DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20160173

晶粒长大抑制剂 VC 对原位生成 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷的影响

徐源源,潘应君,柯德庆,杨 林,王 盼

(省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室(武汉科技大学),武汉 430081)

摘 要:为细化 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷晶粒,改善其组织,提高其力学性能,以 WC、TiB_2和 Co 粉末为主要原材料,采用真空液相原位反应烧结工艺,在 1 400 ℃真空烧结炉中制备了 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷.利用 FE-SEM、EDS 和 XRD 等技术,研究了不同含量的晶粒长大抑制剂 VC 对 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷组织、物相构成、硬度、密度、耐磨性及抗弯强度和断口形貌等性能的影响.结果表明:添加适量的 VC 能有效细化 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷晶粒,使得材料获得更均匀细小的微观组织,增加材料韧性和断口不平整性,增强材料抗弯强度,并且提高硬度、密度和耐磨性;当 VC 的质量分数增加到 0.9%时,金属陶瓷的晶粒平均尺寸可细化到约 1.3 μm,硬度随之升高到 91.5 HRA,抗弯强度达到 794 MPa;但 VC 的质量分数继续增加到 1.2%、1.5%时,其硬度、密度、耐磨性及抗弯强度均会有所降低.

关键词:WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷;真空液相原位反应烧结;晶粒长大抑制剂;VC

中图分类号:TB331 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-0299(2017)02-0059-07

Effect of grain growth inhibitor VC on in situ formation of WCoB-TiC-Co multiphase metal-ceramics

XU Yuanyuan, PAN Yingjun, KE Deqing, YANG Lin, WANG Pan

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy(Wuhan University of Science and Technology), Wuhan 430081, China)

Abstract: In order to refine the grain of WCoB-TiC-Co double phase cermet and improve its microstructure and mechanical properties, using WC, TiB_2 and Co powders as main raw materials, WCoB-TiC-Co multiphase metal-ceramics were prepared by in-situ liquid-phase reaction sintering at 1 400 ℃ in the vacuum furnace. The effect of contents of VC grain growth inhibitor on microstructure, phase composition, hardness, density, wear resistance, bending strength and the fracture surface of multiphase metal-ceramics were studied by FE-SEM, EDS and XRD. The results show that, with the addition of a proper VC content, the grain growth of WCoB-TiC-Co multiphase metal-ceramics was effectively suppressed, and the toughness, fracture unevenness, bending strength, hardness and wear resistance of the materials were enhanced. When 0.9wt.% VC was added, the average grain size of WCoB-TiC-Co multiphase metal-ceramics was only 1.3 μm, and, the hardness and the bending strength were 91.5 HRA and 794 MPa, respectively. As the content of VC increased from 1.2wt.% to 1.5wt.%, the hardness, density, wear resistance and bending strength of WCoB-TiC-Co multiphase metal-ceramics reduced gradually.

Keywords: WCoB-TiC-Co muhiphase metal-ceramics;liquid phasereaction sintering;grain growth inhibitor;VC

三元硼化物基金属陶瓷是一种由二元硼化物与金属反应,生成的一种晶粒细小并分布均匀的性能优良的新型硼化物硬质材料,具有很好的机械性能、化学稳定性和杰出的耐磨损、耐腐蚀性能[1-3],并且有其独特的实际应用[4].其中,以 Mo_2FeB_2、Mo_2NiB_2和 WCoB 为硬质相的材料分别

收稿日期:2016-06-02. **网络出版时间**:2017-03-13.
基金项目:省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室青年基金资助项目(2016QN18).
作者简介:徐源源(1990—),男,硕士研究生;
潘应君(1965—),男,教授,博士生导师.
通信作者:潘应君, E-mail:hbwhpyj@163.com.

具有很好的耐磨性、很高的耐腐蚀性和很好的耐高温性能[5-7].WCoB 以其高硬度、耐高温的特点,在航天、军工、冶金、汽车、切削等方面均有一定的应用.

