

文章编号: 1004-0609(2005)06-0823-06

纳米晶 WC-Co 硬质合金中 WC 晶粒度的定量测量^①

林晨光, 袁冠森

(北京有色金属研究总院 粉末冶金及特种材料研究所, 北京 100088)

摘 要: 通过改进金相样品的制备方法, 将纳米晶 WC-10Co 硬质合金在场发射扫描电镜 10 万倍放大倍率下可获得衬度良好、WC 晶粒轮廓清晰的二次电子像。采用截距法定量测量了合金中 WC 晶粒尺寸, 结果表明: WC 晶粒尺寸分布范围为 12~109 nm, 平均晶粒尺寸 45 nm, 对应的三维 WC 平均晶粒度为 70 nm。根据合金中 WC 在低角度($20^\circ \leq 50^\circ$) 的 $(001)_{WC}$, $(100)_{WC}$ 和 $(101)_{WC}$ 晶面衍射峰数据, 用 X 射线衍射 Scherrer 公式测定的 WC 晶粒度的统计平均值为 91 nm, 与定量金相分析结果接近并且都进入了纳米尺度范畴。实验还比较了 WC 晶粒的统计数量和人为因素对评估数据的影响。

关键词: 硬质合金; 纳米晶; 碳化钨; 晶粒度

中图分类号: TB 383; TF 125.3

文献标识码: A

Quantitative measure of WC grain size in nanocrystalline WC-Co hardmetal

LIN Chen-guang, YUAN Guan-sen

(Powder Metallurgy and Special Materials Department,

General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Nanocrystalline WC-10Co hardmetal can be made by doping a new invented VC-based multi-grain growth inhibitor and suitable technical processing. The specification for quantitative measuring the grain size of WC in the alloy was explored. Under modified metallographic sample making and Murakami etching condition, the 100 000 multiple magnified second electron(SE) images with good contrast and clear profile of WC grain for the alloy can be obtained by FESEM. The linear interception (LI) method was used to quantitatively measure the interception of WC grain in the collected SE images. The results show that the distribution of WC grain size is 12~109 nm; the average interception of WC grains is 45 nm and the corresponding 3D mean grain size of WC is 70 nm. In another way, the grain size of WC was determined by XRD Scherrer formulation for $(001)_{WC}$, $(100)_{WC}$ and $(101)_{WC}$ peaks at low bragg angles($20^\circ \leq 50^\circ$). The calculated average value is 91 nm, which is agreeable with measured 3D grain size of WC and can be auribed to nano scale. The effects of counted grain numbers and human factor on the statistic data are also investigated and discussed.

Key words: hardmetals; nanocrystalline; WC; grain size

WC 平均晶粒度小于 $0.5 \mu\text{m}$ 的超细晶 WC-Co 硬质合金(超细硬质合金)以及 WC 平均晶粒度小于 $0.2 \mu\text{m}$ 的纳米晶 WC-Co 硬质合金(纳米硬质合金)^[1] 的硬度、抗弯强度、耐磨性、切削寿命系数等

性能的显著提高对硬质合金和金属加工制造业的发展正在产生具有深远意义的影响。这些重要的材料性能是组织敏感性的, WC 是高熔点、高模量的硬质相, 是超细和纳米 WC-Co 硬质合金的主体, 质

① 基金项目: 中国-奥地利政府间科技合作资助项目(2000-VI A-17)

收稿日期: 2004-12-23; 修订日期: 2005-03-22

作者简介: 林晨光(1956-), 男, 教授级高级工程师。

通讯作者: 林晨光, 电话: 010-82241201; 传真: 010-62375262; E-mail: pm@mail.grinm.com.cn

量分数通常都在 80% 以上, 其晶粒尺寸的大小及其形态对 Co 粘结相及合金性能至关重要。然而, 目前普遍接受的 WC 晶粒度的清晰定义和定量测量标准尚未建立, 硬质合金生产企业和研究机构仍普遍使用金相图谱对比和“细”、“中”、“粗”等不明确的专业名词术语描述合金的微观组织结构, 难以说明数据的真实意义、精确度和重现性。由于在光学显微镜下难以分辨 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下的 WC 晶粒, 普通硬质合金常用的金相图谱对比法和带有计算机图像处理软件的光学自动图像分析仪对定量测定超细和纳米硬质合金的 WC 晶粒度难以奏效; 工业上简便易行的 X 射线衍射法和磁矫顽力法虽可间接快速测量合金的平均晶粒度, 但需以直接观测的定量分析结果为依据。因而探讨定量测量合金中 WC 晶粒尺寸及其分布的方法对于超细和纳米硬质合金的研究开发、产品质量控制以及生产、销售、使用者之间分析检测标准的统一都具有重要的实际意义, 一直受到国际硬质合金界的普遍关注。

