- Fu S H, Xiao S, Deng L L, et al. Effect of carbon addition on the microstructure and properties of ultrafine-grained WC-6Co cemented carbide [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2025, 53(2): 109-115.
- [21] Yuan Y G, Ding J J, Wang Y K, et al. Fabrication of functionally gradient ultrafine-grained WC-Co composites [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 423/424/425/426: 885-889.
- [22] Fries S, Burkamp K, Broeckmann C, et al. Influence of carbon content on fatigue strength of cemented carbides [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 105: 105823.
- [23] 王忆民, 李锐, 曹群. 碳含量对 WC-Ni-Co-Cr 硬质合金组织与性能的影响 [J]. *硬质合金*, 2014, 31(5): 265-270.
- Wang Y M, Li R, Cao Q. Effect of carbon content on microstructure and properties of WC-Ni-Co-Cr cemented carbide [J]. *Cemented Carbide*, 2014, 31(5): 265-270.
- [24] Zhang R, Yan W M, Jin P, et al. Effect of carbon content on the microstructure and properties of Cr-doped WC-15Co cemented carbide [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(41): 19327-19337.
- [25] Yadav S, Zhang Q F, Behera A, et al. Role of binder phase on the microstructure and mechanical properties of a mechanically alloyed and spark plasma sintered WC-FCC HEA composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 877: 160265.
- [26] Gao L H, Guo Z X, Chen C H, et al. Formation of core-rim structure and interface toughening mechanism in cast WC-FeCoNiCrMo (HEA) based composite materials [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 117: 106428.
- [27] Swab J J, Wright J C. Application of ASTM C1421 to WC-Co fracture toughness measurement [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 58: 8-13.
- [28] Schubert W D, Neumeister H, Kingler G, et al. Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1998, 16(2): 133-142.
- [29] 刘寿荣. WC-Co 硬质合金 γ 相相变 [J]. *稀有金属*, 2000, 24(2): 101-105.
- Liu S R. Binder phase transformation in WC-Co cemented carbides [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2000, 24(2): 101-105.
- [30] Farag S, Konyashin I, Ries B. The influence of grain growth inhibitors on the microstructure and properties of submicron, ultrafine and nano-structured hardmetals: a review [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 77: 12-30.
- [31] Shon I J, Jeong I K, Ko I Y, et al. Sintering behavior and mechanical properties of WC-10Co, WC-10Ni and WC-10Fe hard materials produced by high-frequency induction heated sintering [J]. *Ceramics International*, 2009, 35(1): 339-344.
- [32] Chang S H, Chen S L. Characterization and properties of sintered WC-Co and WC-Ni-Fe hard metal alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 585: 407-413.
- [33] Qian C, Li K, Guo X Y, et al. Effect of WC grain size on mechanical properties and microstructures of cemented carbide with medium entropy alloy Co-Ni-Fe binder [J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(4): 1146-1157.
- [34] 袁玉兰, 刘含莲, 黄传真, 等. Cr₃C₂ 含量对热压烧结 WC 基硬质合金材料微观组织和力学性能的影响 [J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2023, 28(1): 55-62.
- Yuan Y L, Liu H L, Huang C Z, et al. Effects of Cr₃C₂ content on microstructure and mechanical properties of hot-pressed sintered WC based cemented carbides [J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2023, 28(1): 55-62.
- [35] Wu J B, Ren D P, Xie B, et al. Effect of Cr₃C₂ addition on microstructure and mechanical properties of WC-CoNiFe cemented carbides [J]. *Metals*, 2024, 14(8): 895.
- [36] 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 Q L, Chen M H, Liu N, et al. Effect of Cr_3C_2 content on micro-structure and properties of ultra-fine WC-12%Co cemented carbides[J]. Cemented Carbide, 2019, 36(1): 29-37.
- [37] 付军, 宋晓艳, 魏崇斌, 等. 复合添加晶粒长大抑制剂对WC-Co复合粉烧结硬质合金的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(8): 1928-1934.
- Fu J, Song X Y, Wei C B, et al. Effect of combined addition of grain growth inhibitors on the cemented carbides prepared by WC-Co composite powder[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(8): 1928-1934.
- [38] Liang L, Liu X, Li X Q, et al. Wear mechanisms of WC-10Ni₃Al carbide tool in dry turning of Ti6Al4V[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 48: 272-285.
- [39] 余俊杰. Y_2O_3 添加方式对WC-10%Co硬质合金性能的影响[J]. 硬质合金, 2022, 39(4): 239-245.
- She J J. Effect of adding methods of Y_2O_3 on properties of WC-10%Co cemented carbides[J]. Cemented Carbide, 2022, 39(4): 239-245.
- [40] Nakonechnyi S O, Yurkova A I, Loboda P I. WC-based cemented carbide with NiFeCrWMo high-entropy alloy binder as an alternative to cobalt[J]. Vacuum, 2024, 222: 113052.
- 基金项目:**湖南省科技创新计划项目(2021RC4070)
- 收稿日期:**2024-08-13; **录用日期:**2024-09-24
- 通讯作者:**张伟(1979—), 男, 研究员, 博士, 主要从事金刚石超硬材料和粉末冶金高熵合金领域表面工程与增材制造技术的应用基础研究, 联系地址: 湖南省长沙市岳麓区中南大学校本部粉末冶金全国重点实验室(410083), E-mail: waycsu@csu.edu.cn
- (本文责编: 寇凤梅)