1966 年, Haschke 和 Nowotny[8] 首先提到 WCoB,1967 年,Jeitschko[9] 研究了 MoCoB 的晶体结构,并且判定 WCoB 和 WFeB 与 MoCoB 是同类型且有相似的晶体结构,1968 年,Kuz′ma 等[10] 完全确定了 MoCoB 的晶体结构并且测定了 WCoB 所有的晶格参数,指出 WCoB 具有类似于 $PbCl_2$ 结构[11-12].自 20 世纪 80 年代,日本的 ToYo Kohan[13] 公司以原位反应液相烧结工艺研制出包括 WCoB 在内的三元硼化物基金属陶瓷后,Saez[11] 等又以 WC、TiB_2 和 Co 为原料,通过液相反应烧结制备出了以 WCoB-TiC 为主要硬质相的新型 WCoB 复相金属陶瓷,并对其组织性能进行了研究.因 WCoB-TiC-Co 强韧性低,可靠性差,影响了其广泛的推广使用,但是强韧性可通过晶粒细化、添加增韧材料[14] 等方法得到改善.目前,国内对 WCoB 的研究还不是很多,国内外众多学者在金属碳化物为晶粒抑制剂对 WC-Co 等金属陶瓷组织和性能的改变做了大量研究[15-21],探讨了金属碳化物作为晶粒抑制剂的作用机理,并指出金属碳化物确实能有效抑止金属陶瓷晶粒长大,优化其综合性能.

本文以 WC、TiB_2 和 Co 为原料粉末,VC 作为晶粒长大抑制剂,通过原位反应液相真空烧结工艺制备 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷,并对其显微组织、物相组成、硬度、密度、耐磨性、抗弯强度及断口形貌进行研究分析.

1 实 验

实验以纯度大于 99% 的 WC、TiB_2、Co 和 VC 粉末为原料,成分配比(质量分数)如表 1 所示,编号分别为 A、B、C、D、E 和 F,该 6 种成分配比中 VC 的质量分数分别为 0、0.3%、0.6%、0.9%、1.2% 和 1.5%.

表 1 成分配比表(质量分数/%)

Table 1 Compositions of the samples (mass fraction/%)

Samples	WC	TiB_2	Co	VC
A	59.2	21.2	19.6	0
B	58.9	21.2	19.6	0.3
C	58.6	21.2	19.6	0.6
D	58.3	21.2	19.6	0.9
E	58.0	21.2	19.6	1.2
F	57.7	21.2	19.6	1.5

试样经磨削抛光后,采用带能谱分析仪(EDS)的 FIBNova 400 Nano 型场发射扫描电镜(F-SEM)观察试样显微组织、断口形貌和微区合金元素;用 XPertPRO MPD 型 X 射线衍射分析仪(XRD)分析物相组成;

利用 IPP6.0 软件测定晶粒尺寸;利用 HR-150A洛氏硬度计测量其硬度,测定 9 个不同点的硬度,取其平均值;利用阿基米德排水法测试试样密度,密度为测定 3 组数据的平均值;以 WTM-1E 微型摩擦磨损试验仪在室温对试样进行磨损试验,试样平台直径为 Φ50 mm,磨球为金刚石,试样尺寸为 Φ10 mm×10 mm,试验载荷 100 g,主轴转速 100~3 500 r/min 可调;采用三点弯曲法在 CMT5105 型电子万能试验机上测材料抗弯强度跨距为 20 mm,加载速率为 2 mm/min,每种成分配比测定 3 个试样取平均值.

2 结果与讨论

2.1 VC 对 WCoB-TiC-Co 复相金属陶显微组织的影响

图 1 所示(a)~(f)分别对应表 1 中 A、B、C、D、E 和 F 6 种不同成分配比的显微组织.由图 1 可知:当 VC 添加量为 0 时,晶粒平均尺寸约为 3.0 μm(如图 1(a)所示);随着 VC 含量的增加,晶粒尺寸越来越细小,当 VC 质量分数达 0.9% 时,晶粒平均尺寸可减小到约 1.3 μm(如图 1(d)所示);当 VC 的质量分数继续添加到 1.5%时,晶粒继续细化,但不明显,这说明 VC 能够抑制晶粒的连续长大和异常长大.