对超细和纳米硬质合金中 WC 晶粒度进行定量测量面临的主要难点如下。

1) 典型的密排六方 WC 晶体 ($a=0.2906\ \text{nm}$, $c=0.2837\ \text{nm}$) 的三维形貌为三棱柱或截角三棱柱体 (TTP 晶体, 如图 1 所示), 基面为 $\{0001\}$, 棱柱面为 $\{1010\}$ 面^[2, 3]。从不同角度看到的晶体呈现出不同的断面几何形状和面积, 如何定义具有明确意义的 WC 晶粒尺寸难以达成共识, 因而从合金试样断口的三维形貌精确测定 WC 晶粒度的复杂性和难度较大。

2) WC 晶体的二维截面尺寸和形状难以反映

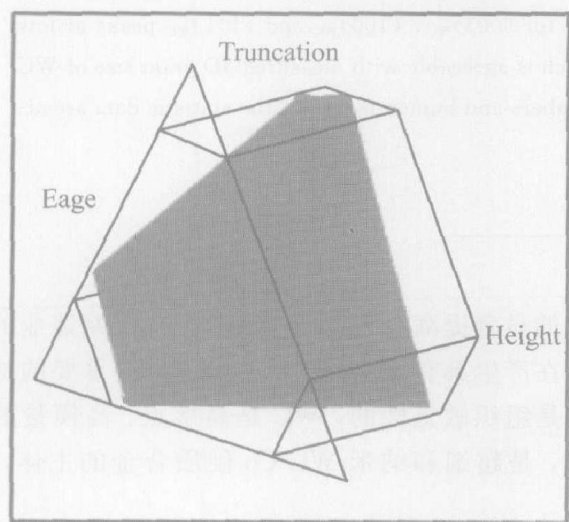


图 1 WC TTP 晶体结构的三维形貌示意图

Fig. 1 Diagram showing truncated triangular prism (TTP) structure of WC

晶体的实际整体尺寸和形状。例如: 在合金的抛光断面上看到的微小晶粒可能是某粗大 WC 晶粒的小截面。在二维截面上观察到的 WC 晶粒尺寸一般总是小于晶体相应的投影尺寸, 导致测量数据一般小于实际的晶粒尺寸, 需建立二维平面上尺度测量数据到三维空间尺度测量数据的定量转换关系。2003 年, Engqvist 等^[4]报道了在合金的抛光断面上测定 WC 的平均晶粒度和粒度分布后, 将样品中的 Co 粘结相用盐酸溶除, 然后用 SEM 逐个测算 WC 颗粒的最大投影面积及其等效圆直径, 建立二维平面与三维空间分析结果之间转换关系的实验。实验结果验证了 1953 年提出的 Fullman 转换系数的有效性。将对 WC 晶粒的一维或二维测量结果按照 Fullman 系数转换成三维空间球体的尺寸, 才能进行有效的数据对比, 使该难题的解决取得了重要进展。更为重要的是, 二维平面上的金相组织结构分析技术的理论和实践较为成熟, 分析方法和数据在统计学意义上的可操作性、可比性和重复性强, 长期以来为工业界普遍采用。

3) 迄今未能获得 WC 平均晶粒度小于 $100\ \text{nm}$ 的合金样品, 没有关于 WC 平均晶粒度小于 $100\ \text{nm}$ 硬质合金微观组织结构方面的研究报道, 难以在纳米尺度范围内开展 WC 晶粒度定量测量方法的实际验证。

