



烧结工艺和 Y_2O_3 添加量对 Ti(C,N) 基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响

孙万昌, 张佩, 李攀, 余晓林, 魏汉军, 赵坤, 张峰

(西安科技大学 材料学院, 西安 710054)

摘要: 以 TiC、TiN、Ni、Co 等粉末为主要原料, 以稀土 Y_2O_3 为添加剂, 采用无压烧结技术制备 Ti(C,N) 基金属陶瓷, 研究烧结工艺和稀土 Y_2O_3 添加量对 Ti(C,N) 基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响。结果表明: 随着温度的升高, TiC、TiN、WC、 Cr_3C_2 、Mo 等相逐渐消失, 向硬质芯相扩散发生固溶, 经溶解-析出过程, 最终形成新的 Ti(C,N) 硬质相和 (Cr,W,Mo,Ti)(C,N) 固溶体环形相, 黏结金属 Ni 和 Co 主要以 Ni 相、TiCo 和 Co_3W_3C 中间相的形式存在; 稀土 Y_2O_3 的添加未改变 Ti(C,N) 基金属陶瓷烧结过程中的相结构演变过程, 材料的显微硬度、抗弯强度和断裂韧性均随 Y_2O_3 添加量的增加呈先增加后降低的趋势, 当 Y_2O_3 的加入量为 0.8% (质量分数) 时, Ti(C,N) 基金属陶瓷的力学性能最佳, 样品的显微硬度、抗弯强度和断裂韧性相比 1450 °C 烧结 50 min 样品的分别提高了 7.9%、45.8% 和 6.1%。

关键词: Ti(C,N) 基金属陶瓷; Y_2O_3 ; 烧结工艺; 力学性能

中图分类号: TG148

文献标志码: A

Effects of sintering process and Y_2O_3 addition on microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermet

SUN Wan-chang, ZHANG Pei, LI Pan, SHE Xiao-lin, WEI Han-jun, ZHAO Kun, ZHANG Feng

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Ti(C,N)-based cermets were prepared by pressureless sintering method using TiC, TiN, Ni and Co powders as main raw materials and Y_2O_3 as additive. The effects of sintering process and Y_2O_3 content on the microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermet were investigated. The results show that TiC, TiN, WC, Cr_3C_2 and Mo phases disappear gradually and diffuse into hard and rim phases by dissolution-precipitation process with increasing the sintering temperature, finally, new Ti(C,N) hard phases and (Cr,W,Mo,Ti)(C,N) rim phases are formed, while the bonding metals Ni and Co exist mainly in the form of Ni phases and the intermediate phases of TiCo and Co_3W_3C . The phase structure evolution of Ti(C,N)-based cermet almost has no change with adding Y_2O_3 during sintering process. The micro-hardness, bending strength and fracture toughness of Ti(C,N)-based cermet increase first, and then decrease with the increase of Y_2O_3 content. Ti(C,N)-based cermet achieves the best mechanical properties with 0.8% Y_2O_3 (mass fraction) addition, the micro-hardness, flexural strength and fracture toughness are increased by 7.9%, 45.8% and 6.1%, respectively, when compared to those of the sample sintered at 1450 °C for 50 min.

Key words: Ti(C,N)-based cermet; Y_2O_3 ; sintering process; mechanical property

随着我国经济的迅猛发展, 在建筑、机械、石油、化工、煤炭等众多领域对材料的需求越来越大, 零部

件加工质量要求越来越高, 服役状态下的性能可靠性要求更为严格。因此, 高效率、高质量的切削加工技

术(以切代磨)成为促进众多行业发展的重要因素,对各行业生产水平与成本有着重要影响。切削刀具是切削技术的核心部件,刀具材料的性能与可服役条件直接影响了金属材料加工效率和质量。目前,刀具材料主要有4类:高速钢、硬质合金、金属陶瓷和陶瓷,其中以高速钢刀具和硬质合金刀具应用最为广泛,约占我国刀具材料市场份额的90%以上。然而,高速钢刀具大多属于用量大、价值低的低端刀具,硬质合金刀具在900℃以上性能的稳定性难以保证,同时,贵金属Co和W等战略物资成本过高,因此,硬质合金刀具在高速高温服役下的金属切削加工受到了限制。陶瓷刀具尽管高温稳定性好,但由于脆性过大,一方面,不能加工成可转位易排金属屑的多形状刀具;另一方面,抗冲击载荷差,容易损坏刀具,影响加工质量。而Ti(C,N)基金属陶瓷材料凭借其优异的高温性能、低密度、丰富的原料资源、低成本等优势引起了各国的关注。日本、德国、美国等发达国家金属陶瓷刀具的应用已较为广泛,据统计,在日本,Ti(C,N)基金属陶瓷刀具占到切削刀具总量的30%以上。另外,由于优异的高温性能,Ti(C,N)基金属陶瓷还可广泛应用于宇航高温发动机、石油管密封圈、采煤机截齿等各种耐高温耐磨损零部件^[1-4]。

