

文章编号: 1004 - 0609(2005)09 - 1350 - 08

烧结气氛对 Ti(CN) 基金属陶瓷组织和性能的影响^①

周书助¹, 王社权², 彭卫珍², 王零森¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;
2. 株洲钻石切削刀具股份有限公司, 株洲 412007)

摘要: 用 X 射线衍射、背散射扫描电镜及能谱仪等分析手段研究了烧结气氛(真空、N₂、Ar)对不同成分 TiC 基和 Ti(CN) 基金属陶瓷合金显微组织和性能的影响。金属陶瓷在 N₂ 和 Ar 中烧结后, 合金碳含量比在真空中烧结的碳含量低 0.5% 左右; 在 N₂ 中烧结后, 合金的氮含量提高了 0.5% 左右。环状结构心部可以是以钨等重金属元素为主要成分的碳化物, 也可以是以钛为主要成分的碳化物和碳氮化物。环状结构为金属元素含量和分布不同的(Ti, W, Ta, Mo, Co, Ni)(C, N) 固溶体, 粘结相是与 Ti, W, Ta, Mo, C, N 等元素有不同溶解度的钴镍固溶体。真空烧结后组织结构比较均匀, 合金的性能最好。在 Ar、N₂ 中烧结后, 气氛中的氧和氮参加烧结反应, 影响合金成分碳氮平衡, 在合金表面形成壳层结构, 产生表面缺陷, 合金的密度、显微硬度、抗弯强度均有比较大的降低; N₂ 气氛影响更大。

关键词: 金属陶瓷; 烧结气氛; 相成分; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG 148; TQ 174.758

文献标识码: A

Effect of sintering atmosphere on structure and properties of Ti(CN) base cermets

ZHOU Shu-zhu¹, WANG She-quan², PENG Wei-zheng², WANG Ling-sen¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zhuzhou Cemented Carbide Cutting Tools Co. LTD, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Effect of the sintering atmospheres (vacuum, N₂, Ar) on the microstructures and properties of the TiC and Ti(CN) based cermets was studied by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and energy spectrometer. Compared with the alloys sintered in vacuum, the carbon content of the cermets sintered in N₂ and Ar is lower by 0.5%; and the nitrogen content is higher by 0.5% when sintered in nitrogen. The central part of the ring structure may be either carbide with a high W content or carbonitride with a high Ti content. The ring structures are (Ti, W, Ta, Mo, Co, Ni)(C, N) solid solutions with different metallic elements and distributions. The composition of the binder phase are (Co, Ni) solid solutions with different Ti, W, Ta, Mo, C, N contents. The structures are uniform for the cermets sintered in vacuum and the properties are the best. When sintered in Ar or N₂, the O₂ and N₂ in the atmosphere take part in the sintering reaction to break the balance between the carbon and nitrogen in the cermets to form a shell structure and defects, which result in poor density, microhardness and transverse rupture strength.

Key words: cermets; sintering atmosphere; phase compositions; microstructure; mechanical properties

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002A A 331090); 湖南省科技厅重点科研攻关资助项目(04GK2010)

收稿日期: 2005 - 04 - 06; 修订日期: 2005 - 07 - 13

作者简介: 周书助(1966 -), 男, 高级工程师, 博士研究生。

通讯作者: 周书助, 高级工程师; 电话: 0733-2889446; 传真: 0733-2887888; E-mail: zhoushuzhu @ 126.com

Ti(CN) 基金属陶瓷以其较高的化学稳定性、抗粘结能力, 在高速切削条件下显示出很好的红硬性和优异的抗月牙洼磨损能力, 是钢材高速精加工和半精加工较为理想的刀具材料。世界主要工业国家, 尤其是资源匮乏的日本, 都非常重视 Ti(CN) 基金属陶瓷的科研开发和应用^[1-4]。由于 Ti(CN) 基金属陶瓷的原料比一般硬质合金的成分复杂, 由 Ti(CN)、TiC、Mo₂C(Mo)、WC、(TaTiW)C、(TaTi)C、(TaTi)N、Ni、Co 等组成, 甚至还加入 Cr₃C₂、VC、ZrC 等, 其中的固溶体的成分变化比较大, 而这些成分在烧结过程中发生复杂的反应和变化^[5-12]。采用不同的烧结气氛可以改善 Ti(CN) 基金属陶瓷的组织结构和物理力学性能, 但关于烧结气氛对 Ti(CN) 基金属陶瓷合金的微观组织结构和力学性能影响的报道比较少^[13-16]。本文作者采用多气氛烧结炉和压力烧结炉, 以真空、微压 N₂、低压 Ar 为烧结气氛, 对不同成分的金属陶瓷进行烧结。用扫描电镜背散射和能谱分析技术, 对金属陶瓷合金的微观组织进行分析; 用显微硬度和抗弯强度来表征金属陶瓷的物理力学性能。