本文作者近年来研究了新型 VC 基复合晶粒生长抑制剂 (VMGGI) 及其对超细和纳米 WC-Co 硬质合金制备工艺、微观组织结构和性能影响。最近的电镜实验观察到, 以 WC-VMGGI-Co 体系的超细和纳米粉末为原料, 在适当的工艺条件下, 用场辅助液相烧结法可获得完全致密的 WC-Co 两相合金, 合金中的 WC 晶粒尺寸小于 $100\ \text{nm}$ 。在纳米水平上用定量金相分析法对获得的 WC-10Co 纳米硬质合金抛光样品中的 WC 晶粒进行定量测量, 并与 X 射线衍射法的测试数据进行对比, 旨在探讨纳米硬质合金中 WC 平均晶粒度、粒度分布的测量规范, 为纳米硬质合金制备工艺技术的研究开发建立必要的分析测试方法。

1 实验

1.1 金相样品的制备方法

用粉末冶金工艺制备的硬质合金中 WC 晶粒的空间分布具有随机性。为了满足金相分析对试样具有代表性的基本要求, 实验用完全致密化的 WC-10Co 纳米硬质合金中 WC 晶粒度的定量金相分析

在 $d\ 12\ \text{mm} \times 8\ \text{mm}$ 样品的纵截面上进行。微量添加的新型 VC 基复合晶粒生长抑制剂的效果明显, 合金的硬度极高 ($HV_{30}\ 1\ 950 \sim 2\ 050$), 用盘式金刚石锯片切割样品时比普通合金应减少 50% 以上的进给量并加大冷却剂流量以避免因切割发热引起内部组织的失真变化。

用有机树脂镶样后, 金相试样的制备与普通金相分析的制样过程基本相同: 首先在 $120\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ 金刚石磨盘上进行粗磨, 在充分去除切割表面热影响区和变形层的同时, 应保证整个试样端面的平整度和平行度; 抛光过程在自动抛光机上逐次用 $15 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 金刚石悬浮抛光液将试样的端面用“低表面应力抛光法”制成镜面且表面无划痕的金相样品。

超细和纳米 WC-Co 两相硬质合金中的 WC/Co 界面面积是普通硬质合金的数倍乃至数量级。合金试样只需用化学腐蚀法显现 WC 晶粒, 即可获得 WC 晶粒为灰白色, 钴相呈现灰黑色的两相组织, 实现 WC 晶粒轮廓清晰可辨的观察效果。在室温条件下, 当采用新配制的 Murakami 浸蚀剂腐蚀超细和纳米硬质合金试样中的 WC 相时, 其腐蚀显露微观组织结构的过程比普通合金快, 从 Murakami 浸蚀液中取出的样品腐蚀面应及时用清水冲洗, 然后用滴管点滴无水酒精使之覆盖抛光样品表面并快速吹干。

1.2 微观组织结构的观察方法

由于纳米硬质合金的微观组织结构微细, 在 MeF₃ 型数码光学显微镜最高的 1600 倍放大倍率下难以分辨合金中 WC 晶粒的形貌、粒度及其分布等重要细节 (见图 2), 但可用于观测非均匀生长的粗大 WC 晶粒的几何形貌和分布状况。

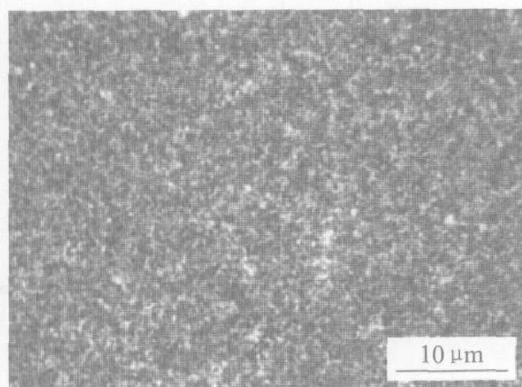


图 2 纳米晶 WC-10Co 合金的金相显微组织

Fig. 2 Metallographic microstructure of nano-grained WC-10Co hardmetal

欧美等工业发达国家的硬质合金生产企业和研究机构通常对放大 2 万倍的超细 WC-Co 合金的 SEM 图像进行分析、比较, 以辨别其微观组织结构的差异。然而, 普通 JSM-840 型扫描电镜 (SEM) 在 2 万倍下观察却难以看清纳米硬质合金微观组织结构的细节, 效果不理想。经反复实验验证, WC-10Co 合金样品用 Philips XL30 S-FEG 型高分辨场发射扫描电镜 (FESEM) 观察, 在仪器工作电压 5 kV, 电流 $3 \times 10^{-10}\ \text{A}$ 条件下, 放大 10 万倍后可得到由灰白色 WC 硬质相和灰黑色 Co 粘结相构成的二次电子像 (SE 像), 如图 3 所示。