晶粒抑制剂 VC 的作用机理可能是,在烧结过程中由于烧结驱动力大,硬质相晶粒极容易通过聚晶长大和溶解析出长大机制而出现粗化现象.在液相烧结过程中,添加的少量抑制剂 VC 溶解在 Co 液体中,降低了 W 和 B 在 Co 中的溶解度,有助于降低硬质相长大速度和析出速率;VC 可在液相 Co 中形成稳定的金属/非金属原子团,即 W、V/C 原子团,这种原子团阻碍了溶解在 Co 中的 W 和 B 原子在相邻晶粒间液相偏移,导致聚晶长大过程中晶界的迁移受阻,从而抑制了硬质相晶粒的长大.在随后的冷却过程中,含量较少,低于粘结相饱和度的抑制剂难以析出,在粘结相中以固溶形式存在,过量的抑制剂会在硬质相晶界处偏析[15],其具体反应机理有待进一步研究分析.对于晶粒长大抑制剂 VC 来说,最佳添加质量分数为 3%~5%(相对于粘结相 Co 来说),添加量达到液相最大饱和度时,抑止效果最佳,当晶粒抑

制剂添加过量时,抑制剂在 Co 粘结相中趋于饱和,抑止效果减弱甚至停止.VC 在添加过程中,会增加试样孔隙率,当添加量超过液相饱和度时,孔隙率增加较为明显[22].

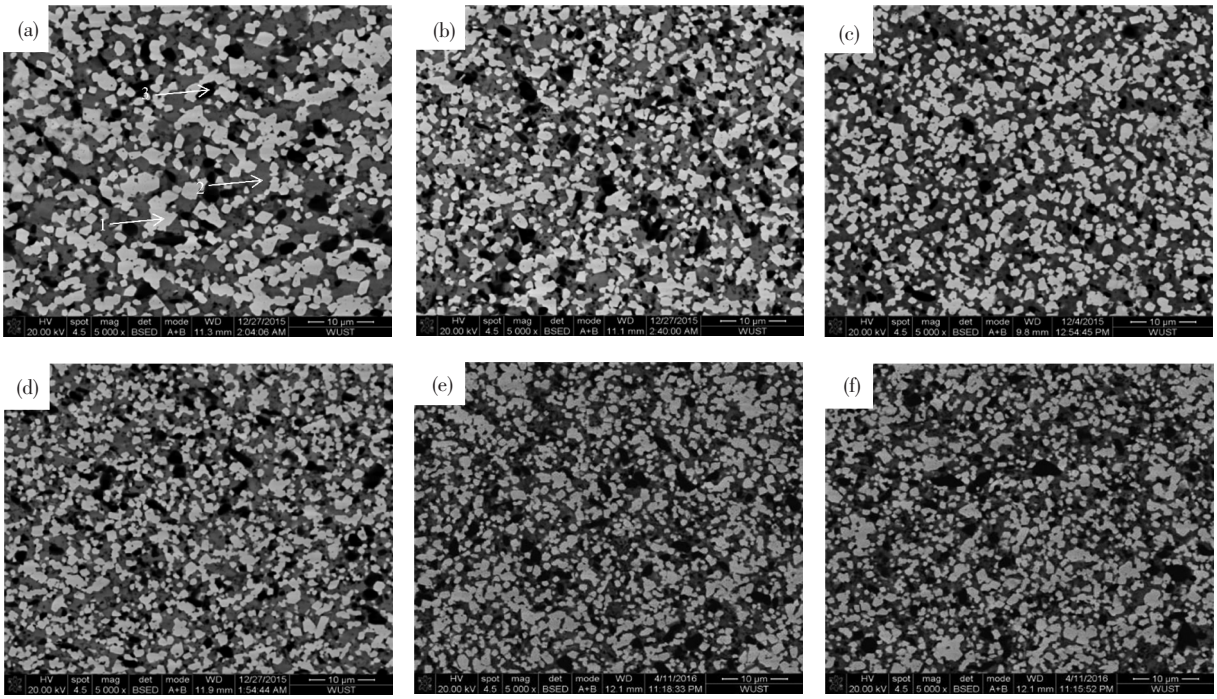


图 1　不同 VC 含量的 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷的微观组织形貌

Fig.1　SEM micrographs of WCoB-TiC-Co muhiphase metal-ceramics with different mounts of VC: (a) 0; (b) 0.3%; (c) 0.6%; (d) 0.9%; (e) 1.2%; (f) 1.5%

对 6 种不同 VC 含量的试样进行 X 射线衍射分析,结果如图 2 所示.由图 2 可知,晶粒长大抑制剂 VC 的添加对物相组成没有影响,主要因为 VC 添加量少,溶解在粘结相 Co 中,当 VC 添加量过大时,会大量析出在硬质相与粘结相之间的晶界处,不参与液相间的相互反应.表 1 所述成分中,19.6%的 Co 基本完全反应生成 W_2CoB_2,极少量残余在硬质相晶粒之间.

WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷中主要物相为 W_2CoB_2,同时还含有少量 WCoB、TiB_2、TiC、Co_2B 和 Co, 其机理反应式如式(1)、(2)、(3)所示[23]:

$$WC + xCo + TiB_2 \longrightarrow WCoB + TiC + Co_{x-1}B, \quad (1)$$

$$WCoB + WC \longrightarrow Co_6W_6C + W_2CoB_2, \quad (2)$$

$$WCoB \longrightarrow W_2CoB_2 + Co. \quad (3)$$

根据 XRD 谱图结果与反应机理可知,复合陶瓷试样中主要的 W_2CoB_2 相是 WCoB 相在 1 150 ℃以上逐渐发生分解,生成的含 Co 量较低的三元硼化物[12].

对图 1(a)中不同颜色区域进行能谱分析,箭头 1 所指白色相能谱结果如图 3(a)所示,箭头 2 所指灰色相能谱如图 3(b)所示,箭头 3 所指黑色相能谱如图 3(c)所示.由图 3 可知,白色相中含有较多的重元素 W 和 Co,根据图 2 的 XRD 谱图和图 3 能谱对比分析,可以确定白色相为 W_2CoB_2;灰色相原子组成以 Ti、W 和 C 为主,主要相组成是 TiC,同时少量 W 溶于 TiC 相中,形成部分(W,Ti)C 固溶体;近球形黑色相为烧结后留下的空隙,不规则的黑色相为反应残留的 TiB_2.

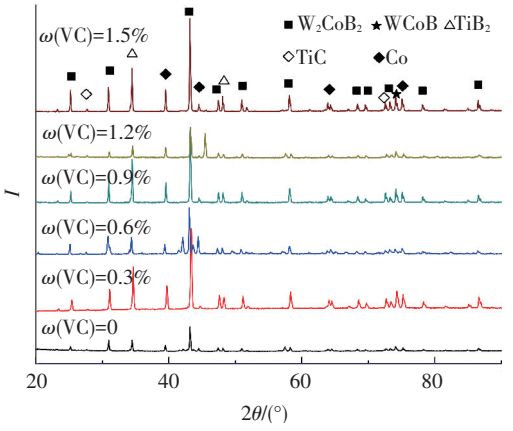


图 2　不同 VC 含量的 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷的 XRD 谱图

Fig.2　XRD patterns of WC_0B-TiC-Co muhiphase metal-ceramics with different content of VC

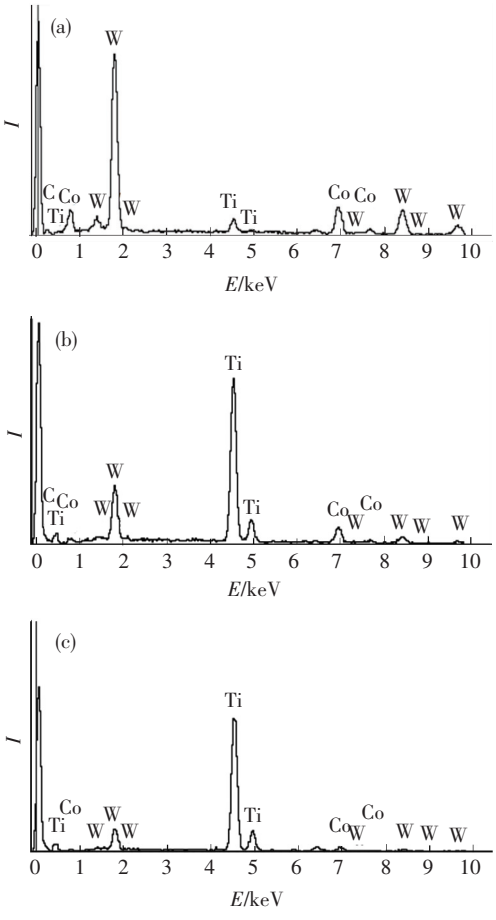


图 3 不同颜色相的能谱分析

Fig.3 EDS analysis of different color regions: (a) white phase spectrum; (b) gray phase spectrum; (c) black phase spectrum