但与硬质合金刀具相比,Ti(C,N)基金属陶瓷材料强韧性仍显不足,因此,国内外科研工作者就其强韧化进行了大量的研究工作,并提出了有效的方法与措施,但强韧化效果并不理想^[5-13]。稀土元素由于结构上的特点,具有细化晶粒、净化界面以及自增韧补强等作用,目前,已在许多材料(TiB₂-7055复合材料、高铬铸铁、硬质合金、镁合金、铝合金等)中起到了明显的补强增韧效果^[14-19]。徐立强等^[20]研究了热压烧结工艺对Ti(C,N)基金属陶瓷断口形貌的影响,但针对Ti(C,N)基金属陶瓷无压烧结尤其是无压烧结过程中热动力学研究并不多见。因此,本文作者采用无压烧结技术制备了Ti(C,N)基金属陶瓷材料,探索了不同

烧结温度下Ti(C,N)基金属陶瓷相组成的演变过程,研究了烧结工艺和Y₂O₃添加量对Ti(C,N)基金属陶瓷相结构、显微组织、致密度、弯曲强度及断裂韧性的影响。

1 实验

1.1 试样制备

本实验中以TiC和TiN为基体粉末,Ni、Co、Mo粉作为粘结相金属,第二类硬质相粉末包括WC、Cr₃C₂,稀土添加剂为Y₂O₃粉末,Y₂O₃分别以质量分数为0.4%、0.8%、1.2%进行添加,所有粉末粒径均约为3μm,纯度均高于98%,原始材料配方如表1所列。根据成分设计方案,用精度为1×10⁻⁵g的电子天平称取各原始粉末进行配料,将配好的粉料置于球磨罐中,按适当比例分别加入玛瑙球和乙醇溶液,在QM-ISP4型行星式球磨机球磨混料24h,混合后的料浆经过抽滤、真空干燥后,加入预成形剂PVA胶,进行造粒、过筛,然后放入金属模具中进行冷压成形,预成形压力150MPa,保压3min。预成形后在真空烧结炉中依次分别进行200、400、600、800℃下保温2、4、2、2h排胶处理,然后分别在1000和1220℃各保温2h,进行有助于粉末液相反应前的扩散固溶处理。采用两种烧结工艺进行对比,P-1烧结工艺即烧结温度为1450℃、保温50min,试样编号分别为1、2、3;P-2烧结工艺即烧结温度为1500℃、保温50min,试样编号分别为4、5、6。为了防止Mo、C等在高温时氧化,烧结全过程在氩气气氛(4MPa)保护下进行,烧结后试样随炉冷却,具体工艺如图1所示。同时,采用Q1000DSC+LNCS+FACS Q600SDT型热分析系统对球磨后的粉末在N₂气氛保护下进行DSC-TGA测试,升温速率为10℃/min,温度范围为0~1350℃。为了研究Y₂O₃的添加对Ti(C,N)基金属陶瓷相组成演变过

表1 Ti(C,N)基金属陶瓷的化学成分和烧结工艺

Table 1 Chemical composition and sintering process of Ti(C,N)-based cermets

| Sample No. | Mass fraction/% | | | | | | | | | Sinter process |
|------------|-----------------|-----|----|----|---|--------------------------------|----|----|-------------------------------|----------------|
| | TiC | TiN | Ni | Co | C | Cr ₃ C ₂ | Mo | WC | Y ₂ O ₃ | |
| 1 | 49.6 | 11 | 10 | 5 | 1 | 1 | 12 | 10 | 0.4 | 1450℃, 50 min |
| 2 | 49.2 | 11 | 10 | 5 | 1 | 1 | 12 | 10 | 0.8 | 1450℃, 50 min |
| 3 | 48.8 | 11 | 10 | 5 | 1 | 1 | 12 | 10 | 1.2 | 1450℃, 50 min |
| 4 | 49.6 | 11 | 10 | 5 | 1 | 1 | 12 | 10 | 0.4 | 1500℃, 50 min |
| 5 | 49.2 | 11 | 10 | 5 | 1 | 1 | 12 | 10 | 0.8 | 1500℃, 50 min |
| 6 | 48.8 | 11 | 10 | 5 | 1 | 1 | 12 | 10 | 1.2 | 1500℃, 50 min |

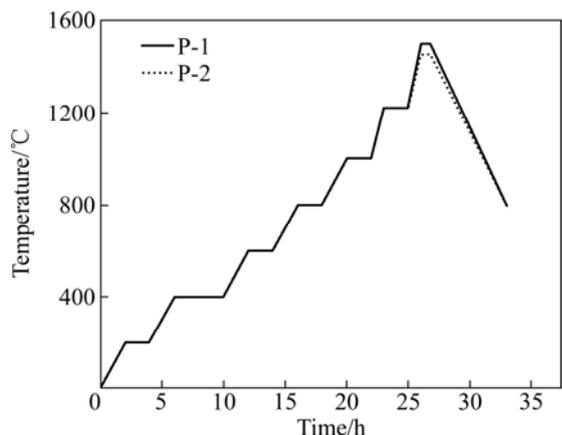


图 1 Ti(C,N)基金属陶瓷的无压烧结工艺
Fig. 1 Pressureless sintering process of Ti(C,N)-based cermet