1 实验

1.1 实验材料

金属陶瓷主要的原料粉末为市售, 其成分和性能列于表 1。

1.2 金属陶瓷的制备

首先将原料粉末按不同比例配成三种混合料, 主要成分为 Ti(CN)-TiC-Mo₂C-(TiW-Ta)C-WC-NiCo。配制好的混合粉末进行球磨和混合, 球料质量比 5:1, 球磨介质为无水乙醇, 球磨时间 72~96 h。混合料浆经过干燥、过筛。将加入粘结剂的混合料压制尺寸 6.2 mm × 8.0 mm × 25 mm 试

样和 CNMG120408 型号的刀片。用德国 PVA 公司生产的多气氛脱胶-烧结一体炉(COD533R)对试样分别进行真空(1460 °C, 保温 1 h)和 N₂ 气氛烧结(1460 °C, 保温 1 h, N₂ 压力 8 × 10³ Pa); 用德国 PVA 公司生产的压力烧结炉(COD533R)对试样进行 Ar 压力烧结(1460 °C, 保温 1 h, Ar 压力 6 × 10⁶ Pa)。

1.3 金属陶瓷的分析检测

烧结后的试样经喷砂处理, 用三点抗弯试验来测定其抗弯强度, 每种成分合金的抗弯强度为 6 根试样抗弯强度的平均值。用排水法测定合金刀片的密度; 用合金刀片分别制成金相试样, 测定其显微硬度。

经抛光后的金相试样在场发射扫描电镜 FE-SEM(德国里奥, 型号 LEO1525)上, 用背散射电子成像进行观察, 并用能谱仪对试样进行成分分析。分别将每种金属陶瓷刀片在硬质合金研钵中粉碎, 过孔径 175 μm 的筛网, 用粉末作 X 射线衍射试样。用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker)测量材料的衍射谱, 从 20°~80°对试样进行扫描。

将每种金属陶瓷刀片在硬质合金研钵中砸碎成粒度 175 μm 的粉末, 作化学分析, 分别测定它们的总碳、氧、氮, 其结果列于表 2。

2 结果与分析

2.1 烧结气氛对金属陶瓷合金成分的影响

三种不同配方的金属陶瓷 ZJY-10、ZJY-P、XZM-P 混合料(见表 2), 由于它们的表面状况不同, 氧含量也有比较大的差别, 且都比较高。在三种气氛中烧结后, 三种合金的氧含量都显著地降低, 其中在真空中烧结的氧含量最低(见表 3)。由

表 1 主要原料粉末的化学成分和粒度

Table 1 Chemical composition and particle size of as-received powders

Powder	w / %										Particle size / μm
	Ti	W	Mo	Ta	C	N	O	Ni	Co	Fe	
Ti(CN)	78.40				9.68	11.20					4.40
Mo ₂ C			93.61		6.25		0.07			0.036	3.63
(TiW-Ta)C	28.95	36.18		22.93	11.06	0.19	0.07			0.048	2.67
TiC	79.59				19.51		0.19				3.90
WC		93.82			6.13					0.01	1.75
Ni					0.055		0.28	99.50	0.32		2.53
Co					0.025		0.39	0.05	99.90		1.32

表2 金属陶瓷混合料的化学成分

Table 2 Chemical composition of blended powders of cermets (mass fraction, %)

Blended powders	Total carbon	Free carbon	Oxygen content	Nitrogen content
ZJY-10	13.09	0.38	3.05	0.29
ZJY-P	10.30	0.46	5.32	3.25
XZM-P	9.40	0.12	3.79	3.47

于 N₂ 和 Ar 中含有微量的氧, 所以, 在 N₂ 中和 Ar 中烧结后合金的氧含量都比较高, 且比较接近; 而真空中烧结后合金的氧含量只有在 N₂ 和 Ar 中烧结后合金氧含量的一半。

