

抑制剂对 WC-Co 硬质合金涂层性能的影响

王学政, 王海滨, 刘雪梅, 杨 涛, 宋晓艳

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 利用原位还原碳化反应合成的超细 WC-12Co 复合粉末作为原料, 分别添加 1.0wt% 晶粒长大抑制剂即 VC、 Cr_3C_2 和 NbC, 经团聚造粒和超音速火焰(HVOF)喷涂制备了超细结构的硬质合金涂层。研究了不同晶粒长大抑制剂对涂层的显微组织结构、物相、硬度、耐磨性能和耐蚀性能的影响。结果表明, 与未添加晶粒长大抑制剂涂层相比, 添加 1.0wt% VC 或 Cr_3C_2 制备的硬质合金涂层中 WC 颗粒的平均尺寸降低了约 49%, 涂层硬度明显提高, 磨损速率降低了约 52%~55%。添加 1.0wt% NbC 对制备涂层中 WC 颗粒尺寸的抑制作用不明显, Co 粘结相中由于形成了 (W, Nb)C 化合物, 其耐蚀性获得显著提高, 但该化合物脆性大, 导致涂层耐磨性不及添加 VC 和 Cr_3C_2 制备的涂层。

关 键 词: 晶粒长大抑制剂; 超细 WC-Co 复合粉; 硬质合金涂层; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Grain Growth Inhibitor on the WC-Co Cemented Carbide Coating

WANG Xue-Zheng, WANG Hai-Bin, LIU Xue-Mei, YANG Tao, SONG Xiao-Yan

(College of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The ultrafine WC-12Co composite powder was synthesized by *in situ* reduction and carbonization reactions. Using the composite powder with an addition of 1.0wt% grain growth inhibitor (GGI) *i.e.* VC, Cr_3C_2 and NbC, as raw materials, the ultrafine-structured cemented carbide coatings were fabricated by the high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying method. Prior to thermal spraying, the powders were agglomerated into thermal spray feedstock. The effects of GGI addition on phase constitution, microstructure, hardness, and wear and corrosion properties of the coatings were investigated. The results show that the mean WC particle size of coatings with an addition of 1.0wt% VC or Cr_3C_2 decreases by about 49% as compared to that without GGI. Moreover, hardness of the coatings is significantly improved and the wear rate decreases by 52%~55%. Addition of 1.0wt% NbC has little effect on WC particle size of the coating but leads to formation of (W, Nb)C compound in the Co binder. Thus the corrosion resistance of the coating containing NbC is significantly enhanced. However, its wear resistance is lower than those with VC or Cr_3C_2 , due to high brittleness of the (W, Nb)C compound.

Key words: grain growth inhibitor; ultrafine WC-Co composite powder; cemented carbide coating; wear resistance; corrosion resistance

收稿日期: 2016-10-28; 收到修改稿日期: 2016-11-25

基金项目: 国家“863”计划主题项目 (2013AA032001); 北京市自然科学基金重点项目(2131001); 北京市自然科学基金(2154045)

863 Programs (2013AA032001); Natural Science Foundation of Beijing (2131001, 2154045)

作者简介: 王学政(1972-), 男, 博士研究生. E-mail: w2003-2008@163.com

通讯作者: 宋晓艳, 教授. E-mail: xysong@bjut.edu.cn

WC-Co 类涂层具有较高的硬度和优良的耐磨性, 在航空航天、汽车、船舶、石油化工、机械制造、电力、印刷等领域得到广泛应用^[1-4]。研究发现^[5-9], 超细/纳米粉末具有特殊的小尺寸效应和表面效应等, 因此超细/纳米结构涂层具有更低的孔隙率, 更高的结合强度, 更高的硬度、抗氧化性、耐腐蚀性, 更高的表面质量等, 从而大大拓宽了表面涂层在机构零件修复、强化和保护等领域的应用。

随着 WC 晶粒尺寸的减小, 硬质合金的力学性能明显提高^[10-12]。很多研究集中在 WC-Co 硬质合金烧结材料中添加晶粒长大抑制剂^[13-16]。然而, 在 WC-Co 类涂层中添加晶粒长大抑制剂的研究鲜见报道。因此, 本工作研究晶粒长大抑制剂 VC、Cr₃C₂ 和 NbC 对 WC-12Co 涂层耐磨性能和耐蚀性能的影响, 为研究和制备高性能的 WC-Co 类硬质合金涂层提供实验依据。