程的影响, 两组球磨后的粉料分别在 1200、1250、1300、1350、1400、1450、1500 °C 下高温处理 10 min, 利用 X 射线衍射仪进行相结构分析。

1.2 结构表征和性能测试

烧结体试样依次进行打磨、抛光处理后, 利用 JSM-6390A 型扫描电镜观察 Ti(C,N)基金属陶瓷的断面形貌; 采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析 Ti(C,N)基金属陶瓷的相结构, 管电压为 35 kV、Cu 靶, 扫描速度为 4 (°)/min, 扫描范围 2θ 为 20°~80°; 采用 Archimedes 法测试 Ti(C,N)基金属陶瓷材料的密度和相对密度; 根据 ISO-4505 标准, 采用定量金相分析方法测试孔隙率; 利用 MH-60 型显微维氏硬度计测试试样显微硬度, 载荷为 200 N, 加载时间为 15 s; 利用 CMT5105 型微机电子万能试验机测试试样的三点弯曲强度, 跨距为 40 mm, 加载速率为 0.5 mm/min; 断裂韧性采用 Vickers 压痕法测试, 载荷为 1000 N, 加载时间为 25 s。

2 结果与分析

2.1 烧结工艺和 Y₂O₃ 添加量对 Ti(C,N)基金属陶瓷显微组织的影响

图 2 和 3 所示分别为未添加 Y₂O₃ 和 Y₂O₃ 添加量为 0.8% 的预制粉末的 DSC-TGA 曲线和相同成分预压坯体在不同烧结温度保温 10 min 后烧结体的 XRD 谱。由图 2 可知, 温度在 500 °C 之前, 坯体成分基本没有发生任何变化, 当温度升至 507 °C 时, 试样的质量损失了 2%, 这是由于少量 C 与 O₂ 发生反应生成 CO₂

的缘故, 继续升高温度至 1200 °C 左右时, 放热反应方程式发生如式(1)所示:



Mo₂C 的形成和组织中金属氧化物的减少导致 CO₂ 气体的释放, 造成坯体再一次质量损失, 总质量损失量未超过 6%, 而生成的 Mo₂C 在坯体后期的液相烧结过程中能够促进陶瓷相与金属相之间的润湿效果^[21-22]。结合图 3 可以看出, 继续升高烧结温度, 组织中单一的 TiC、TiN、WC、Cr₃C₂、Mo₂C 等相逐渐消失, 而 Ti(C,N)硬质相和(Cr,W,Mo,Ti)(C,N)复合型固溶体相的结晶特征越发明显, 在 1450 °C 以后, 相结构不再发生明显变化。主要原因是当烧结温度在 1200 °C 以下时, 微米级的原始硬质相激活能不够, 原子扩散不够充分, 导致固溶反应未能发生, 随着温度升至 1300 °C, WC、Cr₃C₂、Mo₂C 等相已逐渐与 TiC、TiN 相发生扩散固溶, 固相反应陆续进行, 反应方程式如式(2)~(4)所示:

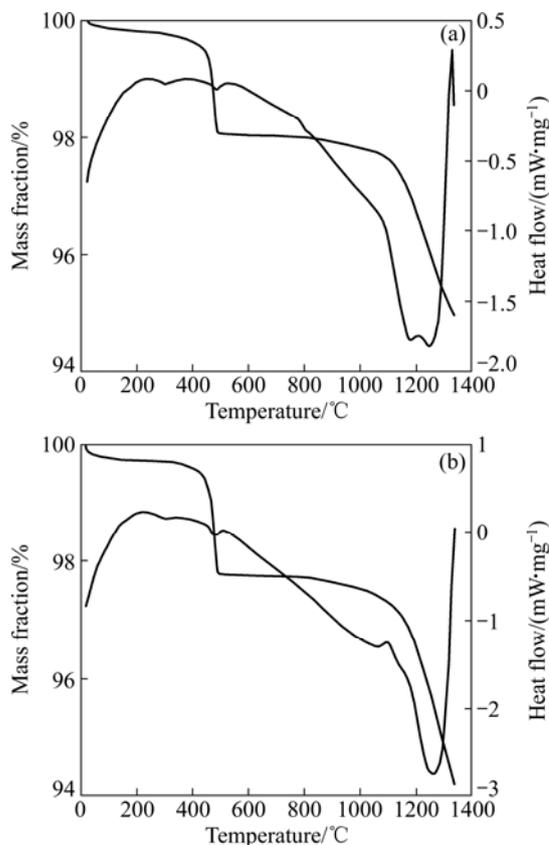
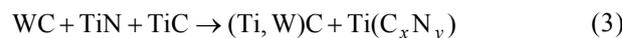


图 2 Ti(C,N)基金属陶瓷的 DSC-TGA 曲线
Fig. 2 DSC-TGA curves of Ti(C,N)-based cermet without Y₂O₃ (a) and with 0.8%Y₂O₃ (b)