经三种不同气氛烧结后, 三种金属陶瓷合金中的总碳含量有了比较大的下降, ZJY-10、ZJY-P、XZM-P 在真空中烧结的总碳含量分别下降 1.59%、1.50%、1.61%, 在 Ar 中烧结后合金的总碳含量分别下降 2.35%、1.94%、1.99%, 在 N₂ 中烧结后合金的总碳含量分别下降 2.36%、1.95%、2.19%。从总碳含量的下降量来看, 在 Ar 中烧结和在 N₂ 中烧结后合金的总碳下降量基本相当, 比在真空中烧结后合金总碳含量低 0.5% 左右。总碳含量下降量的主要部分是由于还原了混合料中的氧, 一小部分参加了炉气反应, 真空中的炉气纯度比 N₂ 和 Ar 要高。比较碳含量的下降量和混合料的氧含量, 混合料中的化合氧应该为 1.5% 左右, 其余为吸附氧, 在真空中加热被解吸, 或被加热的氢气还原。

比较三种不同成分金属陶瓷混合料中的氮含量和经三种不同烧结气氛烧结后合金中的氮含量, 混合料中的氮含量其实是比较稳定的, 由于碳氧总含量的下降, 使得氮的相对含量有所提高。金属陶瓷压坯在 N₂ 气氛烧结过程中, N₂ 气氛参与了烧结反应, 合金的氮含量有了显著提高, 分别提高了 0.41%、0.84%、0.67%。氮含量的增加与金属陶瓷压坯中的碳氮含量有关, 碳含量或氮含量越高, 金属陶瓷合金中的氮含量增加的越少。

2.2 烧结气氛对金属陶瓷组织结构的影响

由于背散射电子对原子序数十分敏感, 样品中含有原子序数较高的元素的区域中由于收集到的背散射电子数量较多, 图像就越亮, 故利用背散射电子进行形貌分析, 可以观察出组织结构中成分的变化。从图 1(a), (b) 可以看出, ZJY-P 成分混合料压坯经真空和 Ar 气氛烧结后, 表面状况基本差不多, 组织结构比较接近。在烧结过程中各种原子扩散和硬质相在熔融粘结相中溶解、析出, 形成了环状结构。从环状结构心部颜色的深浅可以看出, 环状结构的心部可以是 TiC、Ti(CN), 也可以是 WC。因为原料粉末中的 Ti(CN) 和 TiC 平均粒度为 4 μm 左右, (Ti-W-Ta)C 多元固溶体和 WC 平均粒度为 2~3 μm 左右(表 1), 经过球磨破碎后, 粉末的平均粒径显著变小, 但仍然存在少数粒径在 0.5~1.0 μm 的较粗的粉末, Ti(CN) 和 TiC 粉末将更粗。在高温固态扩散和液相烧结过程中, 细颗粒粉末因扩散和溶解而消失; 那些较粗的粉末没有来得及完全溶解, 细颗粒粉末的溶解析出已经发生, 这样较粗粉末不能溶解而被保存下来。因此, 环状结构的心部可能是 TiC、Ti(CN), 也可能是 (Ti-W-Ta)C、WC。TiC、Ti(CN) 的芯多而较粗, (Ti-W-Ta)C、WC 的芯细而较少。

从上述分析可以看出, 要想对金属陶瓷组织结构中的环形结构进行设计, 就必须降低粉末粒径, 特别是 (Ti-W-Ta)C、WC 粉末的粒径。同时降低这两种粉末的加量, 使 (Ti-W-Ta)C、WC 粉末能充分扩散和溶解; 消除以 (Ti-W-Ta)C、WC 为芯的颗粒, 达到改变金属陶瓷组织结构和性能的目的。

在 N₂ 中的情况就发生了很大的变化, 对金属陶瓷来说, N₂ 是非惰性的反应气体。从图 1(c) 可以看出, N₂ 从表面往内部渗透, 内部合金的黑色环状结构比在真空和 Ar 气氛中烧结的合金明显增多。从图 1(c) 中 A 点的能谱(表 4)推测, 钴和镍具有厌 N₂ 的特性, 钴镍往内部迁移。Ti 与 N 具有很强的亲和力, Ti 往外表迁移, 在合金表面形成了

