

WC-Ni-Fe-Mo 硬质合金的微观结构与性能

张帆^{1,2}, 张金祥^{1,2}, 文小强^{1,2}, 肖颖奕¹, 普建¹

(1. 赣州有色冶金研究所, 江西 赣州 341000)

(2. 江西省钨与稀土功能合金材料工程实验室, 江西 赣州 341000)

摘要: 采用低压烧结的方式制备了性能良好的 WC-Ni-Fe-Mo 硬质合金, 研究分析了不同 Mo 添加量对 WC-Ni-Fe 硬质合金组织性能的影响。结果表明: 不同 Mo 添加量对 WC-Ni-Fe 硬质合金的微观结构与性能有着显著影响。添加微量的 Mo 可以抑制 WC-Ni-Fe 硬质合金中 WC 晶粒的溶解再析出长大, 一定程度上可以细化 WC 晶粒。随着 Mo 在 WC-Ni-Fe 合金中的含量的增加, 合金孔隙率逐渐下降。密度先下降后升高, 而抗弯强度的变化趋势则相反。当 Mo 添加量较少时, 合金的硬度较为稳定, 抗弯强度明显提升, 而断裂韧性逐渐降低; 当 Mo 添加量较大时, 合金的硬度、抗弯强度降低, 而断裂韧性上升。当 Mo 的添加量为 0.5% (质量分数) 时, 合金具有最佳的力学性能, 可与同比例 Co 含量的 WC-Co 硬质合金相媲美, 其维氏硬度 HV 为 14 600 MPa、抗弯强度为 4245 MPa、断裂韧性为 17.01 MPa·m^{1/2}。

关键词: WC-Ni-Fe; 钼添加量; 硬质合金; 低压烧结; 力学性能

中图分类号: TG135+.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3950-07

硬质合金是由 WC、TiC、TaC 等难熔金属碳化物为基体, 以 Co、Ni 等润湿性较好的粘结金属为粘结相, 采用粉末冶金法制备而成。难熔金属碳化物为硬质合金提供高强度和耐磨性, 塑性较好的粘结金属则赋予硬质合金耐冲击的韧性。因此, 硬质合金结合了难熔金属碳化物的高强度和粘结金属的延展性好等优点, 在航空航天、精密制造、勘探采掘等诸多应用领域发挥了极其关键的作用, 是一种不可替代的重要工具材料^[1,2]。

由于金属钴对 WC 具有良好的润湿性和粘结性, 使得传统 WC-Co 硬质合金具有一系列优越的力学性能, 包括高的强度、硬度和耐磨性等, 是目前产量最大、用途最为广泛的一类硬质合金, 在诸多应用领域有着突出的地位^[3]。然而, 钴金属是稀缺战略资源, 不仅在硬质合金领域需求较多, 在新能源电池领域也有着很大的用量, 使其价格波动大且易受限制。此外, WC-Co 硬质合金的耐腐蚀性能和抗氧化性能较差, 不能满足某些化工特殊领域的应用^[4]。Co 粉尘对环境和人体健康也会产生不利影响, 未来 Co 基粘结相的使用很有可能会受到限制, 新型无毒无污染的代钴粘结相亟待开发^[5]。

目前, 各国都在积极开展代钴硬质合金的研究, 与 Co 同族的 Fe、Ni 及金属间化合物被认为是理想的

粘结相替代选择^[6-9]。然而, 仅选用成本低廉、资源丰富的 Fe 作为粘结相时, WC-Fe 两相区较为狭窄且难以控制, 并且 Fe 对 WC 的润湿性较差, 难以获得较好的合金性能^[10]。添加 Ni 可以拓宽并改变合金的两相区位置, 提高合金的耐腐蚀性能^[11]。在之前的研究工作中发现还可以通过添加其他元素进一步强化合金性能^[12,13]。Chang 等人^[14]制备了 WC-7.5Fe-7.5Ni 硬质合金, 在 1400 °C 真空烧结的抗弯强度可达 2524.5 MPa, 略高于传统的 WC-15Co 硬质合金。Correa 等人^[15]发现 Si 的添加实现了粘结相的固溶强化作用, 使合金具有较高的强度, 从而获得抗弯强度和硬度都优于 WC-Co 硬质合金的力学性能。Zhao^[16]等研究并制备了 WC-5Fe-5Ni-xMo 硬质合金, 在添加 0.25% Mo (质量分数), 烧结温度为 1300 °C 时, 合金的综合性能最好, 抗弯强度为 1950 MPa。虽然现阶段已有一些代钴粘结相的研究, 但只有少数实现了商业化生产。目前, 制备高性能低成本的硬质合金仍是科研人员研发的一大热点。