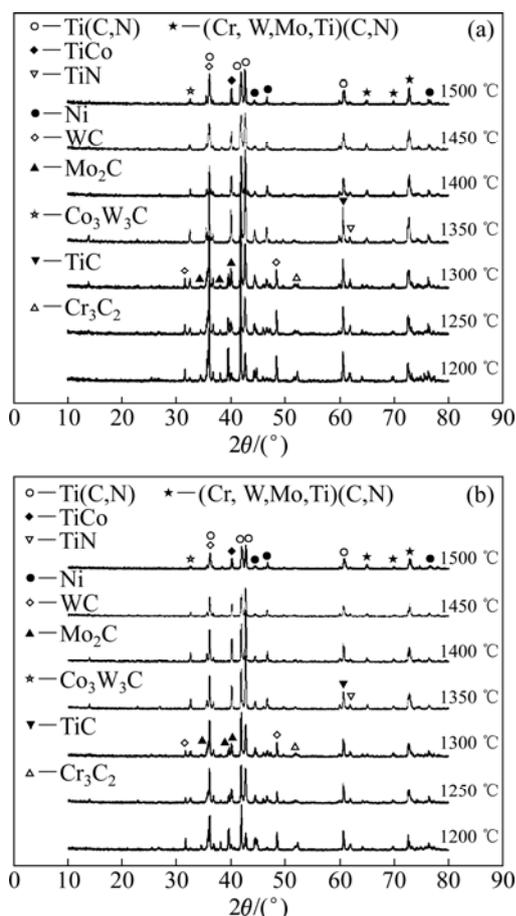
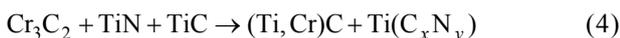
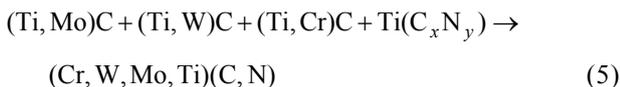


图3 不同烧结温度下Ti(C,N)基金属陶瓷的XRD谱
Fig. 3 XRD patterns of Ti(C,N)-based cermets without Y_2O_3 (a) and with 0.8% Y_2O_3 (b)



温度升至 1350 °C 时, 显微组织中开始出现液相, 原子扩散速度加快, 局部区域发生元素间的合金化反应, 在 1400 °C 之后, 原子扩散过程和合金元素的溶解-析出过程更加充分, 但由于微米级的原料粉末尺寸较大, 元素间的扩散作用未能完全固溶, 因此, 先前的反应产物 $(Ti, Mo)C$ 、 $(Ti, W)C$ 、 $(Ti, Cr)C$ 和 $Ti(C_xN_y)$ 发生化学反应如式(5)所示:



富含 Mo、W、Cr 等元素的环形相析出于 Ti(C,N) 硬质芯相表面, 随着温度的升高和反应的继续进行, 在液相毛细作用下, 组织逐渐致密, 硬质芯相和环形相结构的形成趋于球形、更加完整, 显微组织中粘结相主要为 Ni 相, 并未出现单金属 Co 相。随温度的继续升高, Ni 相晶型特征逐渐被弱化, 这是由于温度的升高导致芯相组织粗化, 抑制了 Ni 相的重结晶生长过

程^[23]。显微组织中还出现了新的中间相 TiCo 和 Co_3W_3C , 这种中间相因为含有金属相元素 Co 和陶瓷相 TiC、WC 的组成元素 Ti、W、C, 能够有效地改善陶瓷相与金属相之间的润湿效果。对比图 2(a)和(b)、图 3(a)和(b)可以看出, Y_2O_3 的添加几乎未改变烧结过程中的相结构演变过程, 由于 Y_2O_3 添加量较少, XRD 谱中 Y_2O_3 的衍射峰并不明显。在保证相结构不发生明显变化的前提下, 选择较高的温度(1500 °C)进行烧结有利于显微组织的致密化, 对稀土 Y_2O_3 的细晶强化效果也具有促进作用。

2.2 烧结工艺和 Y_2O_3 添加量对 Ti(C,N)基金属陶瓷力学性能的影响

图 4 和表 2 所示分别为不同 Y_2O_3 添加量的 Ti(C,N)基金属陶瓷在两种烧结工艺下的低倍 SEM 像和各项性能参数值。由图 4 和表 2 可以看出, 经 1500 °C 保温 50 min 后, 烧结后试样的致密度比 1450 °C 保温 50 min 试样的致密度高, 相同 Y_2O_3 添加量时, 1500 °C 烧结的试样各项性能也都优于 1450 °C 烧结的试样。在相同烧结工艺(1500 °C, 50 min)下, Ti(C,N)基金属陶瓷材料的密度和相对密度均随 Y_2O_3 添加量的增加呈现先升高后降低的趋势。相对于试样 4 和 6, 试样 5 中微孔的孔径较小, 数量较少且均匀分布, 致密度最高, 相对密度达到 94.4%, 烧结效果最好, 过多 Y_2O_3 的添加, 反而对 Ti(C,N)基金属陶瓷致密化产生不利影响。一方面, 由于 Y_2O_3 本身熔点较高(2410 °C), 它的添加会导致 Ti(C,N)基金属陶瓷材料烧结温度的升高, 致使 1450 °C 未能达到共晶反应温度, 烧结后致密度不高, 显微组织比较疏松, 孔隙较多。另一方面, 在烧结过程中, 适量 Y_2O_3 的添加可以有效地与 S、O 等杂质元素发生反应, 净化了硬质相与金属相界面, 改善了金属粉末对硬质陶瓷颗粒的界面润湿性, 降低了气孔率, 提高了致密度和相界面结合强度。而过多 Y_2O_3 的添加势必会导致与杂质元素反应之后的剩余, 这种剩余的稀土元素在界面上的富集, 有可能会削弱相界面结合强度。