1 实验方法

以纯度分别为 99.5%、98.5%和 99.8%的蓝钨(WO_{2.9})、四氧化三钴(Co₃O₄)和炭黑(C)为原料, 按比例混合后, 采用真空原位还原碳化反应制备超细 WC-12wt%Co 复合粉末。按表 1 添加晶粒长大抑制剂 VC、Cr₃C₂ 和 NbC, 混合球磨后, 经喷雾造粒及 300℃/1h 的脱脂处理、1230℃/5h 的热处理后获得喷涂用 WC-12Co 复合粉末。以 45#钢为基体材料制备 WC-12Co 涂层。喷涂前对基体进行除锈、除油及表面喷砂粗化处理。利用美国普莱克斯公司 JP5000 超音速火焰喷涂系统, 在基体表面制备 WC-12Co 涂层, 喷涂工艺参数见表 2。

基于图像灰度法, 利用 Image-Pro Plus 6.0 软件检测涂层截面组织的孔隙度。用 FM-700 数字显微

硬度计测试涂层截面的显微硬度, 采用日本 Rigaku Ultiam IV 型 X 射线衍射仪对 WC-12Co 喷涂粉末及涂层进行物相表征。在 CFT-I 型材料表面性能综合测试仪上对经过抛光处理后的涂层试样进行往复摩擦试验, 摩擦副为 $\phi 5\text{ mm}$ 的氮化硅球, 转速为 500 r/min, 施加的载荷为 80 N, 往复距离 5 mm, 试验时间 15 min。通过 Nova NanoSEM 高分辨扫描电镜观察 WC-12Co 涂层及其磨损后的形貌。

在 IVIUM 电化学工作站上采用三电极体系测试涂层的塔菲尔曲线和电化学交流阻抗谱, 工作电极为试样, 其测试面积为 1 cm², 3.5%NaCl 溶液作为腐蚀介质, 测试温度为(25±1)℃, 铂电极与饱和甘汞电极分别作为辅助电极和参比电极。试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡一定的时间, 开路电位达到稳定后开始测试, 极化曲线的扫描范围为-1~0 V, 扫描速度为 1 mV/s, 电化学交流阻抗谱的测试频率范围为 100 kHz~10 mHz。

2 实验结果与分析

2.1 涂层的物相和厚度

图 1 为添加 1.0wt%晶粒长大抑制剂 VC、Cr₃C₂、NbC 和未添加抑制剂 WC-12Co 喷涂粉末和涂层的 XRD 曲线, 从图中可以看出, 喷涂粉末的主相是 WC 相, 并含有少量的 Co 相。经超音速火焰(HVOF)喷涂系统制备的涂层的主相为 WC 相, 同时含有少量的 W₂C 相。生成 W₂C 相的原因主要在于^[17]: 超音速火焰(HVOF)喷涂系统采用氧气作为助燃剂(参见表 2 喷涂工艺参数), 焰流温度通常超过 2700℃, WC-Co 喷涂颗粒会发生一定程度的熔化, 熔体中的 C 原子会与焰流中残留氧反应生成碳氧化物气体而丢失, 而 W、C 平衡的破坏, 会使喷涂颗粒在冷却时析出 W₂C; 另一方面在高温作用下 WC 也可以与氧直接反应生成 W₂C, 即 $4\text{WC} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{W}_2\text{C} + 2\text{CO}\uparrow$ 。涂层 XRD 图谱中 Co 峰消失, 主要是在喷涂过程中超音速火焰的温度很高, 焰流喷到温度较低的基体后发生骤冷, Co 相在涂层中以非晶相存在, 故在涂层的 XRD 图谱中没有 Co 峰存在^[18]。

图 2 是添加晶粒长大抑制剂 VC、Cr₃C₂、NbC 和未添加抑制剂 WC-12Co 涂层的横截面照片, 各涂层的平均厚度约 320 μm , 涂层比较致密, 与基体结合较好, 涂层的孔隙度小于 1%。

2.2 抑制剂对 WC 晶粒尺寸和涂层的显微硬度的影响

图 3 是添加晶粒长大抑制剂和未添加抑制剂

表 1 WC-12Co 复合粉中晶粒长大抑制剂的添加量/wt%
Table 1 Contents of grain growth inhibitor in WC-12Co composite powder/wt%