为制备高性能低成本的 WC-Ni-Fe-Mo 硬质合金, 本研究结合企业生产实际, 采用低压烧结的方式, 以细晶粒 WC 粉为原料, 用 Fe、Ni、Mo 全部替代 Co 作为粘结相, 添加适量的晶粒长大抑制剂 VC, 制备了 WC-Ni-Fe-Mo 硬质合金。通过对合金的微观结构和

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 江钨控股集团科技计划项目(JW-18A-03); 赣州市星火计划

作者简介: 张帆, 男, 1990 年生, 博士生, 赣州有色冶金研究所, 江西 赣州 341000, 电话: 0797-8106038, E-mail: zf_419@163.com

性能进行研究, 探讨分析了不同 Mo 添加量对 WC-Ni-Fe 硬质合金性能的影响, 旨在为新型代钴硬质合金的研发与优化提供参考。

1 实验

实验主要原料为 WC 粉、Ni 粉、Fe 粉, 其中 WC 粉为厦门金鹭特种合金有限公司生产, Ni 粉和 Fe 粉为金川股份有限公司生产的羰基镍粉和羰基铁粉。

图 1 分别为 3 种粉末的扫描电镜照片, 图 1a 为呈细小块状的 WC 粉, 图 1b 为 Ni 粉呈片层状分布, 图 1c 为 Fe 粉呈球形。可见, 图中 WC 粉、Ni 粉微观形态良好^[3], 而 Fe 粉虽为球形, 但存在一定的粒度尺寸差距。球形的 Fe 粉更有利于球磨混合, 其粒度尺寸差距对本研究中样品制备的影响较小。本研究中制备 WC-Ni-Fe-Mo 硬质合金所使用的原料粉末包括 WC 粉、Ni 粉、Fe 粉、Mo 粉和抑制剂 VC 粉, 各原料粉末

的性能参数如表 1 所示。由表 1 中数据可知, 实验所用原料粒度相近, 各粉末纯度、氧含量均在正常范围内。

实验中制备了 4 个不同 Mo 含量的 WC-Ni-Fe-Mo 硬质合金, Ni-Fe 粘结相总量为 15.0%(质量分数), 其中镍铁比为 3:1, Mo 粉添加量分别为 0%~1%(质量分数), 相应的合金成分设计见表 2。为了避免合金在烧结时出现脱碳相等缺陷, 在添加不同比例的 Mo 粉时, 相应增补了适量的碳黑以控制合金两相区。

WC-Ni-Fe-Mo 硬质合金具体制备工艺过程为: 通过高能行星球磨制备硬质合金混合料, 以无水乙醇为球磨介质, 成形剂添加量为 2%(质量分数)的 PEG, 抑制剂添加量为 0.5% (质量分数)的 VC, 采用 Φ 6.0 mm 的 YG 8 硬质合金球作为研磨球, 球料质量比为 5:1, 在硬质合金球磨罐中氩气气氛保护下, 以 $270 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的球磨速度混合球磨 72 h。球磨完成后, 将混合料放置于真空干燥箱中干燥, 干燥温度 60°C , 干燥

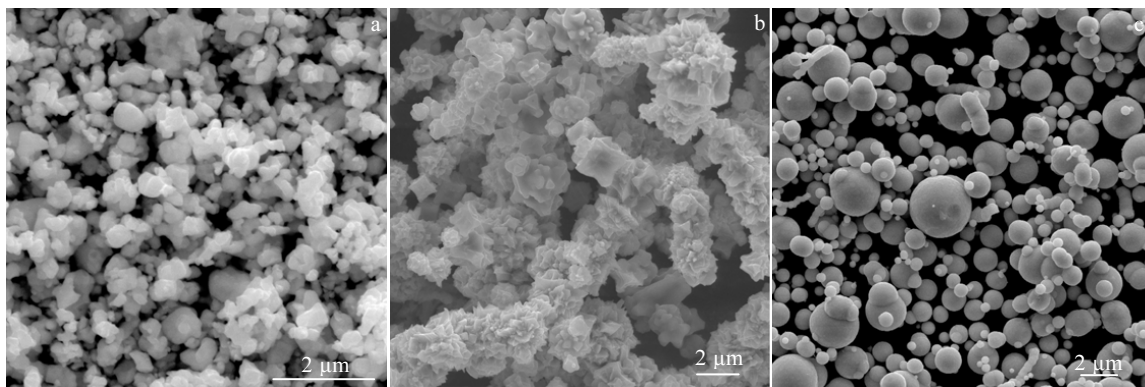


图 1 主要原料粉末 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of main raw material powders: (a) WC powders, (b) Ni powders, and (c) Fe powders