同时, 比较表 2 所列的不同 Y_2O_3 添加量的 Ti(C,N)基金属陶瓷在两种烧结工艺下的维氏硬度、抗弯强度和断裂韧性值, 可以看出, 随 Y_2O_3 添加量的增加, 维氏硬度、抗弯强度和断裂韧性均呈现先升高后降低的趋势, 经 1500 °C 烧结后样品的力学性能均优于 1450 °C 烧结样品的, 而显微硬度和断裂韧性随 Y_2O_3 添加量的增加变化不大, 抗弯强度则有着较大幅度的提高。当 Y_2O_3 添加量为 0.8%, 相比烧结温度为 1450 °C 的样品, 烧结温度为 1500 °C 保温 50 min 后的样品,

综

合

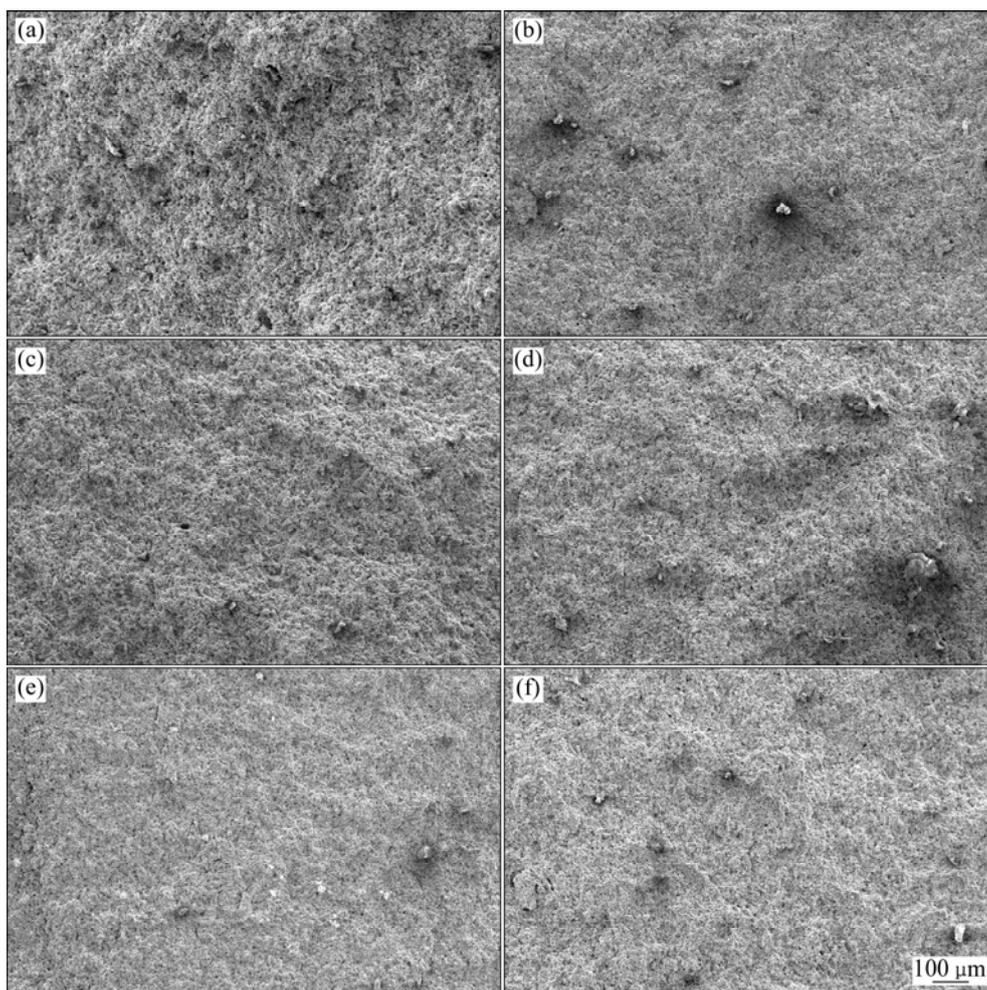


图4 在不同烧结温度下不同 Y_2O_3 添加量 Ti(C,N)基金属陶瓷的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of Ti(C,N)-based cermet with different Y_2O_3 contents sintered at different temperatures: (a) 0.4% Y_2O_3 , 1450 °C; (b) 0.8% Y_2O_3 , 1450 °C; (c) 1.2% Y_2O_3 , 1450 °C; (d) 0.4% Y_2O_3 , 1500 °C; (e) 0.8% Y_2O_3 , 1500 °C; (f) 1.2% Y_2O_3 , 1500 °C