Sample	VC	Cr ₃ C ₂	NbC
N1	1	0	0
N2	0	1	0
N3	0	0	1
N4	0	0	0

表 2 WC-12Co 涂层喷涂工艺参数
Table 2 Spraying parameters of WC-12Co coating

Kerosene /GPH	Oxygen /SCFH	Distance /mm	Carrier gas /SCFH	Feed rate /(r·min ⁻¹)
6.0	2000	340	25	5.5

1 GPH=3.7854 L/h, 1 SCFH=0.4719 L/min

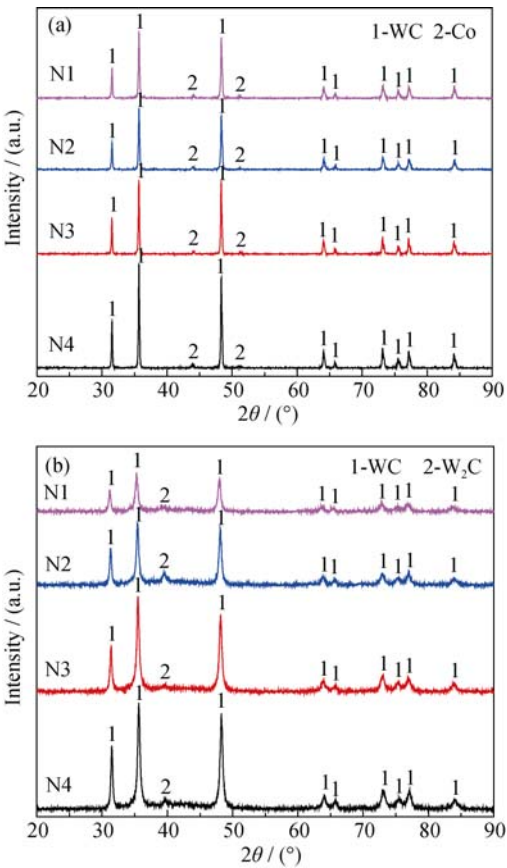


图 1 WC-12Co 喷涂粉末(a)和涂层(b)的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of WC-12Co spraying powder (a) and coating (b)

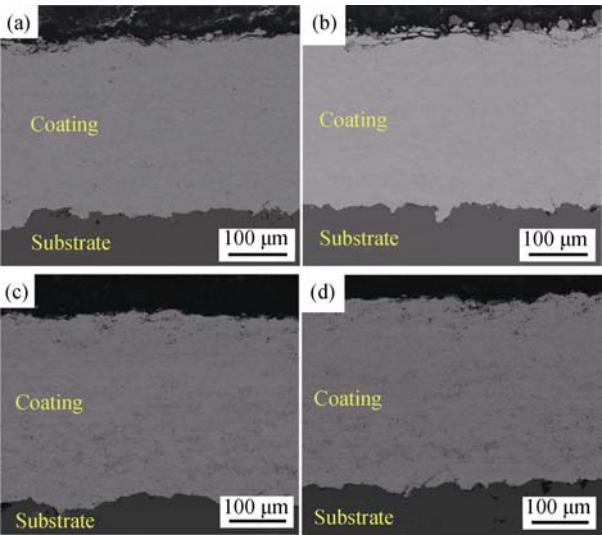


图 2 WC-12Co 涂层的 SEM 照片
Fig. 2 SEM microstructures of WC-12Co coating
(a) Sample N1; (b) Sample N2; (c) Sample N3; (d) Sample N4

WC-12Co 涂层 SEM 显微组织及 WC 晶粒尺寸分布。VC、Cr₃C₂ 是硬质合金中典型的抑制剂^[10-11,13-16,18-22], 从图 3 可以看出, 在 WC-12Co 涂层中, VC、Cr₃C₂ 的添加有效地抑制了涂层中 WC 晶粒的长大, 起到

了细化 WC 晶粒的作用。采用直线法对图 3 中 WC 晶粒的尺寸进行统计, 其中未添加抑制剂 WC-12Co 涂层即试样 N4 的 WC 晶粒平均尺寸为 0.63 μm, 而添加晶粒长大抑制剂 VC 和 Cr₃C₂ 的涂层试样 N1 和 N2 的 WC 晶粒平均尺寸分别为 0.31 μm 和 0.32 μm。但是, 添加 NbC 对涂层中 WC 晶粒的抑制长大作用不明显, 涂层中 WC 晶粒平均尺寸为 0.59 μm。