表 1 原料粉末性能参数

Table 1 Characteristics of raw powders					
Powder	WC	Ni	Fe	Mo	VC
Purity, $\omega/\%$	≥ 99.9	≥ 99.9	≥ 98.5	≥ 99.9	≥ 99.5
Oxygen, $\omega/\%$	0.15	0.30	0.50	0.25	0.79
Carbon, $\omega/\%$	6.13	0.35	0.80	0.01	17.72
Fsss/ μm	0.55	1.00	1.00~6.00	3.00	1.15

表 2 合金成分设计

Table 2 Nominal composition of cemented carbides ($\omega/\%$)					
Alloy	WC	Ni	Fe	Mo	VC
a	Bal.	11.25	3.75	0	0.5
b	Bal.	11.25	3.75	0.25	0.5
c	Bal.	11.25	3.75	0.5	0.5
d	Bal.	11.25	3.75	1.0	0.5

时间 180 min。将干燥好的混合料用 30 目(约 0.59 mm)筛网进行擦筛造粒, 采用 150 MPa 的压力将混合料模压成形, 经低压脱脂烧结(烧结温度 1400°C , 烧结时间 60 min, 压力 5 MPa)制备成合格的硬质合金试样。

合金的组织形貌采用 TM 3030 型扫描电子显微镜观测; 采用 MIRA3 LMH 型场发射扫描电子显微镜观察合金高倍率微观组织结构; 采用 X' Pert powder 型 X 射线衍射仪测定合金中相组成。

将样品打磨成尺寸为 $20 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm} \times 5.25 \text{ mm}$ 的 b 试样, 采用阿基米德排水法 (ISO 18754) 测定合金试样的密度; 采用三点弯曲法测试样品的抗弯强度, 使用 WDW-100 万能试验机进行测试, 跨距为 14.5 mm; 采用 HVS-50 维氏显微硬度仪测试样品硬度, 并测量断裂韧性 (加载实验力 294 N, 5 s), 由式(1)计算得出^[17]:

$$K_{IC} = 0.15 \sqrt{\frac{HV_{30}}{\sum_{i=1}^4 li}} \quad (1)$$

式中, HV_{30} 为显微硬度; $\sum_{i=1}^4 li$ 为裂纹总长。

2 结果与讨论

2.1 微观组织结构

图 2 分别为不同 Mo 含量的 WC-Ni-Fe-Mo 硬质合金的 XRD 图谱。由图 2 可知, 所制备的 4 个不同 Mo 含量的 WC-Ni-Fe-Mo 硬质合金均由 WC 相和 (Fe, Ni) 粘结相两相组织构成。图 2 中随着 Mo 含量的增加, WC 的衍射峰没有明显变化, 而从 a 合金到 d 合金中的 (Fe, Ni) 粘结相的衍射峰则出现了轻微偏移。这是由于 Mo 的原子半径大于 Fe、Ni 的原子半径, 在液相烧结过程中部分 Mo 原子固溶到 (Fe, Ni) 粘结相中会造成点阵畸变, 扩大了晶面间距, 使其衍射峰向低角度方向发生轻微偏移^[4,7]。此外, 由图 2 可知, 4 个合金均没有石墨相和脱碳相等缺陷相的出现。

图 3 所示对应为 4 个不同 Mo 含量合金的 SEM 照片。可见, 合金组织结构由两相构成, 这与图 2 中 XRD 图谱所反映的结果相一致。图中灰色细小颗粒为碳化钨晶粒, 而黑色团聚区域则是 (Fe, Ni) 粘结相。从图 3 中可见, 4 个合金中均有不同程度 (Fe, Ni) 粘结相团聚现象, 也就是“铁镍池”。这是因为铁粉、镍粉具有良好的塑性和韧性, 在高压球磨时被硬质合金球挤压而发生塑性变形, 致使铁镍粉末出现团聚。根据 Fe-Ni 二元相图可知, Fe、Ni 之间有着极大的固溶度, 在液相烧结中会形成稳定的固溶体而留存在合金组织

