

微波烧结原位自生NbC钢结硬质合金研究

王涛¹ 文明^{1,2,3} 王振华⁴ 徐伟民¹ 公衍行⁴

(1. 内蒙古科技大学材料科学与工程学院, 包头 014017; 2. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 包头 014017; 3. 内蒙古自治区新金属材料重点实验室, 包头 014010; 4. 内蒙古科技大学稀土产业学院, 包头 014017)

摘要 使用Fe粉、Nb粉和石墨粉通过机械合金化微波烧结技术原位合成NbC, 制备了NbC钢结硬质合金。结果表明, 随烧结温度升高, 硬质合金密度、硬度和抗弯强度均先提高后降低; 随保温时间延长, 合金密度逐渐增大, 硬度和抗弯强度先增大后减小; 随升温速率增大, 合金各项性能均先提高后降低; 随球磨时间延长, 合金密度和硬度先增大后减小, 抗弯强度逐渐降低; 在球磨20 h、升温速率为15 °C/min、烧结温度为1 400 °C以及保温60 min时, NbC钢结硬质合金具有较好的综合性能, 其密度、硬度(HV)和抗弯强度分别为7.275 g/cm³、480.9、319.532 MPa。

关键词 微波烧结; 原位合成; 机械合金化; NbC; 钢结硬质合金

中图分类号 TG135+.5

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20240491

In-situ Synthesis of NbC Steel-bonded Cemented Carbide by Microwave Sintering

WANG Tao¹, WEN Ming^{1,2,3}, WANG Zhenhua⁴, XU Weimin¹, GONG Yanhang⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014017; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of New Metal Material, Baotou 014017; 3. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Baotou 014010; 4. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014017)

Abstract: NbC steel-bonded cemented carbides were prepared by in-situ synthesis of NbC with Fe, Nb and graphite powders through mechanical alloying microwave sintering technology. The results indicate that with the increase of sintering temperature, the density, hardness and flexural strength are firstly increased and then decreased. With the extension of preservation, the density is increased gradually, while the hardness and flexural strength are increased firstly and then decreased. With the increase of heating rate, all the properties are increased firstly and then decreased. With the extension of milling time, the density and hardness are increased firstly and then decreased, while flexural strength is decreased gradually. With the ball milling time of 20 h, the heating rate of 15 °C/min, the sintering temperature of 1 400 °C and the holding time of 60 min, NbC steel-bonded cemented carbide achieves desirable comprehensive properties, where the density, hardness and flexural strength are 7.275 g/cm³, 480.9 HV and 319.532 MPa, respectively.

Key Words: Microwave Sintering, In-situ, Mechanical Alloying, NbC, Steel-bonded Carbide

钢结硬质合金是以钢为黏结相, 难熔金属碳化物(主要有WC、TiC等)为硬质相的复合材料, 主要用于高压、高温、腐蚀性环境下的金属加工、钻孔、矿山等行业, 其硬度、抗压强度和横向断裂强度(TRS)取决于成分和微观组织^[1-3]。过渡金属碳化物是一种复杂的材料, 其具有多种独特的性能组合, 如高熔点、高硬度、良好的传输性能和相对较低的成本, 成为技术应用的优先使用材料^[4]。微波烧结制备的试样具有快速加热、选

择性加热、无热效应等优势。微波烧结技术的历史可追溯到50多年前, 但微波烧结金属和陶瓷复合仍然是一个较新的领域^[5]。原位合成是直接利用原料间的化学反应合成NbC^[6-7], 原位形成的增强颗粒在基体中的分布更均匀, 具有更强的增强相-基体界面结合能力。因此, 原位合成可以使Fe基复合材料获得更好的耐磨性和硬度等力学性能。增强颗粒的细化会提高硬度, 从而减小磨损面接触面积, 有利于提高耐磨性^[8-9]。机

收稿日期: 2024-11-24; 修订日期: 2025-01-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(519064038)

第一作者简介: 王涛, 男, 1998年出生, 硕士研究生, E-mail: 1766547093@qq.com

通信作者: 文明, 男, 1982年出生, 副教授, E-mail: wenming1869@163.com

引用格式: 王涛, 文明, 王振华, 等. 微波烧结原位自生NbC钢结硬质合金研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(11): 1708-1715.

WANG T, WEN M, WANG Z H, et al. In-situ synthesis of NbC steel-bonded cemented carbide by microwave sintering[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(11): 1708-1715.

械合金化(MA)是最有效的材料合成方法之一,MA包括球磨过程中粉末颗粒的反复焊合、断裂和再焊合,进而使粉末颗粒均匀分布^[10-11]。GUO X G等^[12]采用两步烧结技术制备 TiC 钢结硬质合金。按照 Fe-35TiC-3Cr-3Mo-0.8C(质量分数,%)配比,并将混合粉末球磨 24 h,加热至 1 390 ℃,发现试样中存在不稳定的微孔,其快速致密化主要依赖于液孔填充。在 1 330 ℃下进行 10 h 烧结,晶界扩散作用完成了致密化过程。相较于传统的真空烧结方式,两步烧结技术限制了 TiC 颗粒的增长,并阻止了金属结合剂的挥发。秦森^[13]利用机械合金化研究 Nb 粉和 C 粉分别球磨 0~6 h 和球磨 26~44 h 对 NbC 合成的影响,完全利用球磨途径制取 NbC 粉需要时间很长;而利用机械激活热合成法(机械合金化与加热反应结合)制备 NbC 仅需将球磨 6 h 的 Nb(C)粉真空加热至 500 ℃以上可反应得到晶体结构完成尺寸小于 1 μm 的薄片状 NbC 粉末。随着成本显著增加,W 的价格不断上升,Nb 代表了一种替代和供应钨的可能性^[14-16],因此选用 NbC 通过性能提升来替代 WC 使用更加具有实际意义。