表3 经不同气氛烧结后金属陶瓷的成分

Table 3 Composition of cermets after sintered in different atmospheres (mass fraction, %)

Cermets	Total carbon			Oxygen content			Nitrogen content		
	Vacuum	Ar	N ₂	Vacuum	Ar	N ₂	Vacuum	Ar	N ₂
ZJY-10	11.5	10.74	10.73	0.20	0.49	0.41	0.41	0.36	0.70
ZJY-P	8.80	8.36	9.35	0.20	0.51	0.56	3.50	3.74	4.09
XZM-P	7.79	7.41	7.21	0.24	0.53	0.39	3.72	3.86	4.14

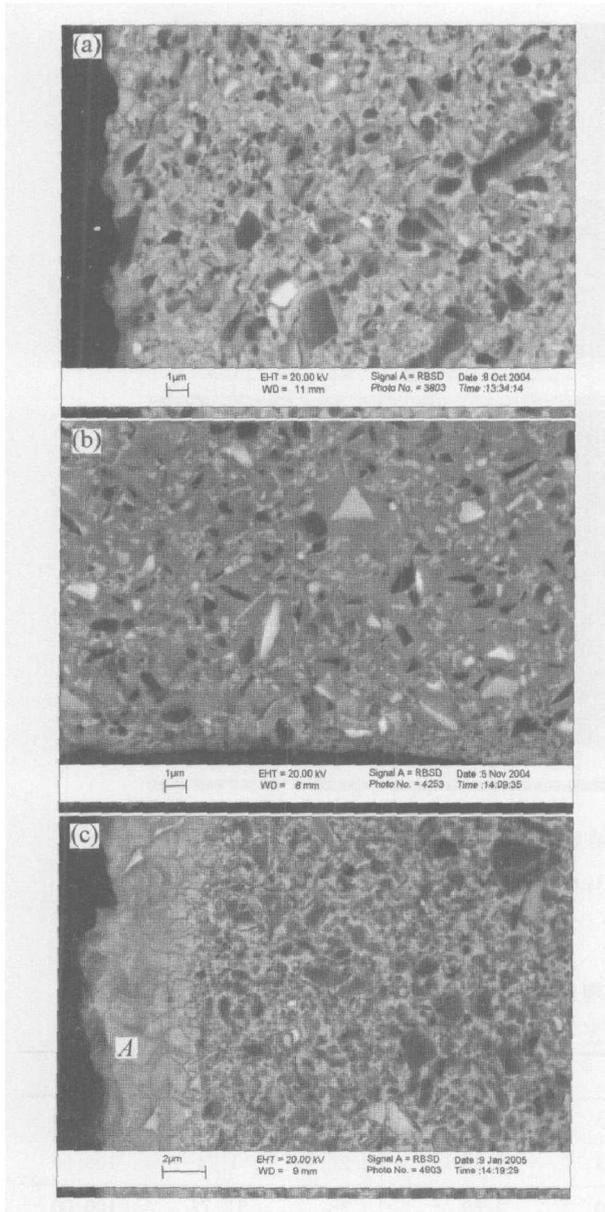


图 1 ZJY-P 经不同气氛烧结后的背散射照片
Fig. 1 BSE micrographs of ZJY-P sintered in different atmospheres
 (a) -Vacuum; (b) -Ar; (c) -N₂

表 4 ZJY-P 在 N₂ 气氛中烧结后表面区的能谱分析结果
Table 4 Energy spectra of surface region of ZJY-P sintered in N₂ (%)

Element	Mass ration	Mole ratio	Element	Mass ration	Mole ratio
C	16.05	45.02	Co	1.17	0.67
N	1.49	3.58	Ta	6.75	1.26
O	7.57	15.95	W	26.10	4.78
Ti	40.86	28.74	Totals	100.00	100.00