中。由图 3 可知, 合金中 Mo 的添加对合金 WC 晶粒的组织形态影响较小, 但随着合金中 Mo 含量的增加, 从图 3a~3d 合金中 (Fe, Ni) 粘结相团聚程度 (即黑色的铁镍池数量) 有逐渐减少的趋势。在图 3d 中合金中仅出现了较少的 (Fe, Ni) 粘结相团聚, 这是由于添加 Mo 会形成 Mo_2C 化合物, 能够优化粘结相, 从而改善合金中 (Fe, Ni) 粘结相的分布, 促使合金中 (Fe, Ni) 相较为均匀的分布^[8,18]。

图 4 分别为 4 个不同 Mo 含量合金相应的 SEM 背散射照片, 其组织结构与 SEM 照片所反映的相一致。如图 4 所示, 图 4a、4b、4c 中的 3 个合金均具有较细的晶粒尺寸, 而在图 4d 中 Mo 添加量为 1.0% 的合金中则出现了一定程度的晶粒长大。这是由于在液相烧结过程中, Mo 元素与合金中的游离碳会在 900 °C 以下首先形成 Mo_2C 化合物^[19]。随着烧结温度的升高,

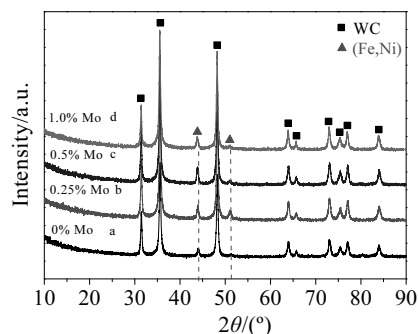


图 2 不同 Mo 含量的 WC-Ni-Fe-Mo 合金的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of WC-Ni-Fe-Mo with different Mo contents

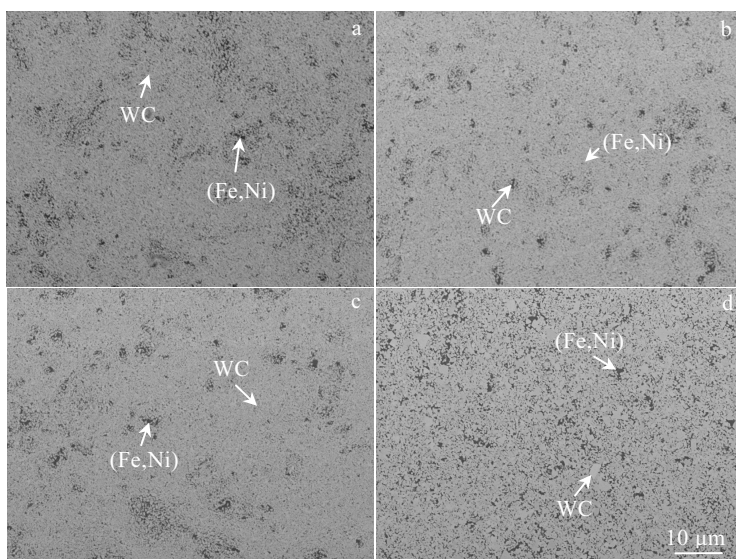


图 3 不同 Mo 含量的 WC-Ni-Fe-Mo 合金 SEM 照片

Fig.3 SEM images of WC-Ni-Fe-Mo alloy with different Mo contents: (a) 0%, (b) 0.25%, (c) 0.5%, and (d) 1.0%