本研究在机械合金化和微波烧结基础上制备 Fe-30NbC 钢结硬质合金,探究不同烧结温度、保温时间、升温速率和球磨时间对 NbC 的合成以及对钢结硬质合金组织和性能的影响,以期对钢结硬质合金的研究提供参考。

1 试验材料及方法

1.1 试验原料及方法

将 Nb 粉(约 325 目)和石墨粉(1 200 目)按照原位反应动力学与金属铌碳化法^[17]直接生成 NbC 的理论量(摩尔比)进行配料,按照预计完全生成 30%NbC 进行配料,其余为还原 Fe 粉(1 000 目)和羰基铁粉(CIP),CIP 占 Fe 粉总质量的 30%,配比见表 1。首先将原料粉末放置在球磨罐中,慢慢通入氩气将罐内空气逐渐排出,随后装封好盖子,使粉末在氩气环境中球磨。利用高能球磨机以球料比为 20:1,转速为 300 r/min 进行球磨,球磨介质使用直径为 3~5 mm 的钢球,每球磨 1 h 休息 10 min,减少球磨期间可能会引起的发热和粉末挂壁现象。球磨后加入 100 mL 的无水乙醇继续球磨 20 min 后将形成的浆料取出,置于干燥箱内加热至 80 ℃烘干 4 h。将烘干后的 Fe-C-Nb 混合粉末使用直径为 φ30 mm 模具冷压制备 Fe-NbC 合金试样,无水乙醇作为黏结剂,压制完成后继续烘干 1 h;将压制样放入加

热腔内,将微波马弗炉功率调至 4 kW 进行微波烧结,设置好烧结程序,全程通入氩气作为保护气体。再用 STX-603A 线切割机将烧结后的试样按照 GB/T 4161-2007 切割成尺寸为 25 mm×4 mm×2 mm 的弯曲试样。探究不同烧结温度、保温时间、升温速率和球磨时间对钢结硬质合金组织及力学性能的影响,确定合金的最佳烧结和球磨条件。

表 1 原料粉末的配比

Tab.1 Proportions of raw powders %			
w_B			
还原铁粉(Fe)	羰基铁粉(CIP)	铌粉(Nb)	石墨粉(C)
49	21	27	3

1.2 分析表征

对合金表面依次采用 120 目、240 目砂纸粗磨,400 目、600 目和 800 目砂纸细磨,然后抛光处理。采用 Zeiss Supra55 Sapphire 场发射扫描电镜对粉末及制备的 Fe-NbC 合金微观形貌进行观察;采用 Axios E X 射线衍射仪对粉末与合金进行物相检测,扫描范围为 20°~90°,扫描速度为 5(°)/min;采用 HVT-1000A 维氏硬度计对合金进行硬度测定,设置载荷为 0.981 N,保压时间为 15 s,每个试样测量 5 次取其平均值;使用 MH-300 电子固体密度计测量合金的密度;在 XJ828-20KN 万能试验机上采用三点弯曲法测量试样的弯曲强度,测量跨距为 20 mm,每个试样切出 3 个切割条作测量并取其平均值,未预制裂纹,通过下式确定试样的抗弯强度为:

$$\sigma_m = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

式中, σ_m 为切割条的抗弯强度,MPa; F 为最大载荷,N; l 为两支点间跨距,mm; b 为切割条横截面的宽度,mm; h 为切割条横截面的高度,mm。

2 试验结果与分析

2.1 原料粉末显微组织

试验原料 Nb、CIP、Fe 粉末的表面形貌见图 1。可以看出,Nb 颗粒呈不规则形,颗粒较大,紧密地堆叠在一起,无相互粘连;CIP 颗粒由大小不一的光滑圆球状组成,大部分相互粘结,整体颗粒细小,分散性好,将其作为合金添加剂,有利于减少合金化时造成的偏析^[18];还原 Fe 粉不规则附着在一起,有扁平的片状和球块状,粒径较大;由于碳粉末粘贴在导电胶上,而导电胶主要成分为碳,所以电镜图中无法观测碳粉形貌。