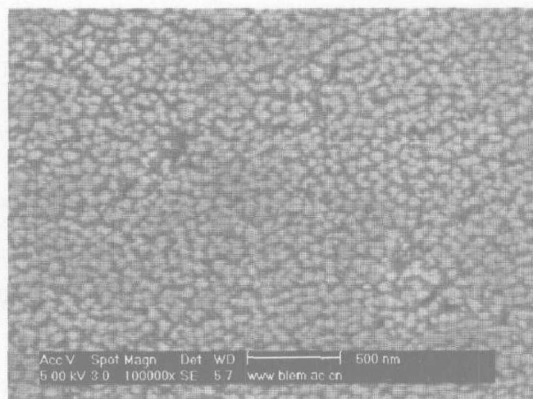


图 3 纳米晶 WC-10Co 合金的 FESEM 显微组织的二次电子像

Fig. 3 SE image of nano-grained WC-10Co hardmetal by FESEM

由于 WC 硬质相和 Co 粘结相的硬度和化学性质差异较大, 在适当的金相样品制备条件下, 样品表面形貌特征通过二次电子像的相衬度和 WC 晶界形貌表达, 可作为进行 WC 晶粒度定量分析的基础。一般根据统计晶粒数量的需要, 收集样品中任意 3~10 个视场的二次电子像。

1.3 微观组织结构的定量测量方法及其选择依据

我国 GB 6394-86《金属平均晶粒度测定法》国家标准^[5]和美国 ASTM E112-96《测定平均晶粒度的标准试验方法》^[6]中定量分析合金晶粒度采用截距法 (linear interception method—LI 法) 和等效圆直径法 (equivalent circle diameter method—ECD 法)。LI 法是用合金抛光断面上任意线段中每个 WC 晶粒截距 l 的统计平均长度 L_{wc} 代表 WC 的平均晶粒度。ECD 法是将统计的 WC 晶粒的平均面积转换成等面积的圆, 用等面积圆的直径代表 WC 的晶粒度。英国国家物理实验室 (NPL) 十余年来致力于用物理学和统计学方法结合计算机模拟进行硬

质合金微观组织结构的定量测量和分析评价研究^[7~11]；2004 年 6 月在美国芝加哥召开的 PM²TEC 会议上，NPL 的 Roebuck 等^[2]报道 WC 晶粒度从亚微米级到微米级的 WC-6Co 系列至 WC-25Co 系列合金的 SEM 图像中约 100 000 个晶粒的统计结果。分析数据表明 LI 法与 ECD 法晶粒度的相关性可由经验方程表示为

$$d_{\text{ECD}} = \sqrt{\frac{4}{\pi}} d_{\text{LI}} \approx 1.3 d_{\text{LI}} \quad (1)$$

NPL 开发的 Polychop 计算机程序模拟显示：该线性相关关系与 WC 晶粒的粒度分布无关；晶粒的形状、三棱柱晶体截角的数量和晶体相对尺寸等因素影响很小。

文献[12, 13]均推荐采用 LI 法作为对硬质合金中 WC 晶粒度定量测量的标准方法，主要原因有。

1) 只在一维尺度进行测量的 LI 法对所测晶粒的形状没有限制，可适用于 WC 等各种非均匀等轴晶粒的测定，并且 Co 含量的变化不影响对 WC 晶粒度的分析结果^[5, 13]。

2) 在二维尺度进行测量的 ECD 法需根据衬度的差异对整个视场的多相组织进行相分离，使每一数字图像只包含某一种衬度范围的相元，然后进行测量和统计计算。人工参与的相分离过程容易把部分粘结相 Co 误认为是 WC 晶粒面积的一部分，导致测量值比实际 WC 晶粒大^[14]。而在适当的放大倍率下，LI 法在测量线段上逐个测定 WC 晶粒的截距 I 时，可将衬度不同的 Co 粘结相的截距分离，使测量数据精度较高。