添加晶粒长大抑制剂和未添加晶粒长大抑制剂的 WC-12Co 涂层的显微硬度如表 3 所示, 从表 3 可以看出, 晶粒长大抑制剂的添加, 涂层的显微硬度提高。从图 3 中可以看出, 添加晶粒长大抑制剂, 使涂层中 WC 晶粒尺寸减小, 根据霍尔-佩奇 (Hall-Petch) 公式, 涂层的显微硬度由于 WC 晶粒尺寸的减小而提高。

2.3 涂层的摩擦磨损实验

图 4 是添加晶粒长大抑制剂 VC、Cr₃C₂ 和 NbC 对 WC-12Co 涂层磨损速率的影响, 从图中可以看出, 当添加 VC 和 Cr₃C₂ 晶粒长大抑制剂时, 试样 N1 和 N2 的磨损速率分别为 2.03×10⁻⁵ mm³/Nm 和 1.89×10⁻⁵ mm³/Nm。当添加 NbC 作为晶粒长大抑制剂时, 试样 N3 的磨损速率为 2.34×10⁻⁵ mm³/Nm。未添加晶粒长大抑制剂的试样 N4 的磨损速率为

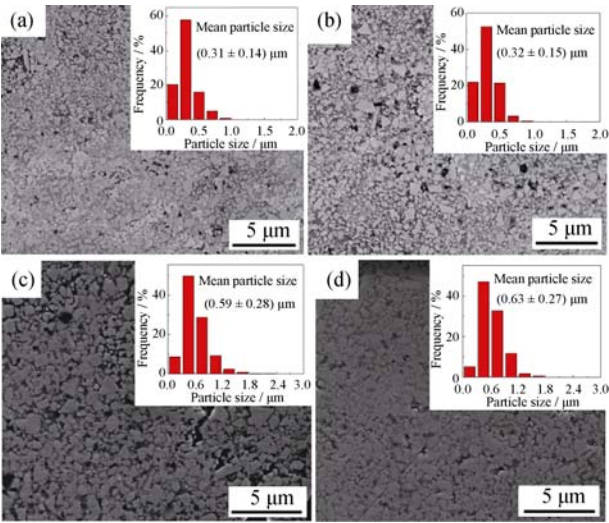


图 3 WC-12Co 涂层 SEM 显微组织及 WC 晶粒尺寸分布
Fig. 3 SEM microstructure and WC grain size distribution of WC-12Co coating
(a) Sample N1; (b) Sample N2; (c) Sample N3; (d) Sample N4

表 3 WC-12Co 涂层的显微硬度				
Table 3 Microhardness of WC-12Co coating				
Sample	N1	N2	N3	N4
Microhardness HV _{0.3}	1313±64	1283±65	1175±99	1120±88

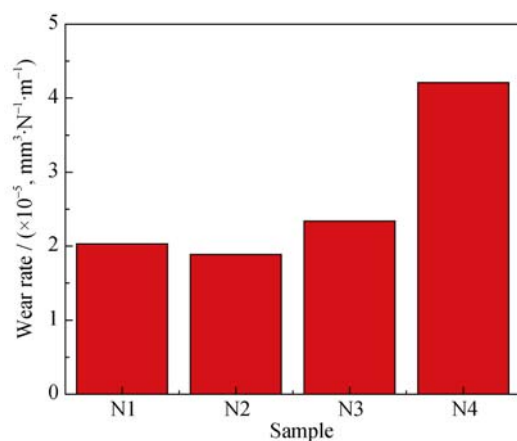


图4 WC-12Co 涂层磨损速率

Fig. 4 Wear rate curve of WC-12Co coating

$4.21 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。抑制剂的添加,使涂层的磨损速率降低了约 44%~55%。

图 5 是 WC-12Co 涂层往复摩擦实验划痕的 SEM 照片,其中图 5(a,b)是试样 N1 的划痕,图 5(c,d)是试样 N4 的划痕。从图中可以看出,与未添加晶粒长大抑制剂的涂层相比,添加晶粒长大抑制剂的涂层,摩擦后的划痕中凹坑数量明显减少,裂纹的尺寸也较之减小,可见其耐磨性得到提高。凹坑的产生与摩擦应力作用下裂纹形成有关,涂层中 WC/WC 晶界、WC 和 Co 粘结相界面及 Co 粘结相内部容易产生裂纹,随着裂纹的扩展,局部涂层材料发生块状剥落。