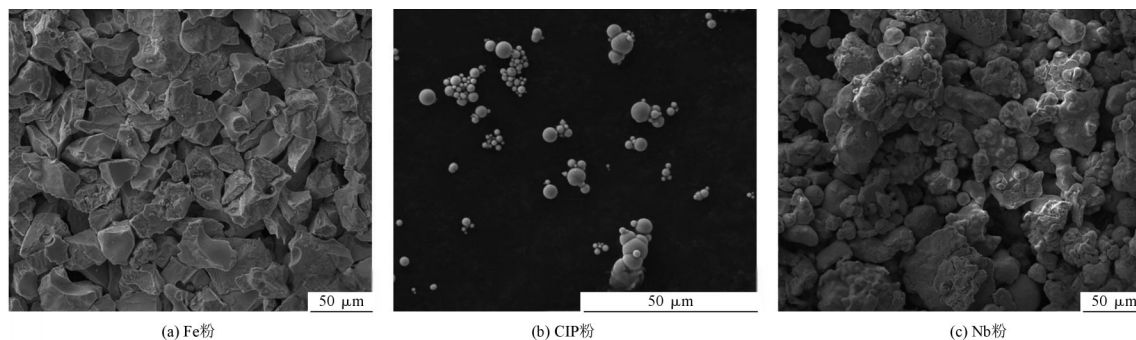


图1 Fe粉、CIP粉、Nb粉的SEM图

Fig.1 SEM images of Fe, CIP and Nb powders

2.2 Fe-NbC 钢结硬质合金的物相分析

图2是混合粉末球磨6 h和1 400 °C烧结1 h后合金XRD图及粉末球磨后EDS图。由图2a可以看出,经过烧结后的合金成功原位自生出了NbC相,未观察到Fe碳化物以及C和Nb剩余,说明加入的C和Nb完全结合原位生成NbC,且制备出的合金没有其他杂质相的存在。由图2b~图2e可知,球磨后的粉末在面扫描下有Fe和Nb粉的存在,由于粉末附着在导电胶上,导电胶成分为C元素,所以C在面扫描情况下无法看到,而

Nb粉分布的地方富集着大量Fe粉,这是由于Nb粉质地坚硬,而片状Fe粉因其良好的延展性,在磨球的碰撞下使Fe粉附着于Nb粉上。图2a中粉末XRD只有Fe的衍射峰,经过球磨之后Nb粉颗粒尺寸减小,被细小铁颗粒包裹;而高能球磨会导致石墨晶体结构发生破坏^[19],通过长时间球磨可以使石墨结构产生缺陷出现非晶态石墨结构^[20]。齐效文等^[21]对碳质中间相进行高能球磨也发现,随着球磨时间延长中间相会向无定形结构转变,且球磨时间越长,无定形结构特征越明显,所以XRD中没有测到C和Nb的衍射峰。

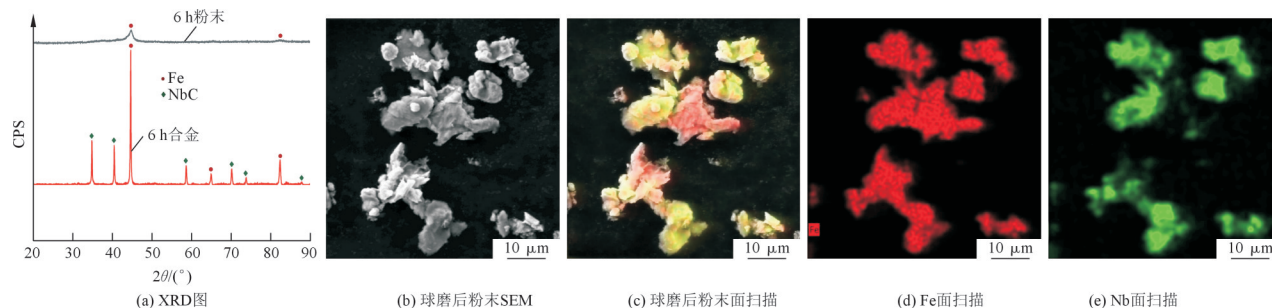


图2 混合粉末球磨6 h和1 400 °C烧结后合金表面XRD图及球磨后EDS图

Fig.2 XRD pattern and EDS results of alloy surface after ball milling for 6 h and sintering at 1 400 °C

2.3 烧结温度对Fe-NbC合金组织及性能的影响

图3是球磨6 h、升温速率为20 °C/min、保温60 min时,Fe-NbC合金在不同烧结温度下的合金SEM图,其密度和力学性能见图4。由图3可知,灰白色部分为NbC,灰黑色部分为Fe基体,黑色部分为气孔。可以看出,在1 350 °C时,合金中气孔数量较多,且有横向孔

洞,孔洞体积较大,烧结体不够致密;当温度升高到1 400 °C时,合金中气孔数量减少,大多数为分布在NbC周围的浅坑中,只存在少数孔洞。随烧结温度升高,NbC颗粒也在迅速生长,颗粒变大,填充了部分气孔。当烧结温度升至1 450 °C时,Fe相开始液化,此时几乎无气孔存在,原位合成的NbC被液化后的Fe所覆

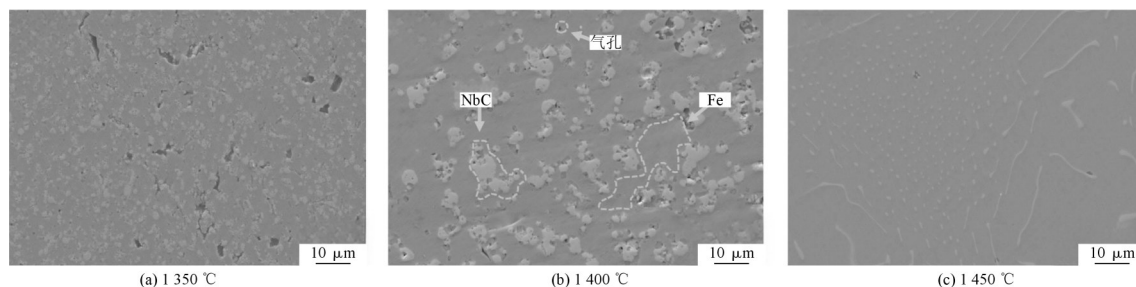


图3 不同烧结温度Fe-NbC合金的SEM图

Fig.3 SEM images of Fe-NbC alloy at different sintering temperatures

盖,呈条状和波点状。试样表面非常光滑,Fe相呈从中部向四周扩散流动,说明烧结过程中出现了过烧现象^[22],合金各项性能明显下降。结合图4可以看出,烧结温度为1400℃时力学性能最佳,致密度最高,密度、硬度(HV)和抗弯强度分别为6.7128 g/cm³、307.42 MPa、468.825 MPa,1450℃时各项性能均急剧下降。