2.2 VC 对 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷硬度和密度的影响

图 4 为添加不同含量的 VC 对 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷试样硬度与密度的影响.从图 4 可以看出:随着 VC 含量的增加,WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷的硬度随之增大,当 VC 质量分数达到 0.9%时,有效地抑制了液相烧结过程中晶粒的长大,细化了晶粒,使得 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷硬度有所提高,硬度可达到 91.5 HRA;VC 继续添加至 1.2%、1.5%时,硬度有所下降,原因可能为 VC 添加剂量超过了液相最大饱和度,在该烧结温度下,液相流动困难,孔隙率增加较为明显,导致硬质相分布不均匀,且多余抑制剂在硬质相晶界偏析,使硬度有所下降.随着 VC 的增加,WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷的密度有所增加,在 VC 质量分数为 0.9%时达到最大值,因为添加晶粒抑制剂后,使得晶粒更小,单位体积内晶粒数目增多,材料密度增加,继续添加可能超过了液相最大饱和度,单位体积内孔隙率增加较为明显,导致密度有所降低.

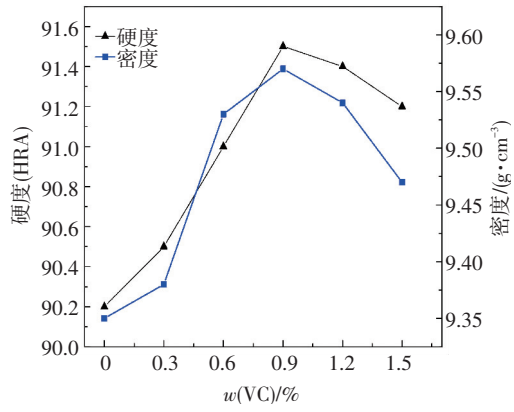


图 4 不同 VC 含量的 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷的硬度和密度

Fig.4 Hardness and density of WC_0 B-TiC-Co muhiphase metal-ceramics with different content of VC

2.3 VC 对 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷磨损性

图 5 所示为试样磨损损失质量与磨损时间之间的关系曲线,可以看出,WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷具有很好的耐磨性.

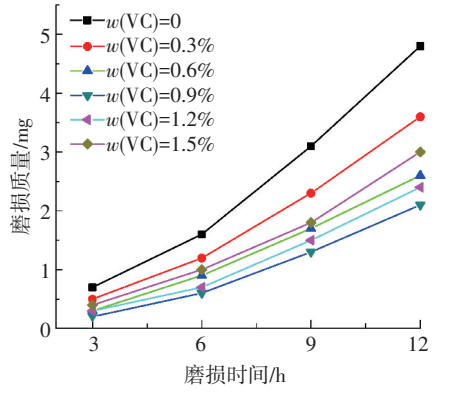


图 5 不同 VC 含量的 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷磨损损失质量和磨损时间关系

Fig.5 The relationship between wear time and mass loss of WCoB-TiC-Co muhiphase metal-ceramics

未添加 VC 的试样在相同时间内损失量最大,随着 VC 质量分数增加至 0.9%时,试样磨损质量减少,表现出的耐磨性越好,因为添加适量晶粒抑制剂 VC,能有效地抑制原位液相烧结的硬质相颗粒长大,细化晶粒,增加了材料的硬度,而硬度又是反映耐磨性的重要指标,所以随着硬度的增加,磨损损失质量降低,耐磨性越好.VC 质量分数继续添加至 1.2%、1.5%时,超过液相最大饱和度,孔隙率增大明显,对耐磨性的影响超过晶粒细化带来的作用,磨损质量有所增大,耐磨性有所降低.VC 含量相对较少,且大部分固溶在粘结相中,对耐磨性影响难以产生决定性的影响.

2.4　VC 对 WCoB-TiC-Co 复相金属陶抗弯强度的影响

图 6 所示为 VC 添加量与抗弯强度的关系.由图 6 可以看出,WCoB-TiC-Co 复相金属陶抗弯强度较低,只达到 558 MPa,主要是因为受组织中的缺陷如微孔隙、粗大晶粒的影响.