4~ 5 μm 厚的(W, Ti, Ta)(C, N, O) 固溶体壳层。
 ZJY-10 是以 TiC 为主要硬质相的金属陶瓷

(TiC 基金属陶瓷), 含有很低的氮和较高的粘结相。经过三种不同烧结气氛烧结后, 其合金的背散射电子照片见图 2。ZJY-10 经真空和 Ar 烧结后, 内部组织结构比较接近, 均能形成环状结构, 环状结构的心部可以是 TiC, TiCN 也可以是 WC。由于 ZJY-10 的粘结相含量比较高, 混合料压坯中总碳比较高, 加上 Ar 气氛中微量氧的作用, 在合金表面 5~ 10 μm 内碳、氮、氧含量均比较高, 原子扩散比较快, 成分比较均匀, 环状消失。从图 2(b) 背散射照片的颜色和图 2(b) 中 B 点的能谱分析可知, 其成分主要为 TiC_xN_{1-x} 的多元固溶体硬质相富集致密层。在 N₂ 气氛中烧结, N₂ 参与了反应。从图 2(c)、(d) 可以看出, 合金的组织结构是以 NiCo 为主要成分的多元金属固溶体的粘结相(D 点); 以 TiC_xN_{1-x} 为主要成分的多元固溶体为硬质相(E 点) 的两相结构。硬质相基本为无棱角的等轴晶。由于在烧结过程中, N₂ 从外表面往合金内部渗透, 在距离表面约 100 μm 的地方形成一条颗粒细小、狭窄的成分变化带。从图 2(c) 背散射照片的颜色和从图 2(c) 中 C 点的能谱分析证明其成分为 TiN 硬质相富集致密带。由于 ZJY-10 合金的碳氮总量较高, 钨、钼、钽、铌、钛等过渡元素的碳化物、氮化物、碳氮化物可以达到很高的饱和程度, 此时环状结构不明显或基本消失。

从图 3(a) 可以看出, AZM-P 压坯经真空烧结后, 合金组织结构均匀。从图 3(b) 可以看出, 经低压 Ar 气氛烧结后, 均匀性变差。由于 AZM-P 合金的碳氮总量很低, 加上 Ar 中氧的作用, 合金显微组织中出现了成分偏析, 出现了类似硬质合金显微组织中的脱碳相(图 3(b) 中的白色部分), 比较表 5 中 G 区和 H 区的能谱结果, 白色区域的钨含量很高。金属陶瓷混合料压坯在微压 N₂ 气氛烧结过程中, N₂ 参与了烧结反应, 同样由于 AZM-P 合金的碳氮总量很低, 加上 N₂ 中的氧的作用, 使合金成分中 C/N 比发生较大的变化, 硬质相和粘结金属的润湿性能变差; 从图 3(c) 可以看出, 合金表面层的出现组织结构不均匀, 甚至出现表面裂纹。氮从压坯表面往内部扩散, 合金表层内形成一条成分变化的交界线, 组织结构出现异常。

2.3 烧结气氛对金属陶瓷相成分的影响

三种不同成分的金属陶瓷混合料压坯分别在三种不同的气氛中烧结后, 将合金粉碎过孔径为 175 μm 筛; 然后将过筛粉末作 X 射线衍射相成分分析。扫描速度为 0.5 (°)/s, 得到图 4 所示的衍射