图5为不同烧结温度下Fe-NbC合金的弯曲断面SEM图像。可以看出,1350℃时断面处大韧窝极少,多为小韧窝,表现为微孔聚合断面,但还有大量细小颗粒附着以及大量气孔存在,与其表面相对应,致密性较差;1400℃时断面韧窝增加,表明材料在断裂前发生了塑性变形,但韧窝偏小,孔洞减少,沿着晶界又发生脆性断裂;当温度升至1450℃时,韧窝完全消失,断面较为光

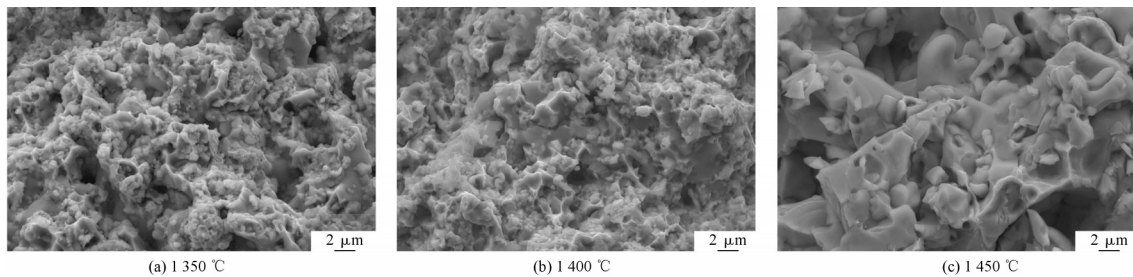


图5 不同烧结温度下Fe-NbC合金的弯曲断面SEM形貌

Fig.5 SEM images of flexural fracture of Fe-NbC alloy at different sintering temperatures

2.4 不同保温时间对Fe-NbC合金组织及性能的影响

图6是球磨6 h、升温速率为20℃/min、烧结温度为1400℃,不同保温时间下Fe-NbC合金的SEM图像,其密度和力学性能见图7。由图6可知,NbC颗粒随着保温时间延长先聚集后弥散分布于Fe基体上,保温30~60 min期间颗粒逐渐长大聚集,保温90~120 min后NbC颗粒先分散后又产生聚集,这是由于保温时间延长至90 min时,NbC与基体发生了界面反应^[23],NbC颗粒分散后孔洞数量增加,保温时间继续延长至120 min,

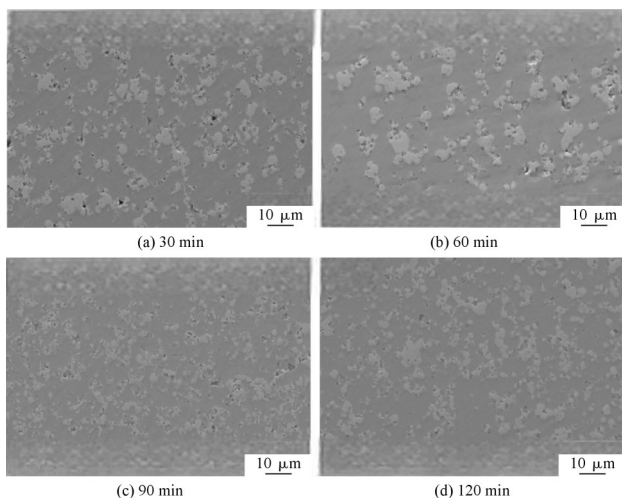


图6 不同保温时间Fe-NbC合金的SEM图

Fig.6 SEM images of Fe-NbC alloy with different preservations

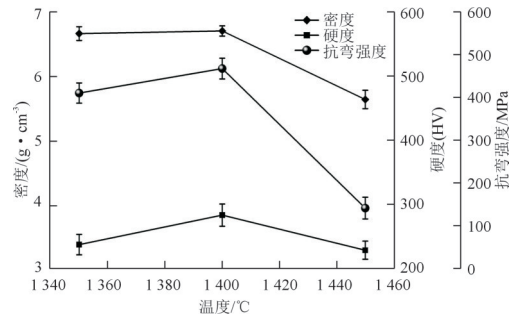


图4 不同烧结温度Fe-NbC合金的密度和力学性能

Fig.4 Densities and mechanical properties of Fe-NbC alloys at different sintering temperatures