表2 不同 Ti(C,N)基金属陶瓷样品烧结后的性能参数

Table 2 Performance parameters of different Ti(C,N)-based cermet after sintering

| Sample No. | Density/ ($g \cdot cm^{-3}$) | Relative density/% | Type of porosity | Vickers hardness/ GPa | Bending strength/ MPa | Fracture toughness/ ($MPa \cdot m^{1/2}$) |
|------------|-----------------------------------|--------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| 1 | 5.56 | 90.7 | A08B06C00 | 13.27 | 341.4 | 8.02 |
| 2 | 5.68 | 92.6 | A06B04C00 | 13.75 | 453.0 | 8.16 |
| 3 | 5.64 | 92.1 | A08B06C00 | 11.45 | 332.3 | 7.65 |
| 4 | 5.73 | 93.4 | A06B02C00 | 13.57 | 376.6 | 8.37 |
| 5 | 5.79 | 94.4 | A04B00C00 | 14.84 | 660.4 | 8.66 |
| 6 | 5.76 | 94.1 | A04B02C00 | 14.75 | 580.4 | 8.45 |

力学性能最好, 维氏硬度、抗弯强度和断裂韧性分别为 14.84 GPa、660.4 MPa 和 $8.66 MPa \cdot m^{1/2}$, 分别比 1450 °C 烧结 50 min 样品的提高了 7.9%、45.8%和 6.1%。

图 5 所示为不同 Y_2O_3 添加量的 Ti(C,N)基金属陶

瓷在两种烧结温度下的断口形貌。对比图 5 中不同温度的断口形貌可见, 随着 Y_2O_3 的添加, Ti(C,N)基金属陶瓷显微组织得到了细化, 经 1500 °C 烧结后的样品, 断口形貌呈现细小、致密、晶粒均匀分布等特征; 而 1450 °C 烧结后样品的显微组织比较疏松、晶粒粗

大。相比 Y_2O_3 添加量较少的样品 4, 样品 5 晶粒细化

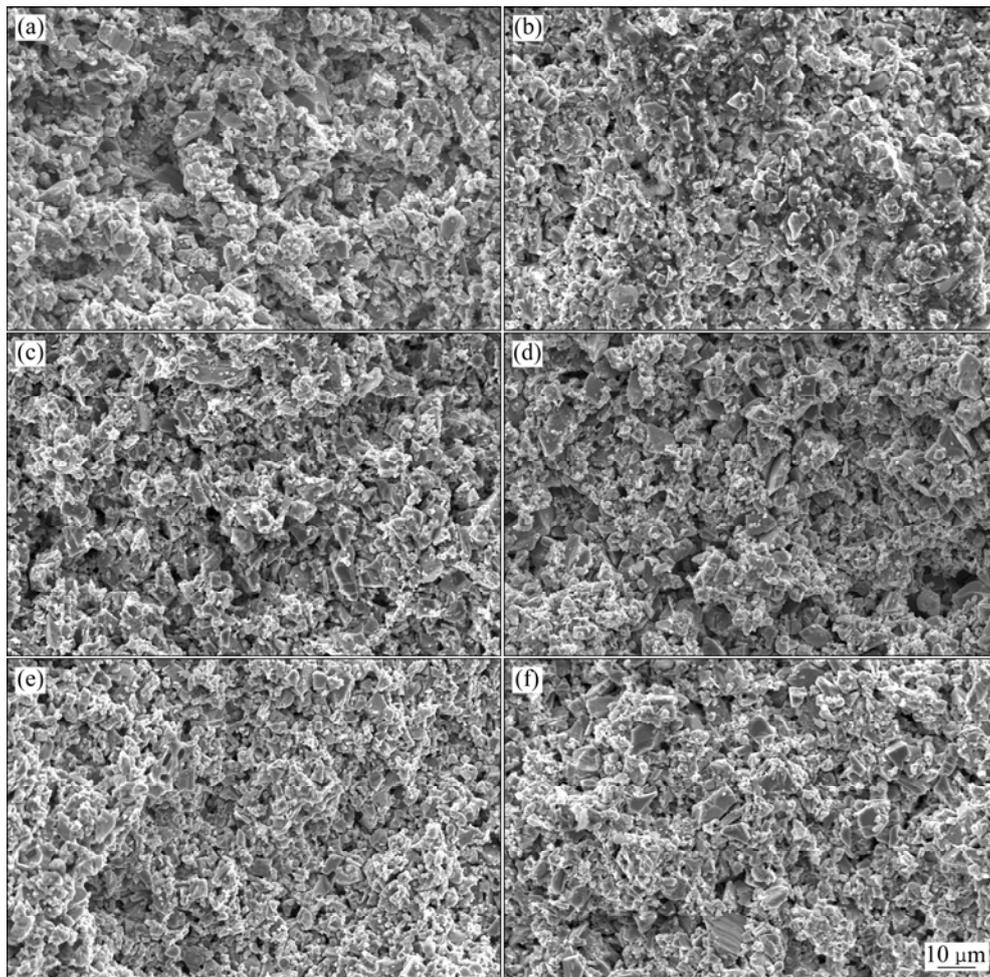


图5 在不同烧结温度下不同 Y_2O_3 添加量 Ti(C,N)基金属陶瓷的断口形貌

Fig. 5 Fracture micrographs of Ti(C,N)-based cermets with different Y_2O_3 contents sintered at different temperatures: (a) 0.4% Y_2O_3 , 1450 °C; (b) 0.8% Y_2O_3 , 1450 °C; (c) 1.2% Y_2O_3 , 1450 °C; (d) 0.4% Y_2O_3 , 1500 °C; (e) 0.8% Y_2O_3 , 1500 °C; (f) 1.2% Y_2O_3 , 1500 °C