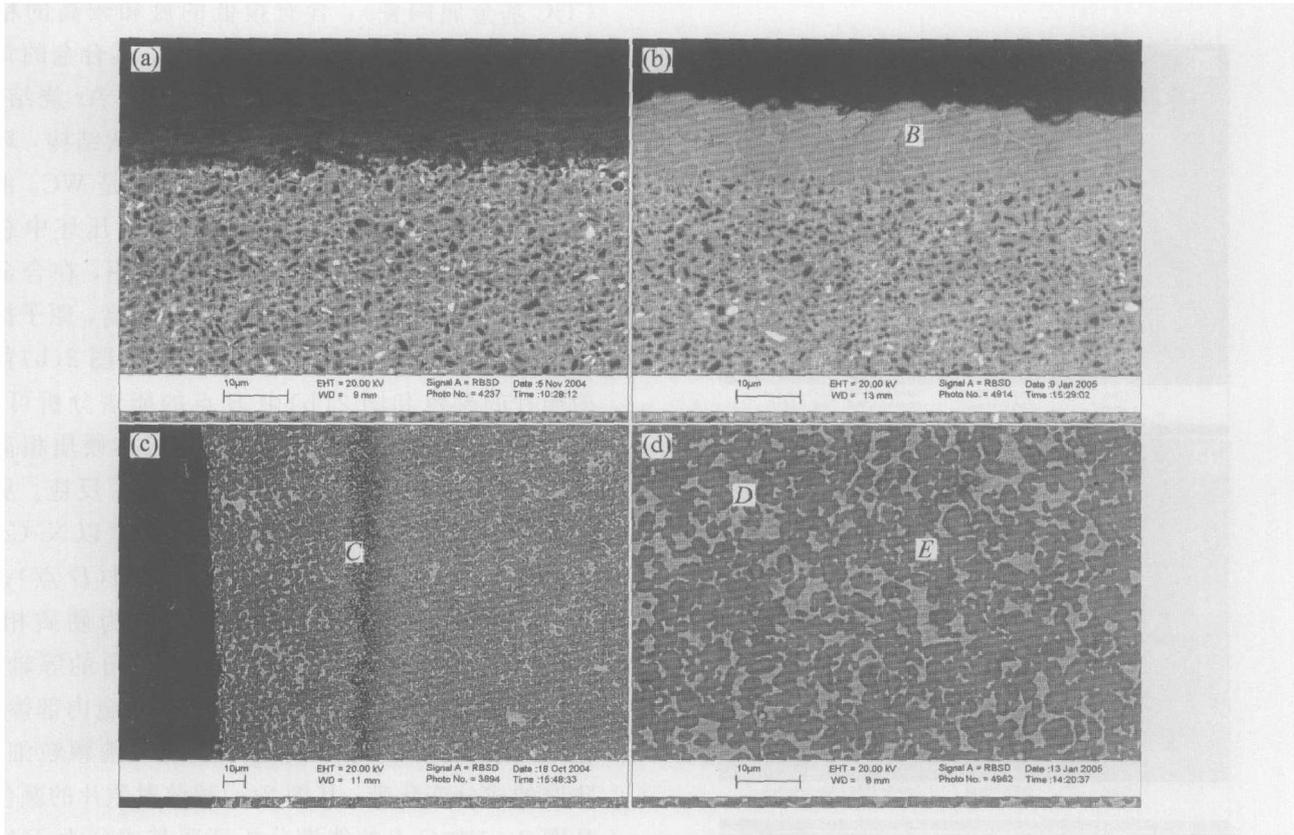


图2 ZJY-10 经不同气氛烧结后的背散射照片

Fig. 2 BSE micrographs of ZJY-10 sintered in different atmospheres
(a) -Vacuum; (b) -Ar; (c), (d) -N₂

表5 图2和图3中ZJY-P和AZM-P金属陶瓷微区测量点的能谱分析结果

Table 5 Energy spectra of measuring points of ZJY-P and AZM-P in Fig. 2 and Fig. 3 (%)

Point	Composition	C	N	Ti	Co	Ni	Mo	W	Total
B	Mass ratio	35.92		31.31	5.73	5.58	8.70	12.76	100.00
	Mole ratio	74.83		16.35	2.43	2.38	2.27	1.74	100.00
C	Mass ratio	13.05	18.96	39.44	2.80	2.59	9.38	13.77	100.00
	Mole ratio	32.34	35.28	24.51	1.42	1.31	2.91	2.23	100.00
D	Mass ratio	16.22	2.34	21.17	25.61	23.97	5.60	5.09	100.00
	Mole ratio	46.76	5.77	15.30	15.05	14.14	2.02	0.96	100.00
E	Mass ratio	19.62	1.69	53.12	2.11	1.21	8.04	14.20	100.00
	Mole ratio	53.03	3.91	36.00	1.16	0.67	2.72	2.51	100.00
G	Mass ratio	14.20	6.20	37.05	8.23	12.08		22.23	100.00
	Mole ratio	41.28	15.44	27.00	4.88	7.18		4.22	100.00
H	Mass ratio	27.39	4.62	6.67	10.80	10.11		40.41	100.00
	Mole ratio	69.45	8.79	4.24	5.58	5.25		6.69	100.00

谱。对谱线分析可知 Ti(CN) 基金属陶瓷经不同的气氛烧结后，它们的衍射谱基本相同，谱线中只有 TiC 相和 Ni 相，粘结相是以 Ni 为主的含有 Co、Mo、W、Ti、Ta 等过渡金属元素的固溶体，由于 Mo、W、Ti、Ta 等过渡金属元素的点阵常数大于 Ni 的点阵常数 0.355 nm，结果使粘结相的点阵常