滑,孔洞变大,因为烧结温度的提高,晶粒长大且逐渐趋于液相流淌,过烧导致晶界发生弱化,强度降低。

NbC颗粒又重新聚集。部分Fe有液化的趋势,继续延长保温时间合金的性能会持续降低。保温30 min时,合金出现大量微小孔隙,说明保温时间不足;当保温时间延长至60 min时,显微组织较为均匀,孔隙减少,NbC颗粒尺寸与保温时间为30 min时的显微组织差别不大(图6a~图6b),但有增长趋势。与烧结温度相比(图3),保温时间延长引起的晶粒生长并不明显。图7为不同保温时间下Fe-NbC合金的力学性能,整体来看,保温时间对硬度的影响不大,硬度(HV)最小为276.74(保温120 min),最大为307.42(保温60 min)。由于保温30 min时间较短,粉末结合较差,NbC溶解度不高,所以孔洞偏大,密度低,抗弯强度也最低。

图8为不同保温时间Fe-NbC合金的弯曲断面

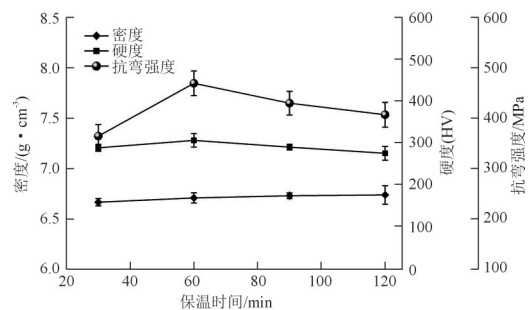


图7 不同保温时间时Fe-NbC合金的密度和力学性能

Fig.7 Densities and mechanical properties of Fe-NbC alloy with different preservations

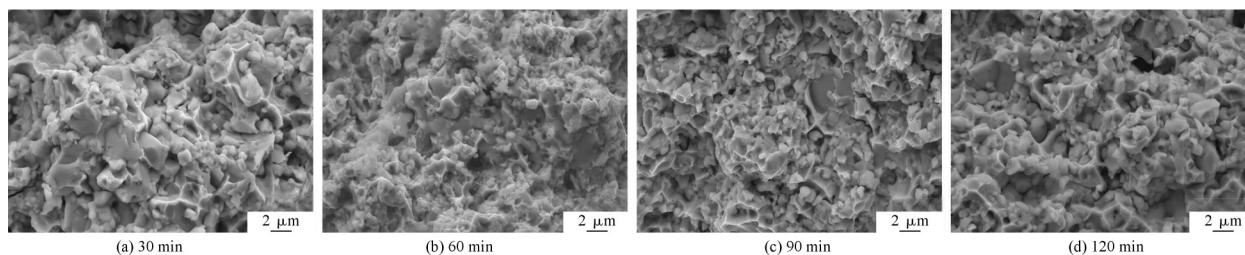


图 8 不同保温时间下 Fe-NbC 合金的弯曲断口 SEM 图

Fig.8 SEM images of flexural fracture of Fe-NbC alloy with different preservations

SEM 图。可以看出,保温 30 min 时存在韧窝,断裂方式为穿晶断裂和沿晶断裂的混合断裂;当保温时间延长到 90~120 min 时,液相刚刚开始形成,韧窝数量增多,硬质颗粒附着于韧窝附近,属于韧窝断口,但 NbC 的颗粒聚集阻碍了少量液相 Fe 的流动^[24],导致合金内部大孔隙的产生,抗弯强度有所降低。结合图 6a 保温 30 min 时合金表面和内部均存在较大孔洞,因此致密度差。

2.5 不同升温速率对 Fe-NbC 合金组织及性能的影响

图 9 是球磨时间为 6 h、烧结温度为 1 400 °C、保温 60 min 时,不同升温速率下 Fe-NbC 合金的 SEM 图像,其密度和力学性能见图 10。由图 9 可知,升温速率为

5 °C/min 时,合金的晶粒尺寸较小,合金表面孔隙较多,增加升温速率,孔隙开始减少,NbC 颗粒有少量聚集。15 °C/min 时 NbC 晶粒细小弥散分布,孔隙大幅减少。继续提高升温速率至 20 °C/min 时,NbC 颗粒尺寸异常增大,最大富集区可以达到 10 μm 左右,这是由于烧结时历程较短,坯体传热不均匀,导致 NbC 原位合成时间较短,合成后的 NbC 合金致密性较差。从图 10 可以看出,合金的各项性能都呈现随升温速率的提高先上升后下降的趋势,在升温速率为 15 °C/min 时达到峰值。由于升温速率增加,Nb 晶粒和 C 晶粒反应不足,生成的 NbC 与 Fe 基体的结合较差,因此升温速率过快时合金的力学性能降低。