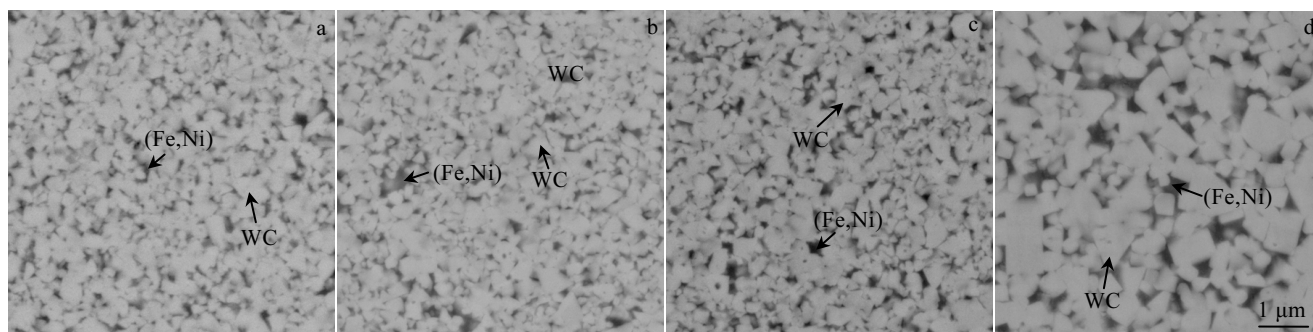


图 4 不同 Mo 含量的 WC-Ni-Fe-Mo 合金 SEM 背散射电子照片

Fig.4 BSE images of WC-Ni-Fe-Mo with different Mo contents: (a) 0%, (b) 0.25%, (c) 0.5%, and (d) 1.0%

Mo_2C 化合物则会形成在铁镍粘结相中, 导致在液相烧结时铁、镍粘结相中碳含量增大^[20]。根据 WC 晶粒长大的溶解-析出机理, 合金中碳含量越高, WC 溶解-析出的效果越显著, WC 晶粒越容易长大^[21]。因此, 随着合金中 Mo 的添加量增大, 在烧结初期时合金会形成更多的 Mo_2C 化合物, 并在后续的液相烧结阶段中大量的 Mo_2C 化合物生成到 (Fe, Ni) 粘结相中。此外, 当增大合金中 Mo 添加量时, 所增补的游离碳也会促使 d 合金中出现部分晶粒的长大现象, 而导致 d 合金具有相对较大的平均晶粒尺寸。

表 3 为 4 个不同 Mo 含量合金的微观组织分析结果。合金中的总碳是根据各个粉末原料的氧含量与碳含量综合计算得出。由于不同合金中 Mo 的添加量增大, 也相应增加了补碳量, 导致各个合金中的总碳量由 a 合金的 6.13% 轻微增加到 d 合金中的 6.16%。4 个合金的 WC 晶粒尺寸与图 3 的 BSE 照片所反映的趋势相一致。随着 Mo 含量的增加, 合金中的 WC 平均晶粒尺寸由 a 合金的 $0.46\ \mu\text{m}$ 减小到 c 合金的 $0.40\ \mu\text{m}$, 而后增大到 d 合金的 $0.54\ \mu\text{m}$ 。正如前文所述, 随着合金中 Mo 含量增加, 在液相 (Fe, Ni) 固溶体中形成大量的 Mo_2C 化合物, 有效的抑制了 WC 溶解-析出过程, 实现了细化晶粒的效果。当液相 (Fe, Ni) 固溶体中 Mo_2C 化合物含量达到一定程度时, 抑制效果则不再明显, 此时合金中较高的碳含量则弱化了 Mo_2C 抑

制效果, 导致 d 合金中出现部分晶粒长大, 从而引起了平均晶粒度的增大。

从表 3 中可知, 在 Mo 添加量较少的 a、b 合金中均出现了一些 B 类空隙, 这一方面是由于 Fe 对 WC 的润湿性较差, 降低了液相烧结时 (Fe, Ni) 粘结相的液相流动性; 另一方面, 由于 (Fe, Ni) 粘结相黏滞阻力较大, 一些 CO 未能及时从铁镍固溶液相中逸出而留存下来形成孔洞。随着合金中 Mo 含量的增加, c、d 合金中组织结构变得更为致密, 在一定程度上说明 Mo 的添加能够提升 WC-Ni-Fe 合金的致密度。在 4 个合金中均未发现过量的石墨相与脱碳相, 但均有不同程度的铁镍池出现, 这也与之前微观组织的分析结果相一致。

2.2 物理力学性能

图 5 和表 4 分别反映了 4 个合金中不同 Mo 含量与合金密度和孔隙率的关系。可见, 随着合金中 Mo 含量的增加, 合金的密度由 a 合金的 $13.83\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 轻微下降至 c 合金的 $13.80\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 而 d 合金的密度则出现大幅上升至 $13.89\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 这已超出了其理论密度值。相对应 a、b、c 这 3 个合金的孔隙率则随着 Mo 含量的增加由 0.09% 下降至 0.06%, 而 d 合金则因其密度较大偏离理论值, 所以并未在孔隙度关系曲线中标出。由表 3 可知, 4 个合金中仍然存在不成程度的孔洞, 而 4 个合金却均表现出普遍较高的密度和较低的孔隙度。