WC-12Co 涂层的磨损机理是在往复摩擦磨损的过程中,硬度较软的粘结相 Co 相在外加载荷的作用下从涂层中被挤出,受剪切力的作用而在摩擦

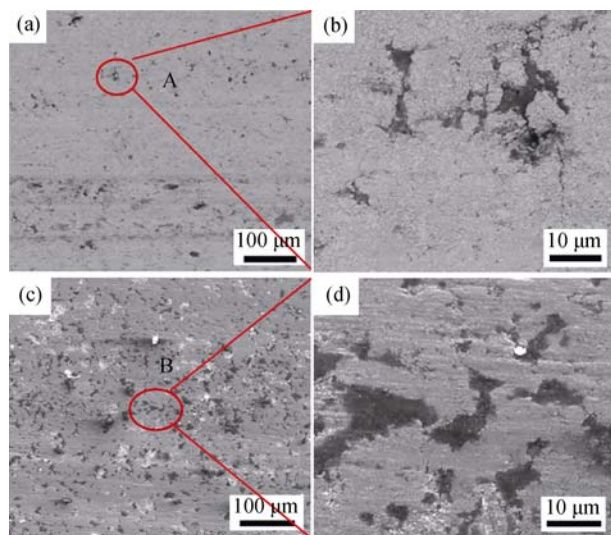


图5 涂层划痕的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of coating scratch

(a) (b) Sample N1; (c) (d) Sample N4

磨损的过程中被磨损掉,露出的硬质相 WC 颗粒直接参与到摩擦磨损中。涂层中添加晶粒长大抑制剂 VC 和 Cr_3C_2 ,一方面使涂层中 WC 晶粒的平均尺寸减小,提高涂层的显微硬度,从而提高了涂层的耐磨性;另一方面,随着涂层中 WC 晶粒尺寸的减小,增加了裂纹扩展的路径,因此也增加了裂纹扩展的阻力,使涂层韧性得到提高。同时,WC 晶粒尺寸减小,使 Co 平均自由程减小,减少了因粘结相 Co 的去除而导致硬质相大块脱落,使 Co 相的粘结作用得到更好地发挥,很好地包覆硬质相 WC 颗粒,也使涂层的耐磨性得到进一步地提高。

2.4 涂层的电化学实验

WC-12Co 涂层的塔菲尔曲线和电化学交流阻抗(EIS)图谱如图 6 所示。对于 WC-Co 涂层,其腐蚀电位越正,腐蚀电流密度越小,则材料的腐蚀速率越小,抗腐蚀能力越强^[23-24]。其中,图 6(a)和(b)是添加晶粒长大抑制剂 VC、 Cr_3C_2 、NbC 和未添加抑制剂 WC-12Co 涂层的塔菲尔曲线及其 EIS 曲线,表 4 是试样 N1~N4 的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流 I_{corr} 。从图 6(a)和表 4 可以看出,添加晶粒长大抑制剂 NbC 的涂层,其腐蚀电位 E_{corr} 最高为 -0.32 V;其次是添加 VC 的涂层,其腐蚀电位 E_{corr} 为 -0.42 V;添加 Cr_3C_2 的涂层,其腐蚀电位 E_{corr} 和未添加晶粒长