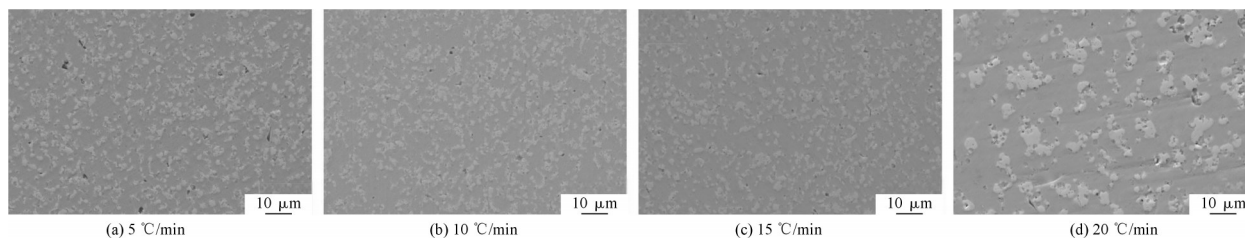


图 9 不同升温速率下 Fe-NbC 合金的 SEM 图

Fig.9 SEM images of Fe-NbC alloy with different heating rates

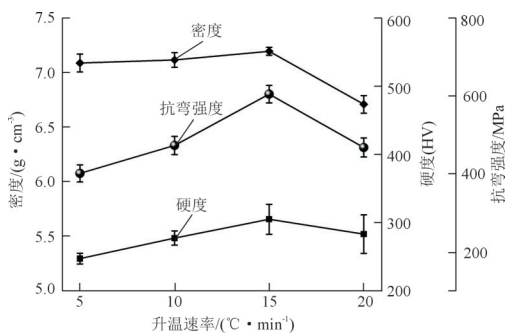


图 10 不同升温速率 Fe-NbC 合金的密度和力学性能

Fig.10 Densities and mechanical properties of Fe-NbC alloys with different heating rates

图 11 为不同升温速率下 Fe-NbC 合金的弯曲断口 SEM 图像。可以看出,升温速率为 5 °C/min 时,断口多为韧性断裂和沿晶断裂,随升温速率增大,当为 20 °C/min 时,合金断口韧窝数量减少,有向脆性断裂转变的趋势。而在升温速率为 15 °C/min 时,其断口依然为韧性断裂,NbC 颗粒与基体结合较好,裸露在外的 NbC 颗粒

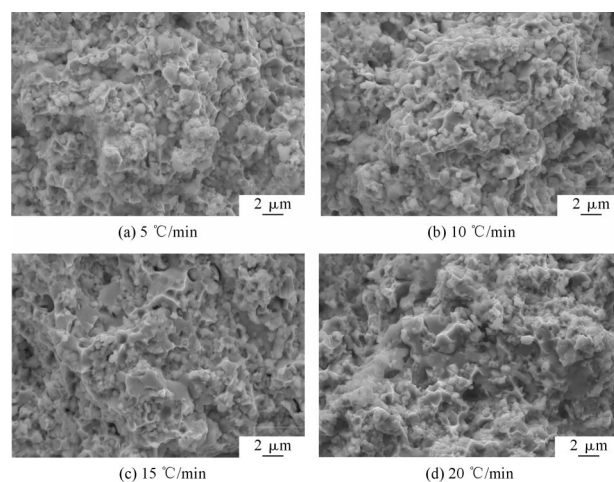


图 11 不同升温速率 Fe-NbC 合金的弯曲断口 SEM 图

Fig.11 SEM images of flexural fracture of Fe-NbC alloys with different heating rates

较少,相比于更低的升温速率韧窝更大,有着合适的烧结驱动力,使晶粒间结合更加紧密。

2.6 不同球磨时间对 Fe-NbC 合金组织及性能的影响

图 12 是升温速率为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、烧结温度为 $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温 60 min 时,不同球磨时间的粉末 SEM。可以看出,球磨 10 h 时 Fe 粉仍然以扁平块状存在,但是片状面积减小,尺寸为 $35\sim 40\text{ }\mu\text{m}$,Nb 粉颗粒更加细小圆润,尺寸为 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$,CIP 粉与 Fe 粉混为一体,Fe 粉发生塑性变形并未继续球磨破碎;球磨至 20 h ,扁平

状 Fe 粉逐渐被磨球破碎后包裹在 Nb 粉上,导致 Nb 粉颗粒增大,可以看到颗粒边缘并不光滑,这是由于在磨球的碰撞下发生冷焊现象而团聚成大尺寸颗粒,但颗粒尺寸均匀;当球磨至 $30\sim 40\text{ h}$ 时,扁平状 Fe 粉完全消失,经磨球破碎后部分包裹 Nb 粉,部分成团,平均粒径减小至 $10\text{ }\mu\text{m}$,同时,大颗粒附近存在黏结在一起的细小片状颗粒(图 12d 和图 12e),由于磨球反复碰撞使粉末轮廓更加圆润。