表 3 WC-Ni-Fe-Mo 合金的微观组织分析

Table 3 Microstructure analysis of WC-Ni-Fe-Mo cemented carbides

Alloy	Total carbon content of WC, $\omega/\%$	WC grain size/ μm	Porosity	Non-combined carbon	Remark
a	6.13	0.46	A02B02	C00	Fe-Ni pool
b	6.14	0.42	A02B02	C00	Fe-Ni pool
c	6.15	0.40	A02B00	C00	Fe-Ni pool
d	6.16	0.54	A02B00	C00	Fe-Ni pool

分析认为这是由于合金在液相烧结过程中,出现了 WC 晶粒长大并伴随着熔点较低的 (Fe, Ni) 固溶体的挥发,致使合金中铁镍粘结相总量的减少,从而引起了合金密度的增加^[21],这也一定程度上说明了 Mo 的添加有助于改善 (Fe, Ni) 粘结相的润湿性,提升合金的烧结致密度。

图 6 为合金中不同 Mo 含量的硬度和抗弯强度关系。如图 6 红色曲线所示,当 Mo 添加量为 0%~0.5% 时, a、b、c 合金的硬度(HV)值较为稳定,均在 14 500 MPa 附近小幅波动,这是因为 3 个合金中的成分及晶粒尺寸较为接近所导致的。根据 Hall-Petch 公式,合金的硬度与晶粒尺寸呈反比例关系,晶粒尺寸越大,合金硬度越小。而相应 Mo 添加量为 1.0% 时, d 合金因其平均晶粒尺寸相对较大,导致其硬度出现了较大下降为 11 900 MPa。

抗弯强度是硬质合金综合力学性能的重要代表,是合金中晶粒尺寸、致密度、粘结相强度等性能的综合体现。如图 6 中蓝色曲线所示,随着合金中 Mo 含量的增加,抗弯强度从 a 合金的 3238 MPa,逐渐上升至 c 合金的最大值 4245 MPa,随后降低至 d 合金中的 3453 MPa。由于合金的抗弯强度受其平均自由程影响,主要包括 WC 晶粒尺寸、粘结相含量、强度及其分布等参数^[22]。而本研究中所制备的 4 个合金,铁镍粘结相总量相

同。因此, WC 晶粒尺寸的变化是合金中抗弯强度的主要影响因素。结合之前表 3 中的合金组织分析可知, 4 个不同 Mo 含量合金的抗弯强度与 WC 晶粒度呈反比关系。当合金中平均晶粒尺寸较小时,合金中晶界数量增加,能有效的阻止滑移,从而提高合金的抗弯强度。同时, Mo 的添加能优化合金中 (Fe, Ni) 相的团聚现象,并实现对粘结相固溶强化作用。此外,随着合金气孔率下降,致密度提升有益于增强合金的抗弯强度^[23]。当 d 合金中 Mo 含量进一步增加时,由于其平均晶粒度较大,导致其抗弯强度降低,但 d 合金仍具有较高的致密度和粘结相强度,使其抗弯强度仍高于未添加 Mo 的 a 合金。

图 7 反映了 4 个不同 Mo 含量合金中断裂韧性的变化趋势。可以看到,不添加 Mo 的 a 合金有着较高的断裂韧性为 28.17 MPa·m^{1/2}。随着 Mo 含量的增加, a、b、c 合金的断裂韧性持续下降至 17.01 MPa·m^{1/2},而有着较大平均晶粒尺寸 d 合金的断裂韧性则回升至 25.32 MPa·m^{1/2}。可见,随着 Mo 含量的增加,合金的断裂韧性先下降后升高,正与合金的抗弯强度变化趋势相反。这是由于 Mo 的添加虽然一定程度上能细化晶粒,实现对铁镍粘结相的固溶强化,但粘结相中的晶格畸变也相应增加了合金的脆性,从而导致 a 合金到 c 合金中断裂韧性的逐渐降低。合金的平均自由程同样也会影响其断裂韧性,在粘结相比例相同时,晶