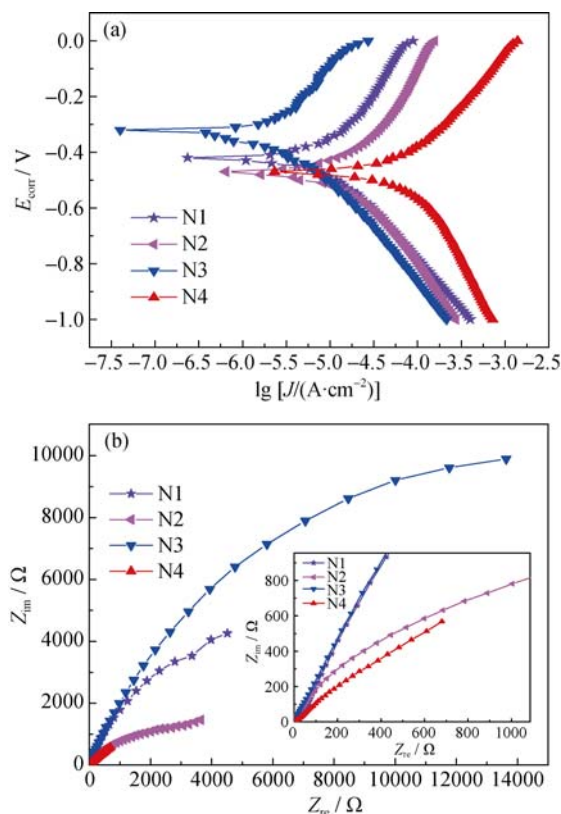


图6 WC-12Co 涂层的塔菲尔曲线和电化学交流阻抗图谱

Fig. 6 Tafel curves and EIS curves of WC-12Co coatings

表 4 WC-12Co 涂层的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流 I_{corr}				
Table 4 Corrosion potentials (E_{corr}) and current densities (I_{corr}) of WC-12Co coating				
Sample	N1	N2	N3	N4
E_{corr}/V	-0.42	-0.47	-0.32	-0.47
$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	1.109×10^{-5}	2.371×10^{-5}	3.981×10^{-6}	8.913×10^{-5}

大抑制剂的 WC-12Co 涂层的腐蚀电位 E_{corr} 均为 -0.47 V 。在腐蚀电流 I_{corr} 方面, 添加 NbC 的涂层, 其腐蚀电流 I_{corr} 最小为 $3.981\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$; 添加 VC 的涂层, 其腐蚀电流 I_{corr} 为 $1.109\times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$; 添加 Cr_3C_2 的涂层, 其腐蚀电流 I_{corr} 为 $2.371\times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$, 均比未添加晶粒长大抑制剂的 WC-12Co 涂层的腐蚀电流 I_{corr} 小。与未添加晶粒长大抑制剂的 WC-12Co 涂层相比, 添加晶粒长大抑制剂的涂层其腐蚀电流 I_{corr} 下降了约 57%~87%, 涂层的耐腐蚀性能优于未添加晶粒长大抑制剂的 WC-12Co 涂层。

图 6(b)是 WC-12Co 涂层的 EIS 曲线, 涂层的电容性半圆的直径越大, 表明涂层极化电阻越大, 其耐腐蚀性越好。涂层的 EIS 曲线进一步验证了添加晶粒长大抑制剂, 提高了 WC-12Co 涂层的耐腐蚀性能。

图 7 为添加晶粒长大抑制剂 NbC 的 WC-12Co 涂层的 SEM 照片及 EDS 图谱。涂层中添加 Nb, 在粘结相 Co 中易形成(W, Nb)C 化合物^[15-16,25-26]。Co 区中(W, Nb)C 的存在, 阻碍了 Co 相与腐蚀液的接触, 从而阻止了其腐蚀反应的发生, 提高了涂层的

耐蚀性。但是随着抑制剂含量的增加, 粗大脆性的 (W, Nb)C 相数量增加, 成为导致低应力脆性断裂的主要原因^[15-16,25-26]。因此, 随着抑制剂 NbC 含量的增加, 导致涂层的耐磨性降低。添加 VC 和 Cr_3C_2 一般固溶在粘结相 Co 中^[27], 随着 VC 和 Cr_3C_2 含量的增加, 过多的抑制剂分散在粘结相 Co 中, 因此, 添加 VC 和 Cr_3C_2 对涂层的耐蚀性影响并不显著, 且随着抑制剂量的增加, 涂层中产生孔洞的几率增大, 使涂层的耐磨性降低。

3 结论

以原位还原碳化反应合成的超细 WC-12Co 复合粉末为初始材料, 分别添加 1.0wt%晶粒长大抑制剂 VC、 Cr_3C_2 和 NbC, 经团聚造粒和超音速火焰喷涂制备了系列 WC-12Co 涂层。研究发现, Cr_3C_2 、VC 对涂层中 WC 晶粒长大的抑制作用明显, 添加后涂层中 WC 晶粒细化, 涂层的显微硬度和耐磨性提高显著。与未添加晶粒长大抑制剂的涂层相比, 涂层中 WC 晶粒尺寸降低了约 49%, 耐磨性提高, 涂层的磨损速率降低了约 52%~55%。添加 NbC 后涂层具有较好的耐腐蚀性, 与未添加晶粒长大抑制剂的涂层相比, 其腐蚀电位 E_{corr} 提高了约 32%, 腐蚀电流 I_{corr} 降低了约 95%, 优于添加 Cr_3C_2 、VC 的涂层。但对涂层中 WC 的晶粒尺寸和涂层的显微硬度及涂层的耐磨性的影响不及 Cr_3C_2 、VC 对涂层的影响明显。