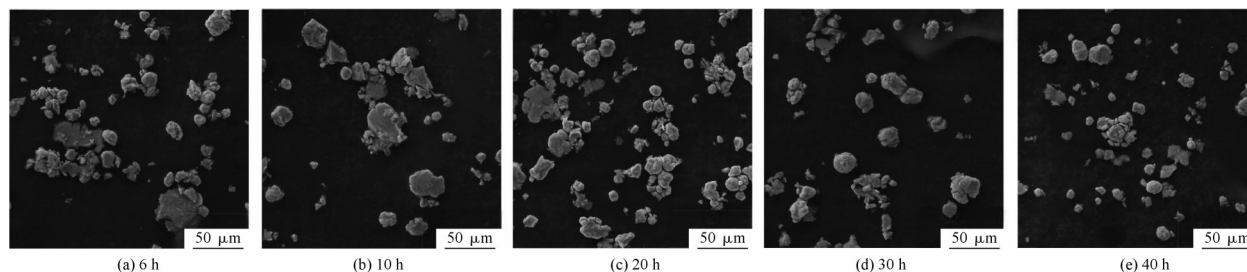


图 12 不同球磨时间的粉末 SEM 图

Fig.12 SEM images of powders with different ball milling time

图 13 为不同球磨时间时 Fe-NbC 合金 SEM 图像,其密度和力学性能见图 14。由图 13 可知,球磨 10 h 时合金中气孔较多,烧结体不够致密,比球磨 6 h 的烧结体气孔要多,NbC 颗粒团聚体更大,结合图 12a 和图 12b 可知,球磨 10 h 时的颗粒明显大于球磨 6 h ,这可能是因为球磨 6 h 时粉末颗粒被磨球碰撞后刚好破裂,继续球磨至 10 h 发生冷焊,有些冷焊后的颗粒还未重新碎裂就已被取出,从而导致颗粒增大,最后烧结体的颗粒表现出团聚现象。球磨 20 h 时,NbC、Fe 粉颗粒细化,而且颗粒间的团聚大幅减轻,气孔也大量减少,从整体看,生成的 NbC 分布比较均匀,这对提高合金材料的性能有益。当球磨 $30\sim 40\text{ h}$ 时,烧结体表面发生明显变化,NbC 分布更均匀,颗粒更细小,但是在生成的 NbC 附近 Fe 基体逐渐凹陷,球磨 40 h 时凹陷更明显,NbC 呈碎片化,气孔也

逐渐增多增大,虽然球磨时间使粉末颗粒变细,但是烧结后的成品效果并不好。从宏观上看 Fe 基体和生成的 NbC 颗粒比球磨 $6\sim 20\text{ h}$ 后的晶粒要小很多,颗粒尺寸越小,熔点降低,溶解度提高,所以在同样的烧结条件下,球磨 $30\sim 40\text{ h}$ 的 Fe 基体有向液相转变的趋势,在 NbC 附近以流淌状态存在,烧结体性能也会受到一定的影响;从微观上看是随着球磨时间延长,粉末颗粒逐渐减小,同一种成分的晶粒长大过程受阻,气孔产生,同时由于球磨后粉末颗粒应力的存在^[25],颗粒间相互排斥,所以在固溶过程中产生一定量的孔隙。从图 14 可以看出,整体的力学性能表现为硬度(HV)和密度随球磨时间延长先上升后下降,在球磨 20 h 时达到最大值,分别为 480.9 和 $7.275\text{ g}/\text{cm}^3$,抗弯强度随球磨时间延长逐渐降低,在球磨 6 h 时达到最大,为 605.775 MPa 。

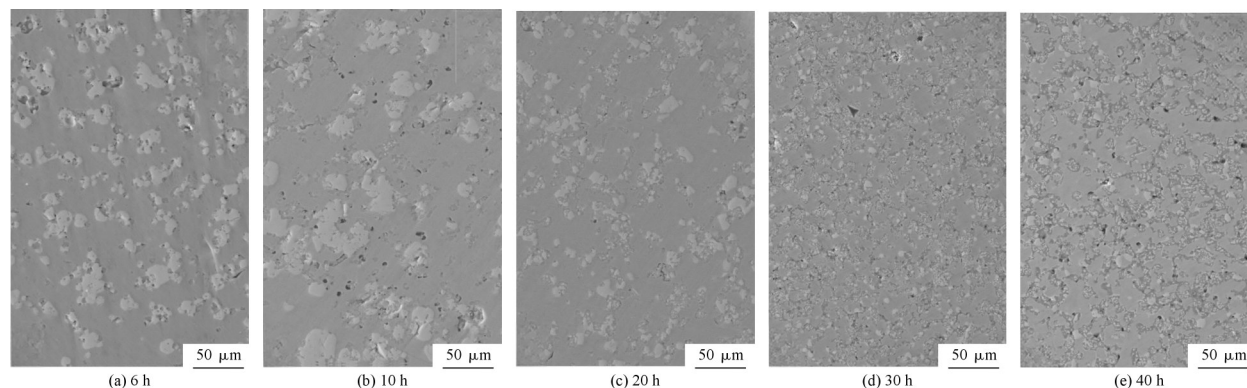


图 13 不同球磨时间 Fe-NbC 合金的 SEM 图

Fig.13 SEM images of Fe-NbC alloy with different ball milling time

图 15 为不同球磨时间 Fe-NbC 合金的弯曲断面 SEM 图像。可以看出,球磨 10 h 后的烧结体断面以韧

性断裂为主,韧窝相较于球磨 6 h 偏大,大孔洞较多,可以清晰看到部分晶粒裸露在断面处,也有沿晶断裂存

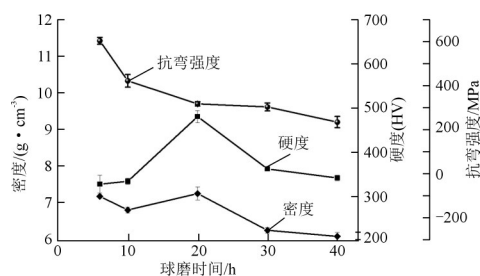


图 14 不同球磨时间下 Fe-NbC 合金的密度和力学性能
Fig.14 Densities and mechanical properties of Fe-NbC alloy with different milling times