3) LI 法可获得晶粒的粒度分布数据，有助于对合金微观组织结构的均匀性进行评价。

实际操作是利用计算机图形分析软件中的线段长度测量功能测定 FESEM 收集到的二次电子图像上任意纵向、横向平行测量线段上 WC 晶粒的相交截距(l)。截距按下式转换成实际长度(I)：

$$I = \frac{l}{L} \times M \quad (2)$$

式中 L 为 FESEM 图像长度标尺的测量长度； M 为 FESEM 图像长度标尺的标称尺寸。

1.4 X 射线衍射线宽法测定 WC 平均晶粒度

合金的金相样品可用于 X 射线衍射分析。实验仪器为 Philips APD-10 型 X 射线衍射仪。衍射条件：辐射为 CuK α ，波长(λ)为 0.154 06 nm；40 kV，40 mA；石墨单色器，正比计数管；25°~80°范围台

阶扫描，步进为 0.02°，4(°)/min。计算和测定合金中 WC 晶粒在低角度(20°~50°)范围内的(001)_{WC}，(100)_{WC}，(101)_{WC} 3 条衍射峰平滑谱线的半高宽 FWHM 和 2 θ 角位置。

超细和纳米硬质合金中的 WC 晶粒为细小单晶体，其 X 射线衍射峰平滑谱线半高强度处的线宽度(半高宽) $B_{1/2}$ 对 WC 晶粒度的变化较为敏感并与布拉格衍射角(θ)和平均 WC 晶粒度(d)满足 Scherrer 公式：

$$d = \frac{0.89\lambda}{B_{1/2} \cos \theta} \quad (3)$$

式中 $B_{1/2}$ 表示单纯因晶粒度细化引起的衍射峰的半高宽，单位为弧度，是实测半高宽 FWHM 与仪器宽化半高宽 FWHM_s之差：

$$B_{1/2} = \text{FWHM} - \text{FWHM}_s \quad (4)$$

FWHM_s通过测定奥地利塞伯斯托夫研究中心提供的致密 WC 体材标样(以 1.5 μm 高纯 WC 粉末为原料)的相应衍射峰的半高宽得到。由于超细硬质合金中 WC 相中的位错密度很低^[3]，因而未扣除二类晶格畸变对 FWHM 宽化效应的贡献。

为提高分析数据的可靠性，分别对 20°~50°的 3 条 WC 低角度衍射峰进行二次以上的重复测算，求得 WC 平均晶粒度。虽然高角度衍射峰的宽化效应更加明显，但高角度衍射线的 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 分裂将影响衍射峰宽化的测量数值^[15]，使测量精度下降。

2 结果与讨论

2.1 WC 晶粒尺寸的定量金相分析

用截距法对所选视场内 1 162 个 WC 晶粒统计分析的频度分布曲线如图 4 所示。实验数据统计结

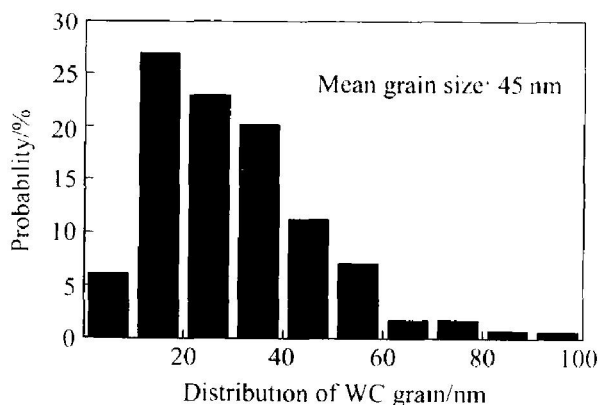


图 4 纳米晶 WC-10Co 合金的 WC 晶粒平均尺寸及其粒度分布

Fig. 4 Distribution and average value of WC grain size in nano-grained WC-10Co hardmetal

果表明: 合金样品中可测量的最小 WC 晶粒尺寸为 12 nm 左右; 合金样品的 WC 平均晶粒尺寸 L_{WC} 为 45 nm, 最大的 WC 晶粒尺寸为 109 nm 左右。