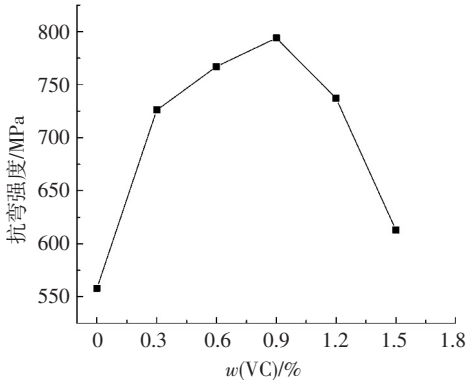


图 6　不同 VC 含量的 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷的抗弯强度

Fig.6　Bending strength of WC_0B-TiC-Co muhiphase metal-ceramics with different content of VC

VC 的添加可明显增强其抗弯强度,之后抗弯强度增强稍微缓慢,当 VC 质量分数达到 0.9% 时,WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷抗弯强度可达到 794MPa,这是因为随着晶粒抑制剂VC的添加,有效地抑制了晶粒的长大,细化晶粒,同时在液相饱和度以内,孔隙率增加不明显,晶粒的细化带来韧性增强效果高于孔隙增加带来的不利影响,抗弯强度有所提高.当 VC 质量分数继续添加至 1.2%、1.5%时,超过液相最大饱和度,孔隙率增大明显,而且硬质相分布不均匀,严重影响其抗弯强度,此时抗弯强度会有所降低.WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷脆性较大,有待通过其他处理进一步提高其抗弯强度.

2.5　添加 VC 后的 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷的断口分析

图 7 所示(a)~(f)分别对应表 1 中 A、B、C、D、E 和 F 6 种不同成分配比的断口形貌.从 SEM 照片中可以看出,WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷有明显的解理断口,塑性变形很难发生.在加压断裂过程中,随着外加载荷逐渐增大,试样下表面的应变逐渐增大,试样下表面承受最大张应力的部位开始萌生显微裂纹,显微裂纹首先在粗大硬质相粒子内部和硬质相粒子聚集和桥接处界面及孔隙地带萌生;已开裂硬质相粒子中的裂纹粗化及较小硬质相粒子开始产生显微裂纹;随着应变量进一步增大显微裂纹张大粗化到一定程度时便发生裂纹的扩展,断续裂纹撕裂钢基体相形成连续裂纹导致试样完全断裂[24].