在;球磨 20 h,断裂方式由韧性断裂向准解理断裂转变,

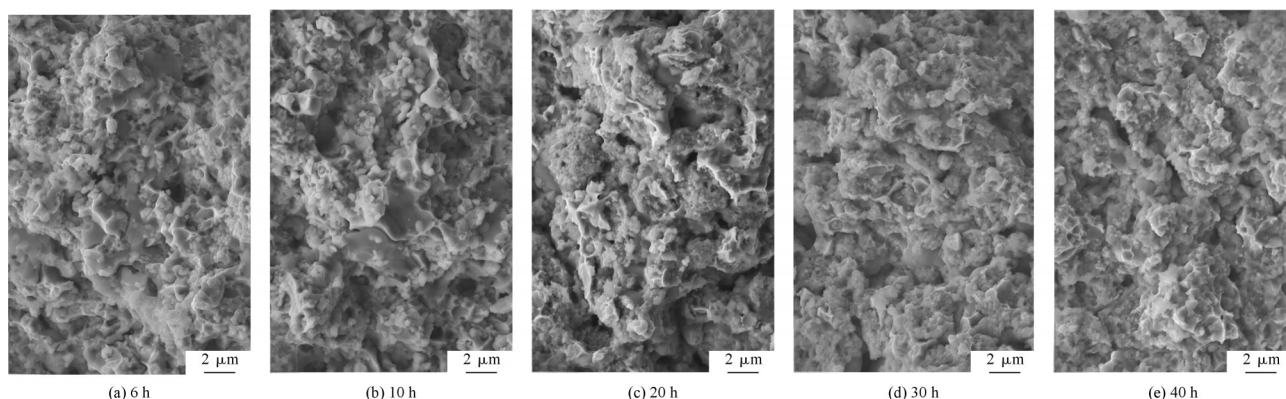


图 15 不同球磨时间 Fe-NbC 合金的弯曲断口 SEM 图

Fig.15 SEM images of flexural fracture of Fe-NbC alloy with different ball milling times

3 结 论

(1)通过机械合金化法和微波烧结技术成功原位自生成 NbC 钢结硬质合金,球磨后未出现其他物质,经烧结的试样只有 NbC 相和 Fe 相,无其他相产生。

(2)烧结条件的不同对合金形貌和性能有影响。球磨时间为 6 h,升温速率为 15 °C/min,烧结温度为 1 400 °C 下保温 1 h 时的力学性能最好,密度、硬度(HV)和抗弯强度分别为 7.199 g/cm³、327.58、605.775 MPa,断口断裂方式为韧性断裂。

(3)随球磨时间延长,原位合成的 NbC 颗粒逐渐细小,密度和硬度(HV)均先增大后减小,球磨 20 h 时合金的力学性能最佳,最大值分别为 7.275 g/cm³ 和 480.9,抗弯强度随球磨时间延长逐渐下降。

参 考 文 献

[1] 株洲硬质合金厂. 钢结硬质合金[M]. 北京:冶金工业出版社,1982.
[2] WEI C B, SONG X Y, FU J, et al. Effect of heat-treatment of in-situ synthesized composite powder on properties of sintered cemented carbides [J]. Materials Science & Engineering, 2013, A566:96-101.
[3] 陈文,郭丽萍,李国平,等. 原位反应合成稀土改性 TiC 钢结硬质合金的组织与性能[J]. 硬质合金, 2018, 35(1):22-26.
[4] CUPPARI M G D, SANTOS S F. Physical properties of the NbC carbide[J]. Metals, 2016, 250(17):1-17.

裂纹源形成于孔洞和颗粒处,解理面较小,还保留部分沿晶断裂和少量韧窝的韧性断裂,这是由于球磨使粉末颗粒变小,相较于球磨 20 h 前可以明显看到断口处晶粒尺寸变小,具有塑性变形特征区域较小,合金断裂强度较低。球磨 30~40 h 时,断口以沿晶断裂为主,虽然有少量韧窝存在,但对整体的抗弯强度并未产生影响。随着球磨时间延长,粉末粒度减小,成分均匀,但同时应力增大、孔隙增多、固溶度降低,晶粒间的致密度也降低,合金在断裂过程中所消耗的能量减少,其断裂强度也降低。

[5] BAGHERI G. The effect of reinforcement percentages of copper matrix composites reinforced with TiC prticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 676:120-126.
[6] ZENG W, XIE J W, ZHOU D S, et al. In-situ formation of NbC in nanocrystalline Cu[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 725:334-341.
[7] ZUHAILAWATI H, SALIHIN H M, MAHANI Y. Microstructure and properties of copper composite containing in situ NbC reinforcement; Effects of milling speed[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489(2):369-374.
[8] 王娜娜,许云华,刘晓洁,等. 原位生成 NbC/Fe 复合材料反应过程及热力学分析[J]. 材料热处理技术, 2010, 34(24):94-97.
[9] LUO J M, XU J L, ZHENG W. Effect of WC contents on microstructure and properties of steel-bonded cemented carbide [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 1 867(184-185):850-853.
[10] RASIB S Z M, ZUHAILAWATI H. Mechanical alloying of Fe-Nb-N with different ball to powder weight ratio for the formation of Fe-NbC composite [J]. Advanced Materials Research, 2013, 620: 94-98.
[11] STALIN B, MEIGNANAMOORTHY M, RAVICHANDRAN M. Synthesis of metal matrix composites and alloys by mechanical alloying: A review [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 402:1-5.
[12] GUO X G, ZHENG Y, ZHANG G T, et al. Microstructure and mechanical properties of TiC steel-bonded carbides prepared by two-step sintering technique[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2020, 93:105 342.
[13] 秦森. 外加颗粒强化铁基材料的纳米 NbC/Fe(Fe₃C)复合粉末制备技术及应用[D]. 河北秦皇岛:燕山大学, 2014.