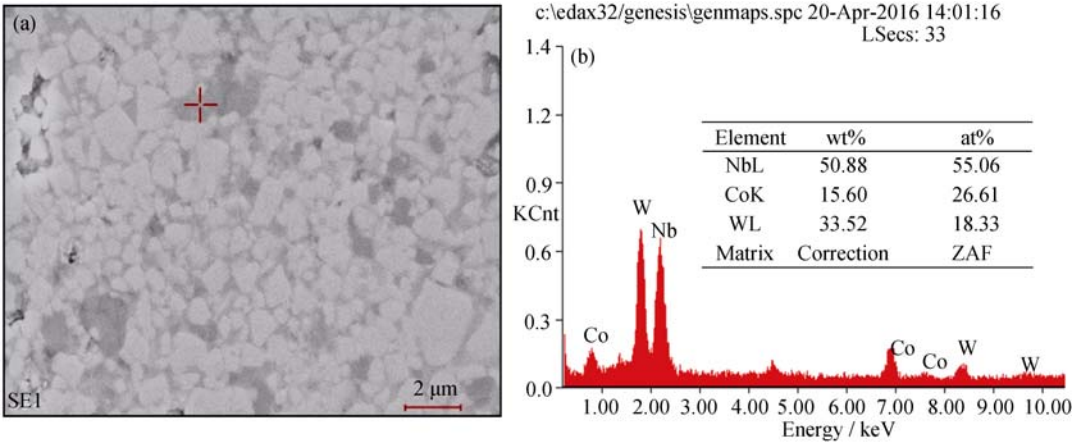


图 7 添加 NbC 的 WC-12Co 涂层的 SEM 照片(a)和相应位置的 EDS 分析结果(b)
Fig. 7 EDS analysis of the WC-12Co coating with addition of NbC

参考文献:

[1] TKADLETZ MICHAEL, SCHALK NINA, DANIEL ROSTISLAV, et al. Advanced characterization methods for wear resistant hard coatings: A review on recent progress. *Surf. Coat. Technol.*, 2016, 285: 31–46.

[2] BERGER LUTZ-MICHAEL. Application of hardmetals as thermal spray coatings. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2015, 49: 350–364.

[3] DING ZHANG-XIONG, WAN WEN-CHEN, ZHAO HUI, et al.