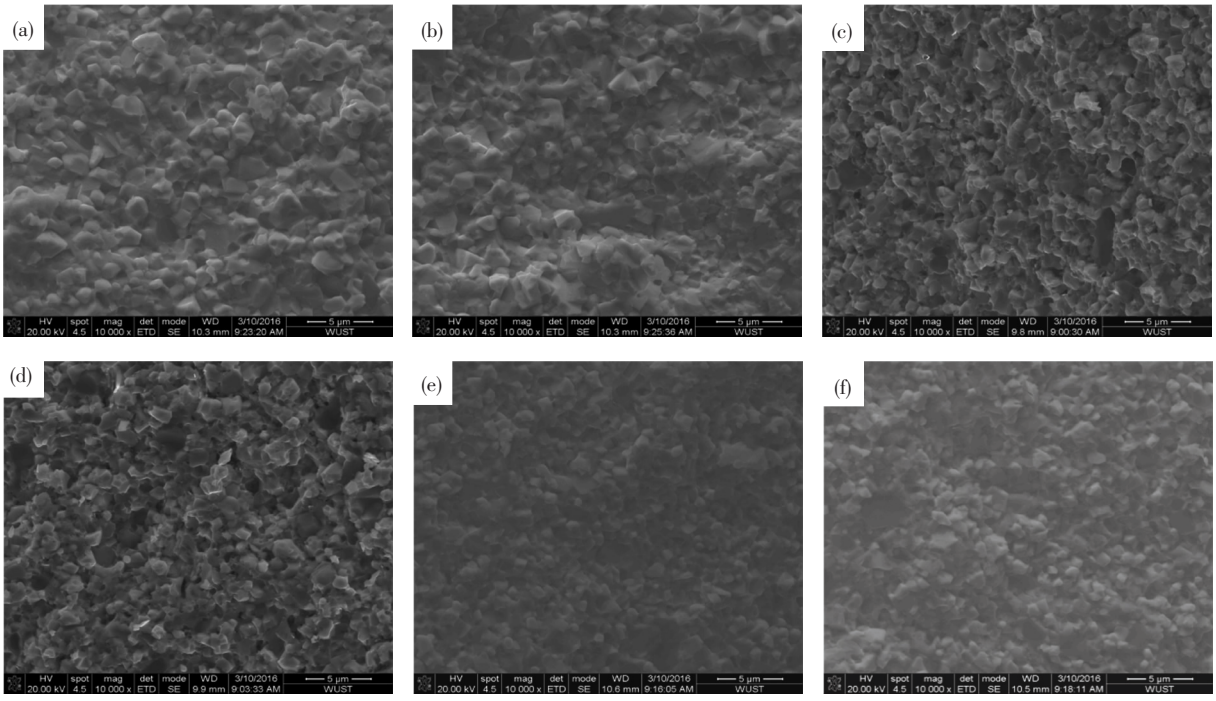


图 7　不同 VC 含量的 WCoB-TiC-Co 复相金属陶瓷的断口形貌

Fig.7　Fracture surface of WC_0B-TiC-Co muhiphase metal-ceramics with the different amounts of VC: (a) 0; (b) 0.3%; (c) 0.6%; (d) 0.9%; (e) 1.2%; (f) 1.5%

如图7(a)所示,大量硬质相粒子较为粗大,应力增加过程中,硬质相粒子聚集和桥接处界面成为主要裂纹源,并扩展,最后断裂;随着VC的添加,晶粒尺寸变得更为细小,断裂面不平整性增加,有韧窝显现,如图7(b)、(c)、(d)所示,材料的强韧性有所改善,晶粒细化会使显微裂纹的萌生和扩展被延缓,提高材料的抗脆性断裂能力,但是WCoB-TiC-Co复相金属陶瓷脆性本质仍很显著.如图7(e)、(f)所示,当VC继续增加时,超过液相最大饱和度,孔隙率增加明显,基体内大量孔隙和脆性第三相成为了裂纹源,随着应力增加,裂纹产生、扩展及断裂,韧性降低较为明显.

3 结 论

1)添加适量VC晶粒抑制剂可以有效细化原位生成的WCoB-TiC-Co复相金属陶瓷晶粒.当VC质量分数达到0.9%时,晶粒平均尺寸可达到约1.3 μm;VC继续添加晶粒尺寸有所减小,但是不明显.

2)随着VC含量的增加,原位反应生成的WCoB-TiC-Co复相金属陶瓷的孔隙率会持续增加,硬度和抗弯强度都呈现先增大后减小的趋势.当VC质量分数达到0.9%时,其硬度和抗弯强度分别可达到最大值91.5 HRA和794 MPa,此时,材料具有最佳的耐磨性.

参考文献:

[1] 王永国,李兆前,黄传真,等.三元硼化物基金属陶瓷的研究进展[J]. 材料导报,2001,15(9):9-11.
WANG Yongguo, LI Zhaoqian, HUANG Chuanzhen, et al. Development of ternary boride base cermet [J]. Materials Review, 2001, 15(9): 9-11.

[2] 董飞,刘福田,芦令超,等.三元硼化物基金属陶瓷的制备及性能研究[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2004,18(1):28-30.
DONG Fei, LIU Futian, LU Lingchao, et al. Production and properties's study of the ternary-boride based cermet[J]. Journal of Jinan University (Natural Science Edition), 2004, 18(1): 28-30.

[3] 承新,郑勇,于海军,等.三元硼化物基金属陶瓷的研究进展[J]. 材料导报,2007,21(7):52-54.
CHENG Xin, ZHENG Yong, YU Haijun, et al. Research progress in the ternary boride base cermets [J]. Mater Rev, 2007, 21(7): 52-54.

[4] 刘福田,黄巍玲,李文虎,等.金属陶瓷覆层-钢基体界面结合状态的研究[J].材料科学与工艺,2005,13(5):452-455.
LIU Futian, HUANG Weiling, LI Wenhu, et al. Study on bond interface between ternary boride cermet cladding and steel substrate[J]. Materials Science & Technology, 2005, 13(5): 452-455.

[5] TAKAGI K, KOMAI M, IDE T, et al. Effect of Ni on the mechanical properties of Fe, Mo boride hard alloys [J]. Gastrointestinal Endoscopy, 1987, 65(5): AB300.

[6] 李文虎. 三元硼化物金属陶瓷的研究进展[J].粉末冶金工业,2008,18(4):36-39.
LI Wenhu. Research progress on the ternary boride cerment [J]. Powder Metallurgy Industry, 2008, 18(4): 36-39.

[7] TAKAGI K I. Development and application of high strength ternary boride base cermets [J]. Chem Inform, 2006, 37(48): 2809-2818.