人为因素对分析数据的影响结果列于表 1。从表 1 数据不难发现, 同一操作人员使用不同的分析软件对同一纳米晶硬质合金样品进行重复测量的误差较小, 平均 WC 晶粒尺寸和最大晶粒尺寸的波动只有约 5 nm; 而由于视觉辨识能力、分析判断习惯、操作熟练程度等方面的差异, 不同的操作人员运用相同分析软件对同一样品测量平均 WC 晶粒尺寸和最大晶粒尺寸的误差可扩大到 10~ 15 nm。人为因素对测量数据影响的研究尚需在更多的实验室之间对流动样品进行循环比对分析和统计。

虽然依据截距法原理在二维截面上一维测量 WC 的晶粒尺寸简便易行, 但测量数据具有统计性质, 数据的稳定性和测量精度必须要用足够的测量晶粒数量来保证。表 1 中的数据显示, 测量的晶粒数量在 200 个以上, 获得的统计数据具有较好的一致性, 证实了定量金相原理在纳米尺度测量纳米晶硬质合金中 WC 晶粒度的可行性^[16], 其关键环节是在 10 万倍左右的高放大倍率下, FESEM 能获得衬度良好、清晰的二次电子图像。然而多次电镜实验都遇到了 FESEM 的聚焦电子束与纳米硬质合金样品表面交相互作用时间稍长, 便产生可能来自于界面极化、自发极化等目前尚不明原因的极化现象, 使收集的电子图像产生漂移, 聚焦困难, 获得

满足要求的清晰图像并非易事。能否在观察具有较高磁性能的纳米硬质合金时避免这一现象, 有待进一步的研究。

将实验数据进行 Fullman 三维转换的结果列于表 2。结果显示, 本实验的 WC-10Co 合金样品中的 WC 晶粒度进入了公认的纳米尺度范围。

2.2 WC 晶粒尺寸的 X 射线衍射半高宽法测定

X 射线衍射线线宽法 (Scherrer 公式) 测定的 WC 平均晶粒度的数据列于表 3。表 3 数据表明, 对 WC 晶粒在低角度 ($2\theta \leq 50^\circ$) 范围内的 (001)_{WC}, (100)_{WC}, (101)_{WC} 3 条衍射峰进行平滑拟合, 将平滑谱线的半高宽 FWHM 和布拉格角 2θ 带入 Scherrer 公式得到的 WC 平均晶粒度的统计平均值与扫描电镜图像的定量金相分析结果接近。

与普通微米级硬质合金相比, 纳米硬质合金中 WC 晶粒的 X 射线衍射峰的半高宽宽化效应明显。在不断完善的数据积累基础上, 建立该粒度效应与定量金相测量数据之间的定量关系, 将有助于修正 X 射线衍射晶粒度测量值与实际值的偏差。

与定量金相法相比, X 射线衍射法是测定超细和纳米硬质合金中 WC 平均晶粒度的快速、便捷方法; 合金中参与衍射效应的 WC 晶粒数量多、剪代表剪性强; 定量化评价数据的物理意义明确; 样品制备较为简单、分析成本低; 在科研开发和工业生产中都可得到广泛应用。

表 1 不同操作者对 WC 晶粒度分析结果的比较

Table 1 Comparison of WC grain size measurement between different operators				
Operator	Minimum grain size/ nm	Mean grain size/ nm	Maximum grain size/ nm	Counted number
Operator A Software A	15	50	108	438
Operator A Software B	15	45	105	247
Operator B Software B	12	42	93	270
Operator C Software B	12	44	109	207

表 2 WC 晶粒尺寸从一维到三维的转换

Table 2 Transformation of WC grain size from 1D to 3D for spherical shape			
Measuring method	Fullman coefficient	Mean grain size/ nm	3D grain size/ nm
LI	1. 50 - 1. 56 ^[15]	45	68 - 70

表 3 Scherrer 公式测定的
纳米晶 WC-10Co 硬质合金的晶粒度

Table 3 Mean WC grain size determined
by Scherrer formula

Peak	$B_{1/2}/\text{rad}$	$2\theta/^\circ$	d/nm
(001) _{WC}	0.084	31.41	97
(100) _{WC}	0.097	35.54	85
(101) _{WC}	0.095	48.19	91
Average value			91

3 结论

1) 在适当的样品制备条件下,在场发射扫描电镜 100 000 倍放大倍率下获得衬度良好、WC 晶粒轮廓清晰的二次电子图像,是对纳米晶 WC-Co 硬质合金的 WC 晶粒度进行定量金相分析的关键环节。