效果越为明显，断口表面呈现大量硬质相颗粒从材料基体中拔出后留下的韧窝，细小且均匀分布，未拔出的细小硬质相颗粒依附于发达的树枝晶基体周围，显微组织更加致密，相界面结合良好，裂纹扩展方式主要是沿晶断裂，少数部分为穿晶断裂。随着 Y_2O_3 添加量的继续增大，样品 6 显微组织中硬质相颗粒聚集长大，组织恶化，断裂方式逐步转变为穿晶脆性断裂，断裂面呈现平直、粗大、发亮的特征。这是由于 Y_2O_3 的添加提高了烧结过程中的细晶强化效果，同时，稀土元素与相界面杂质元素的反应也有效地促进了 Ti(C,N)基金属陶瓷显微组织的致密化。烧结组织晶粒越细小、致密度越高、孔隙率越低，在外加载荷的作用下，材料有效承载面积就越大，综合力学性能越好。同时，稀土元素在相与相界面之间的净化作用，能够有效地减少组织中的气孔和夹杂，改善界面润湿性，

提高界面结合强度，可以松弛由于组织中金属相发生塑性变形而留下的残余应力，进一步提高材料的力学性能。然而，过多的 Y_2O_3 存在于组织之中，会与金属相元素发生反应生成脆性金属间化合物，存在于粘结相与硬质相之间，进而削弱相界面结合强度，对 Ti(C,N)基金属陶瓷的力学性能产生不利影响。

3 结论

1) Ti(C,N)基金属陶瓷的相组成主要为硬质芯相 Ti(C,N)和环形相(Cr,W,Mo,Ti)(C,N)固溶体，粘结金属 Ni、Co 主要以 Ni 相、TiCo 和 Co_3W_3C 中间相的形式存在，这类中间相有利于改善陶瓷相与金属相之间的润湿效果； Y_2O_3 的添加几乎未改变烧结过程中相结构

的演变过程。

2) 经 1500 °C 烧结 50 min 后, Ti(C,N)基金属陶瓷的组织致密度高, 孔隙率低, 密度和相对密度分别为 5.79 g/cm³ 和 94.4%。断裂面呈现大量硬质相颗粒被拔出后留下的韧窝, 未拔出的硬质相颗粒依附于发达的树枝晶基体周围。

3) Ti(C,N)基金属陶瓷的显微硬度、抗弯强度和断裂韧性均随稀土 Y_2O_3 添加量的增加呈现先升高后降低的趋势。在(1500 °C, 50 min)的烧结条件下, 当 Y_2O_3 添加量为 0.8%时, 维氏硬度、抗弯强度和断裂韧性分别达到 14.84 GPa、660.4 MPa 和 8.66 MPa·m^{1/2}, 相比 1450 °C 保温 50 min 的烧结样品分别提高了 7.9%、45.8%和 6.1%。而 Y_2O_3 的过多添加与富集, 会导致样品显微组织中脆性中间相的生成, 对材料的力学性能产生不利影响。