- Research progress and prospect of WC-Co composite coatings prepared by thermal spraying. *J. Therm. Spray Technol.*, 2012, **4**(2): 1–5.
- [4] RAJINIKANTH V, VENKATESWARLU K. An investigation of sliding wear behaviour of WC-Co coating. *Tribol. Int.*, 2011, **44**(12): 1711–1719.
- [5] YUAN JIAN-HUI, MA CHUN-WEI, YANG SHANG-LEI, *et al.* Improving the wear resistance of HVOF sprayed WC-Co coatings by adding submicron-sized WC particles at the splats' interfaces. *Surf. Coat. Technol.*, 2016, **285**: 17–23.
- [6] ANTONOV M, VEINTHAL R, YUNG D L, *et al.* Mapping of impact-abrasive wear performance of WC-Co cemented carbides. *Wear*, 2015, **332–333**: 971–978.
- [7] ESPINOSA-FERNÁNDEZ L, BORRELL A, SALVADOR M D, *et al.* Sliding wear behavior of WC-Co-Cr₃C₂-VC composites fabricated by conventional and non-conventional techniques. *Wear*, 2013, **307**(1/2): 60–67.
- [8] SONG XIAO-YAN. Low-cost & short-term preparation and applications of ultrafine and nano-scaled WC-Co composite powders. *China Tungsten Industry*, 2010, **25**(3): 19–23.
- [9] ZHOU KE-SONG, DENG CHUN-MING, LIU MIN, *et al.* Characterizations of fatigue and salt spray corrosion resistance of hvaf sprayed WC-17Co and WC-10Co4Cr coatings on the substrate of 300M Steel. *Rare Met. Mater. Eng.*, 2009, **38**(4): 671–676.
- [10] FU JUN, SONG XIAO-YAN, WEI CHONG-BIN, *et al.* Effect of combined addition of grain growth inhibitors on the cemented carbides prepared by WC-Co composite powder. *Rare Met. Mater. Eng.*, 2014, **43**(8): 1928–1934.
- [11] SUGIYAMA I, MIZUMUKAI Y, TANIUCHI T, *et al.* Three-dimensional morphology of (W,V)C_x in VC-doped WC-Co hard metals. *Scr. Mater.*, 2013, **69**(6): 473–476.
- [12] CHEN HUI, LUAN DAO-CHENG, WANG ZHENG-YUN, *et al.* Effects of inhibitors on the properties of ultra fine WC-Co cemented carbide. *China Tungsten Industry*, 2011, **26**(1): 34–37.
- [13] LIN NAN, HE YUE-HUI, WU CHONG-HU, *et al.* Fabrication of tungsten carbide-vanadium carbide core-shell structure powders and their application as an inhibitor for the sintering of cemented carbides. *Scr. Mater.*, 2012, **67**(10): 826–829.
- [14] BONACHE V, SALVADOR M D, FERNÁNDEZ A, *et al.* Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2011, **29**(2): 202–208.
- [15] XIAO DAI-HONG, HE YUE-HUI, LUO WEI-HONG, *et al.* Effect of VC and NbC additions on microstructure and properties of ultrafine WC-10Co cemented carbides. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, **19**(6): 1520–1525.
- [16] HUANG S G, LI L, VANMEENSEL K, *et al.* Cr₃C₂ and NbC doped WC-Co cemented carbides prepared by pulsed electric current sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2007, **25**(5): 417–422.
- [17] BAN Z G, SHAW L L. Characterization of thermal sprayed nanostructured WC-Co coatings derived from nanocrystalline WC-18wt%Co powders. *J. Therm. Spray Technol.*, 2003, **12**(1): 112–119.
- [18] WANG QUN, ZHANG SHI-YING, CHENG YING-LIANG, *et al.* Wear and corrosion performance of WC-10Co4Cr coatings deposited by different HVOF and HVAF spraying processes. *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **218**(1): 127–136.
- [19] LI XIAO-FENG, LIU YONG, WEI WEI, *et al.* Influence of NbC and VC on microstructures and mechanical properties of WC-Co functionally graded cemented carbides. *Mater. Des.*, 2016, **90**: 562–567.
- [20] KE DE-QING, PAN YING-JUN, LU XU-FENG, *et al.* Influence and effectivity of Sm₂O₃ and Cr₃C₂ grain growth inhibitors on sintering of WCoB-TiC based cermets. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(10): 15235–15240.
- [21] AL-AQEELI N, SAHEB N, LAOUI T, *et al.* VC and Cr₃C₂ doped WC-based nano-cermets prepared by MA and SPS. *Ceram. Int.*, 2014, **40**: 11759–11765.
- [22] OUYANG CHEN-XIN, ZHU SHI-GEN, LI D Y. Corrosion and corrosive wear behavior of WC-MgO composites with and without grain-growth inhibitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **615**: 146–155.
- [23] HONG SHENG, WU YU-PING, ZHENG YU-GUI, *et al.* Microstructure and electrochemical properties of nanostructured WC-10Co-4Cr coating prepared by HVOF spraying. *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **235**(22): 582–588.
- [24] PICAS JOSEP A, RUPÉREZ ELISA, PUNSET MIQUEL, *et al.* Influence of HVOF spraying parameters on the corrosion resistance of WC-CoCr coatings in strong acidic environment. *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **225**: 47–57.
- [25] ZHOU WEI, XIONG JI, WAN WEI-CAI, *et al.* The effect of NbC on mechanical properties and fracture behavior of WC-10Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2015, **50**: 72–78.
- [26] HUANG S G, LIU R L, LI L, *et al.* NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC-Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2008, **26**(5): 389–395.
- [27] LI NING, QIU YOU-XU, ZHANG WEI, *et al.* Influence and function of Inhibitor VC/Cr₃C₂ on the grain growth in super fine WC-Co cermets. *Rare Met. Mater. Eng.*, 2007, **36**(10): 1763–1766.