2) 应用计算机图形分析软件中的线段长度测量功能,用截距法在多视场随机线段上的测量结果表明:WC 晶粒的数量大于 200 个,获得的统计数据具有良好的代表性;合金中 WC 晶粒尺寸分布范围为 12~109 nm;平均晶粒尺寸为 45 nm,对应的三维 WC 平均晶粒度为 70 nm。

3) 相同操作人员使用不同分析软件对合金样品测量的 WC 平均晶粒尺寸和最大晶粒尺寸的波动约为 5 nm;而不同的操作人员运用相同分析软件进行测量时,由于视觉辨识能力、分析判断习惯、操作熟练程度等方面的差异,WC 平均晶粒尺寸和最大晶粒尺寸的误差可扩大到 10~15 nm。

4) 测量合金中的 WC 晶粒在低角度 ($2\theta \leq 50^\circ$) 范围内的 (001)_{WC}, (100)_{WC} 和 (101)_{WC} 衍射峰数据,用 X 射线衍射线宽法 (Scherrer 公式) 分别测定的 WC 平均晶粒度的统计平均值为 91 nm,与合金微观组织的定量分析结果接近并都进入了纳米尺度范畴。

REFERENCES

- [1] Roebuck B. Ultrafine Grained Hardmetals Grain Size and Distribution[R]. NPL Measurement Note 03.1, Teddington, United Kingdom: National Physical Laboratory, 2001.
- [2] Brookes K. Measuring up to the task of quantifying grain size[J]. Metal Powder Report, 2004, 59(9): 26-29.
- [3] Jia K, Fischer T E, Gallois B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites [J]. Nanostructured Materials, 1998, 10(5): 875-891.
- [4] Engqvist H, Uhrenius B. Determination of the average grain size of cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2003, 21(1-2): 31-35.
- [5] GB 6394-86. 金属平均晶粒度测定法[S]. GB 6394-86. Methods for Estimating the Average Grain Size in Metals[S].
- [6] ASTM E112-96. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size[S].
- [7] Roebuck B. Measuring WC grain size distribution[J]. Metal Powder Report, 1999, 54(4): 20-24.
- [8] Roebuck B, Gee M G. Modeling effect of structure size distribution on strength and toughness of hardmetals[J]. Metal Powder Report, 1998, 53(4): 40-44.
- [9] Roebuck B. Magnetic moment (saturation) measurements on hardmetals[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1996, 14(5-6): 419-424.
- [10] Gee M G, Roebuck B, Andren H O, et al. Constituent phase nano-indentation of WC/Co and Ti(C, N) hard metals[J]. Mater Sci Eng A, 1996, A209(1-2): 128-136.
- [11] Roebuck B. Terminology, testing, properties, imaging and models for fine-grained hardmetals[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13(5): 265-279.
- [12] Roebuck B, Bennett E G, Gee M G. Grain size measurement methods for WC/Co hardmetals[A]. Bildstein H, Eck R. Proc. 13th International Plansee Seminar Vol. 2 [C]. Reutte Austria: Metallwerk Plansee, 1993. 273-292.
- [13] 黄志峰, 周涛, 陈亮. WC 晶粒定量测量研究[J]. 粉末冶金材料与工程, 2001, 6(3): 251-254. HUANG Zhifeng, ZHOU Tao, CHEN Liang. Research on quantitative measure of WC grain[J]. P/M Materials Science & Engineering, 2001, 6(3): 251-254.
- [14] 孙丽虹, 贺从训, 林晨光, 等. 稀土元素对 YG8 硬质合金晶粒度的影响[J]. 中国稀土学报, 1992, 10(1): 83-85. SUN Lihong, HE Cong-xun, LIN Cheng-guang, et al. Effects of RE elements on grain size in WC-8Co hardmetal[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1992, 10(1): 83-85.
- [15] 张力德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 147-148. ZHANG Lide, MU Jimei. Nano Materials and Nano Structures[M]. Beijing: Science Press, 2001. 147-148.
- [16] Roebuck B. The Metallographic Measurement of Hardmetal Grain Size[R]. NPL Good practice guide No. 15, Teddington, United Kingdom: National Physical Laboratory, 1999. (编辑 陈爱华)