REFERENCES

- [1] 刘宁. Ti(C,N)基金属陶瓷材料[M]. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2009: 3–28.
LIU Ning. Ti(C,N)-based cermets materials[M]. Hefei: Hefei University of Technology Press, 2009: 3–28.
- [2] 刘战强, 艾兴. 高速切削刀具的发展现状[J]. 工具技术, 2001, 35(3): 3–8.
LIU Zhan-qiang, AI Xing. Developing state of high speed cutting tools[J]. Tools Technology, 2001, 35(3): 3–8.
- [3] PENG Ying, MIAO He-zhuo, PENG Zhi-jian. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 39: 78–89.
- [4] 赵建国, 李建昌, 郝建军, 马跃进, 冯宪琴. 氮弧熔覆 TiCN/Fe 金属陶瓷涂层对农业刀具耐磨性的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(3): 84–89.
ZHAO Jian-guo, LI Jian-chang, HAO Jian-jun, MA Yue-jin, FENG Xian-qin. Influence of TiCN/Fe metal ceramic coating by reaction nitrogen arc cladding on wear resistance of agricultural tools[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(3): 84–89.
- [5] KIM J W, KIM M W, KANG M C, KANG S H. Material properties and tool performance of Ti-based solid solution cermets for micro end-mill applications[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 36: 278–282.
- [6] WANG Ya-wei, SHU Shi-li, QIU Feng, ZHOU Dong-shuai, WANG Jin-guo, JIANG Qi-chuan. Effect of W content on the compression properties and abrasive wear behavior of the (TiB₂-TiC_xN_y)/(Ni+W) composites[J]. Materials and Design, 2013, 45: 286–291.
- [7] MENG Jun-hu, LU Jin-jun, WANG Jing-bo, YANG Sheng-rong. Tribological behavior of TiCN-based cermets at elevated temperatures[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 418: 68–76.
- [8] 吕学鹏, 郑勇, 吴鹏. 碳纳米管添加量对 Ti(C,N)基金属陶瓷组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 145–151.
LÜ Xue-peng, ZHENG Yong, WU Peng. Effect of CNTs addition on microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(1): 145–151.
- [9] 周书助, 王社权, 彭卫珍, 王零森. 烧结气氛对 Ti(CN)基金属陶瓷组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1350–1357.
ZHOU Shu-zhu, WANG She-quan, PENG Wei-zheng, WANG Ling-sen. Effect of sintering atmosphere on structure and properties of Ti(CN) base cermets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(9): 1350–1357.
- [10] ZHAN Bin, LIU Ning, JIN Zhi-bo, LI Qi-long, SHI Jin-gang. Effect of VC/Cr₃C₂ on microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(5): 1096–1105.
- [11] ZHOU Shu-zhu, TAN Jin-hao, PENG Wei-zhen, WANG She-quan, LI Ping. Sintering technology of Ti(C, N) base cermets[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(S): s696–s700.
- [12] FENG Ping, HE Yue-hui, XIAO Yi-feng, LIU Wen-jun, XIONG Wei-hao. Influence of preparation process on sintering behavior and mechanical properties of ultrafine grained Ti(C, N)-based cermets[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(3): 531–536.
- [13] 吴悦梅, 熊计, 陈云, 郭智兴, 范洪远. WC 和 Mo₂C 添加对 Ti(C,N)基金属陶瓷切削性能的影响[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2011, 43(4): 220–226.
WU Yue-mei, XIONG Ji, CHEN Yun, GUO Zhi-xing, FAN Hong-yuan. Research on cutting performance of Ti(C,N)-based cermets with WC and Mo₂C addition[J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2011, 43(4): 220–226.
- [14] 王国路, 陈刚, 赵玉涛, 吴志峰. 稀土对 TiB₂/7055 复合材料组织及性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(7): 1–5.
WANG Guo-lu, CHEN Gang, ZHAO Yu-tao, WU Zhi-feng. Effects of rare earth element on microstructure and mechanical properties of TiB₂/7055 composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(7): 1–5.
- [15] LUO Jun-ming, XU Ji-lin, ZHANG Zhen-chen. Microstructure and properties of Y₂O₃-doped steel-cemented WC prepared by microwave sintering[J]. Rare Metals, 2013, 32(5): 496–501.
- [16] HOU Yun-cheng, WANG You, PAN Zhao-yi, YU Lili. Influence of rare earth nanoparticles and inoculants on performance and microstructure of high chromium cast iron[J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(3): 283–288.

- [17] MONIKA K, PETER T, PETER B, JÁN D, PAVOL Š. Thermal shock resistance of Si_3N_4 and Si_3N_4 -SiC ceramics with rare-earth oxide sintering additives[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(14): 3301–3308.
- [18] 王 军, 朱秀荣, 徐永东, 王 荣, 聂景江, 张立君. 稀土 Ce 和 Y 对 AZ80 镁合金组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 25(1): 25–35.
WANG Jun, ZHU Xiu-rong, XU Yong-dong, WANG Rong, NIE Jing-jiang, ZHANG Li-jun. Effects of rare-earth Ce and Y on microstructure and mechanical properties of AZ80 Mg alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 25(1): 25–35.
- [19] 王武孝, 董志乔, 陆 甯. Nd 对 Al_2O_3 /AZ91D 复合材料高温蠕变性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(12): 2101–2105.
WANG Wu-xiao, DONG Zhi-qiao, LU Nai. Effect of Nd on the high temperature creep resistance of Al_2O_3 /AZ91D composites[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(12): 2101–2105.
- [20] 徐立强, 黄传真, 侯志刚, 刘含莲. 稀土增韧金属陶瓷的工艺优化[J]. *稀土*, 2008, 29(3): 44–47.
XU Li-qiang, HUANG Chuan-zhen, HOU Zhi-gang, LIU Han-lian. Process optimization of rare earth oxide toughened cermet tool materials[J]. *Chinese Rare Earths*, 2008, 29(3): 44–47.
- [21] 周书助, 王社权, 王零森, 丁泽良. 纳米 Ti(C,N)基金属陶瓷烧结过程中的组织结构演变[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(7): 1184–1189.
ZHOU Shu-zhu, WANG She-quan, WANG Ling-sen, DING Ze-liang. Evolution of microstructure of nano Ti(CN)-base cermets in sintering[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(7): 1184–1189.
- [22] MAREK J, JÜRRI P, KRISTJAN J, MART V, RAINER T. The formation of reactive sintered (Ti,Mo)C-Ni cermet from nanocrystalline powders[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 43: 284–290.
- [23] YU Hai-jun, LIU Ying, YE Jin-wen, YANG Jia, LI Ping-ping, ZHU Yun-feng. Effect of (Ti,W,Mo,V)(C,N) powder size on microstructure and properties of (Ti,W,Mo,V)(C,N)-based cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 34: 57–60.

(编辑 王 超)