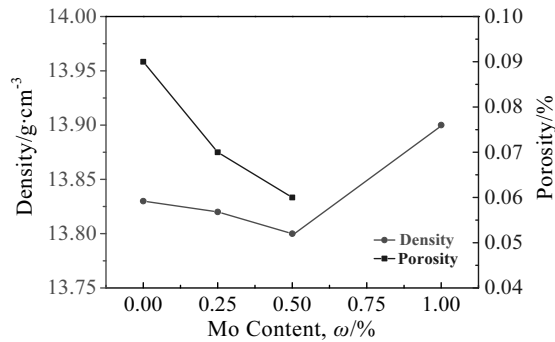


图 5 不同 Mo 含量的 WC-Ni-Fe-Mo 合金的密度与孔隙率
Fig.5 Density and porosity of WC-Ni-Fe-Mo with different Mo contents

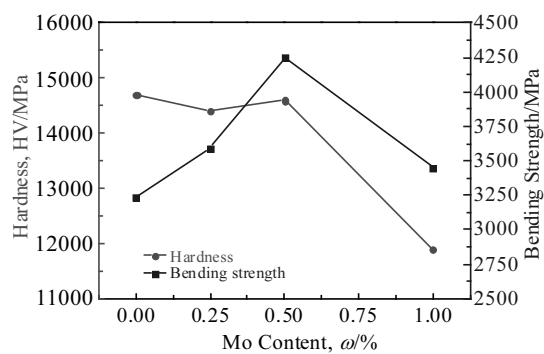


图 6 不同 Mo 含量 WC-Ni-Fe-Mo 合金的硬度与抗弯强度
Fig.6 Hardness and bending strength of WC-Ni-Fe-Mo with different Mo contents

表 4 WC-Ni-Fe-Mo 合金力学性能

Table 4 Mechanical properties of WC-Ni-Fe-Mo cemented carbides

Alloy	Density/g·cm ⁻³	Porosity/%	Hardness, HV/MPa	Bending strength/MPa	Fracture toughness/MPa·m ^{1/2}
a	13.83	0.09	14700	3238	28.17
b	13.82	0.07	14400	3590	22.33
c	13.80	0.06	14600	4245	17.01
d	13.89	-	11900	3453	25.32

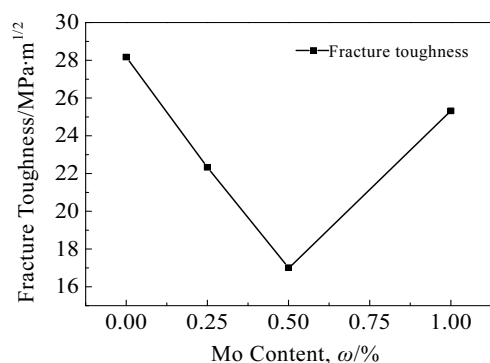


图 7 不同 Mo 含量的 WC-Ni-Fe-Mo 合金的断裂韧性

Fig.7 Fracture toughness of WC-Ni-Fe-Mo with different Mo contents

粒尺寸越大, 平均自由程越小, 合金的断裂韧性越高^[24]。由此, d 合金因其具有较大的平均晶粒尺寸, 从而引起了断裂韧性的升高。

3 结 论

1) WC-Ni-Fe-Mo 合金均具有两相组织结构, 由 WC 相和 (Fe, Ni) 粘结相组成。Mo 的添加可以抑制 WC-Ni-Fe 硬质合金中 WC 晶粒的溶解再析出长大, 一定程度上能细化 WC 晶粒。随着合金中 Mo 含量的增加, 合金平均晶粒尺寸为由 0.46 μm 逐渐下降至 0.4 μm, 而当 Mo 添加量增加到 1.0% 时, 合金中部分 WC 晶粒长大, 致使平均晶粒尺寸增大至 0.54 μm。

2) 合金中 Mo 的添加有益于消除孔洞, 能优化并抑制合金中铁镍池的分布。随着合金中 Mo 含量的增加, 合金的孔隙度持续下降, 致密度不断升高。合金密度由 13.83 g·cm⁻³ 轻微下降至 13.80 g·cm⁻³, 随后上升 13.89 g·cm⁻³。

3) 随着 Mo 在 WC-Ni-Fe 合金中的含量增加, 合金的抗弯强度先升高后下降, 而合金断裂韧性的变化趋势则相反。当 Mo 的添加量为 0.5% 时, 合金具有最佳的力学性能, 其维氏硬度为 14 600 MPa, 抗弯强度为 4245 MPa, 断裂韧性为 17.01 MPa·m^{1/2}。