[8] HASCHKE H, NOWOTNY H. Untersuchungen in den dreistoffen(Mo,W)-(Fe,Co,Ni)-B[J]. Monatshefte fur Chemie-Chemical Monthly, 1966, 97(5): 1458-1468.

[9] JEITSCHKO W. The crystal structure of MoCoB and related compounds[J]. Acta Crystallographica Section B, 1968, 24(7): 930-934.

[10] KUZ'MA Yu B, KRIPYAKEVICH P I, CHEPIGA M V. Crystal structures of the compounds MoCoB, WCoB and WFeB[J]. Journal of Structural Chemistry, 1968, 9(2): 268-269.

[11] SÁEZ A, ARENAS F, VIDAL E. Microstructure development of WCoB-TiC based hard materials[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003, 21(1/2): 13-18.

[12] 柯德庆,潘应君,张恒,等. Cr3C2对WCoB-TiC金属陶瓷组织和性能的影响[J]. 材料导报,2015,29(18):80-83.
KE Deqing, PAN Yingjun, ZHANG Heng, et al. Effect of dopped Cr_3C_2 on microstructure and properties of WCoB-TiC based cermets[J]. Materials Review, 2015, 29(18): 80-83.

[13] TAKAGI K, YAMASAKI Y. Effects of Mo/B atomic ratio on the mechanical properties and structure of Mo_2NiB_2 boride base cermets with Cr and V additions [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 154(1): 263-268.

[14] 沈军,张法明,孙剑飞. 陶瓷/碳纳米管复合材料的制备、性能及韧化机理[J].材料科学与工艺,2006,14(2):165-170.
SHEN Jun, ZHANG Faming, SUN Jianfei. Preparation, properties and toughing mechanisms of carbon nanotubes reinforced ceramic matrix composites[J]. Materials Science & Technology, 2006, 14(2): 165-170.

[15] 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 Jun, SONG Xiaoyan, WEI Chongbin, 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.

[16] 张贺佳,陈礼清,王文广,等.超细晶 WC-10Co 硬质合金制备的主要影响因素[J].有色金属科学与工程,2014,5(6):47-52.
ZHANG Hejia, CHEN Liqing, WANG Wenguang, et al. Main factors influencing preparation of ultra-fine grained WC - 10Co cemented carbide[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014,5(6):47-52.

[17] ZHENG D, LI X, LI Y, et al.Zirconia-toughened WC with/without VC and Cr_3C_2 [J]. Ceramics International, 2014,40(1):2011-2016.

[18] POETSCHKE J, RICHTER V, HOLKE R. Influence and effectivity of VC and Cr_3C_2 grain growth inhibitors on sintering of binderless tungsten carbide [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012,31:218-223.

[19] SUN L, YANG T, JIA C, et al. VC, Cr_3C_2 doped ultrafine WC-Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering[J].International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(2):147-152.

[20] MAHMOODAN M, ALIAKBARZADEH H, GHOLAMIPOUR R. Sintering of WC-10%Co nano powders containing TaC and VC grain growth inhibitors[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011,21(5):1080-1084.

[21] KE D, PAN Y, LU X, et al. Influence and effectivity of Sm_2O_3 and Cr_3C_2 grain growth inhibitors on sintering of WCoB-TiC based cermets [J]. Ceramics International,2015,41(10):15235-15240.

[22] 李炯义,曹顺华,林信平. 硬质合金中的晶粒长大抑制剂[J]. 硬质合金,2004,21(1):56-60.
LI Jionyi, CAO Shunhua, LIN Xinping. Grain growth inhibitor in cemented carbide[J].Cemented Carbide, 2004,21(1):56-60.

[23] 孙帆,郑勇,吴鹏,等.三元硼化物基硬质合金烧结过程中的相变和微观组织的演化[J]. 硬质合金,2010,27(6)::332-337.
SUN Fan, ZHENG Yong, WU Peng, et al. Phase transformation and microstructure evolution of ternary boride based cemented carbide during sintering[J]. Cemented Carbide,2010,27(6):332-337.

[24] 游兴河,李晓明,施绍明. WC 系钢结硬质合金断裂过程与断裂机制的研究[J].粉末冶金技术,1988,6(3):141-146.
YOU Xinghe, LI Xiaoming, SHI Shaoming. A study of racture process and fracture mechanism of WC base stell-bonded carbide [J]. Powder Metallurgy Technology,1988,6(3):141-146.

(**编辑**　程利冬)