参考文献 References

- [1] Zhao Shixian(赵世贤), Song Xiaoyan(宋晓艳), Wang Mingsheng(王明胜) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 896
- [2] Lin Zhongkun(林中坤), Lin Chenguang(林晨光), Cao Ruijun(曹瑞军). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2014, 31(5): 315
- [3] Shetty D K, Wright I G, Mincer P N et al. *Journal of Materials*

Science[J], 1985, 20(5): 1873

- [4] Plucknett K P, Tiegs T N, Becher P F et al. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*[J], 2008, 17(3): 314
- [5] Norgren S, Garcia J, Blomqvist A et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 48: 31
- [6] Zhang Zhongjian(张忠健), Long Jianzhan(龙坚战). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2012, 29(6): 378
- [7] Long Jianzhan(龙坚战), Lu Bizhi(陆必志), Yi Maozhong(易茂中) et al. *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2015, 32(3): 204
- [8] Shi K, Zhou K, Li Z et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23(9): 3222
- [9] Becher P F, Plucknett K P. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 1998, 18(4): 395
- [10] Sun Baoqi(孙宝琦). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 1996, 13(1): 47
- [11] Kakeshita T, Wayman C M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1991, 141(2): 209
- [12] Xue Ping(薛 萍), Zhang Jiangjun(张建军), Ai Yunlong(艾云龙) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 566
- [13] Shi Kaihua(时凯华), Zhou Kechao(周科朝), Li Zhiyou(李志友) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(12): 3149
- [14] Chang S H, Chen S L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 585: 407
- [15] Correa E O, Santos J N, Klein A N. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(5): 572
- [16] Zhao Z, Liu J, Tang H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 646: 155
- [17] Schubert W D, Neumeister H, Kinger G et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 1998, 16(2): 133
- [18] Guo Z, Xiong J, Yang M et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2009, 27(4): 781
- [19] Liu N, Xu Y, Li Z et al. *Ceramics International*[J], 2003, 29(8): 919
- [20] Fang Z Z, Wang X, Ryu T et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2009, 27(2): 288
- [21] Dong Kailin(董凯林), Cao Wanli(曹万里), Shi Kaihua(时凯华) et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2015, 20(3): 449
- [22] Brieseck M, Bohn M, Lengauer W. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 489(2): 408
- [23] Fang Z Z. *International Journal of Refractory Metals & Hard*

Materials[J], 2005, 23(2): 119

阳) *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*

[24] Zhang Wenwen(张稳稳), Luo Binghui(罗兵辉), Gao Yang(高

(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(9): 1798

Microstructure and Properties of WC-Ni-Fe-Mo Cemented Carbides

Zhang Fan^{1,2}, Zhang Jinxiang^{1,2}, Wen Xiaoqiang^{1,2}, Xiao Yingyi¹, Pu Jian¹

(1. Ganzhou Nonferrous Metallurgy Institute, Ganzhou 341000, China)

(2. Tungsten and Rare Earth Functional Alloy Materials Engineering Laboratory of Jiangxi, Ganzhou 341000, China)

Abstract: WC-Ni-Fe-Mo cemented carbides with fine properties were prepared by low pressure sintering. The effects of Mo content on the microstructure and properties of WC-Ni-Fe-Mo cemented carbides were analyzed. The results show that the addition of Mo has obvious influence on WC-Ni-Fe cemented carbides. The addition of Mo can refine WC grains to a certain extent by inhibiting the dissolution and precipitation of WC grains in WC-Ni-Fe cemented carbides. With the increase of Mo content, the porosity of the alloys decreases gradually. The density of alloys first decreases and then increases, while the bending strength has the opposite trend. When a trace amount of Mo is added, the hardness of alloys is relatively stable, the bending strength increases obviously, the fracture toughness gradually decreases. When the Mo contents further increases, the hardness and bending strength are both decreased, and the fracture toughness increased. WC-Ni-Fe-Mo cemented carbide with 0.5 wt% Mo has the optimum properties, which can be comparable to those of WC-Co cemented carbides with the identical binder ratio. The maximum value of its hardness (HV), bending strength and fracture toughness are 14 600 MPa, 4245 MPa, 17.01 MPa·m^{1/2}, respectively.

Key words: WC-Ni-Fe; Mo addition; cemented carbide; low pressure sintering; mechanical property

Corresponding author: Zhang Fan, Candidate for Ph. D., Ganzhou Nonferrous Metallurgy Institute, Ganzhou 341000, P. R. China, Tel: 0086-797-8106038, E-mail: zf_419@163.com