数增加。硬质相是以 TiC 为主的含有 W、Ti、Ta、Mo、Co、N 等元素的固溶体。显微组织中形成成分变化的环状结构，环状心部可以是以钨等重金属元素为主要成分的碳化物，也可以是钛的碳化物和碳氮化物。环状结构的相成分为金属元素含量和分布不同的 (Ti, W, Ta, Mo, Co, Ni) (C, N) 固溶体，

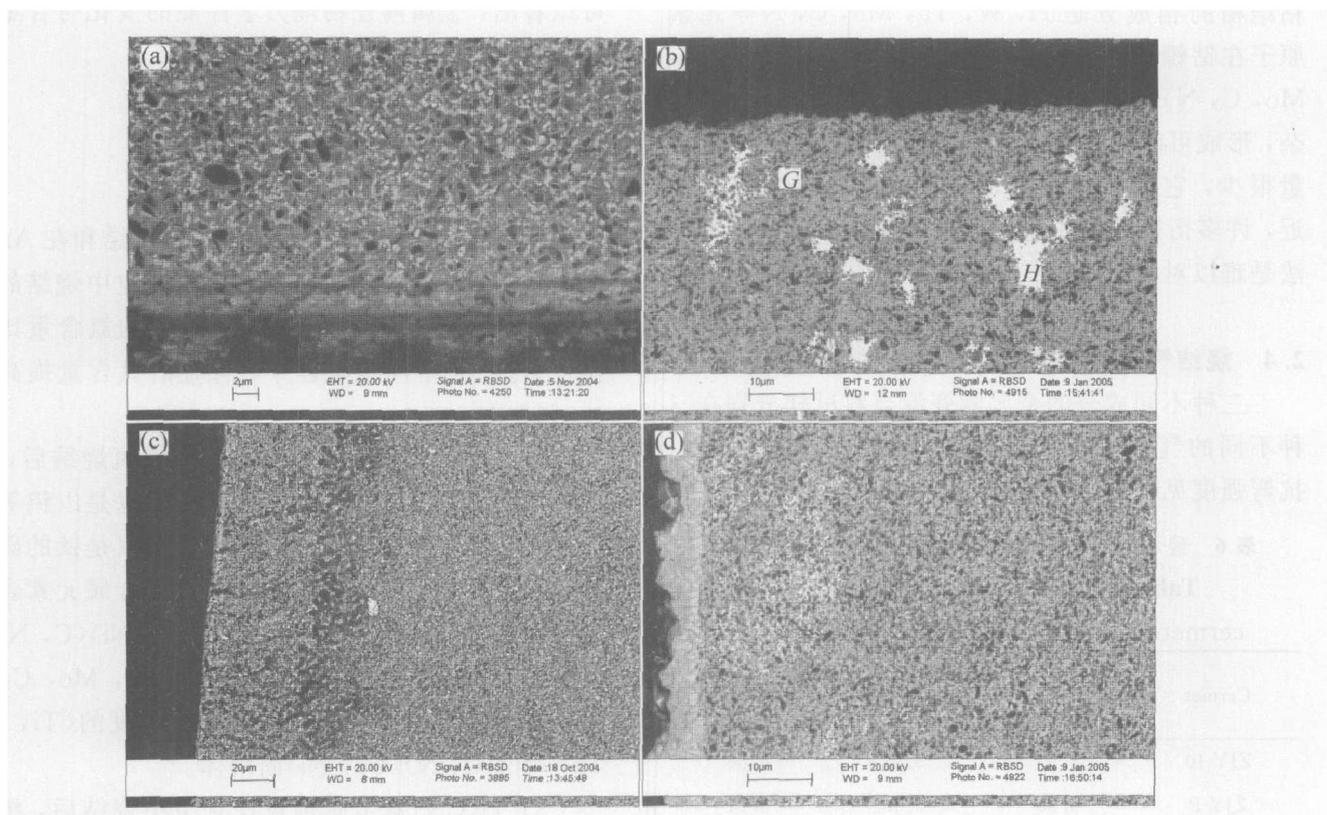


图 3 XZM-P 经不同气氛烧结后的背散射照片

Fig. 3 BSE micrographs of XZM-P sintered in different atmospheres

(a) —Vacuum; (b) —Ar; (c), (d) —N₂

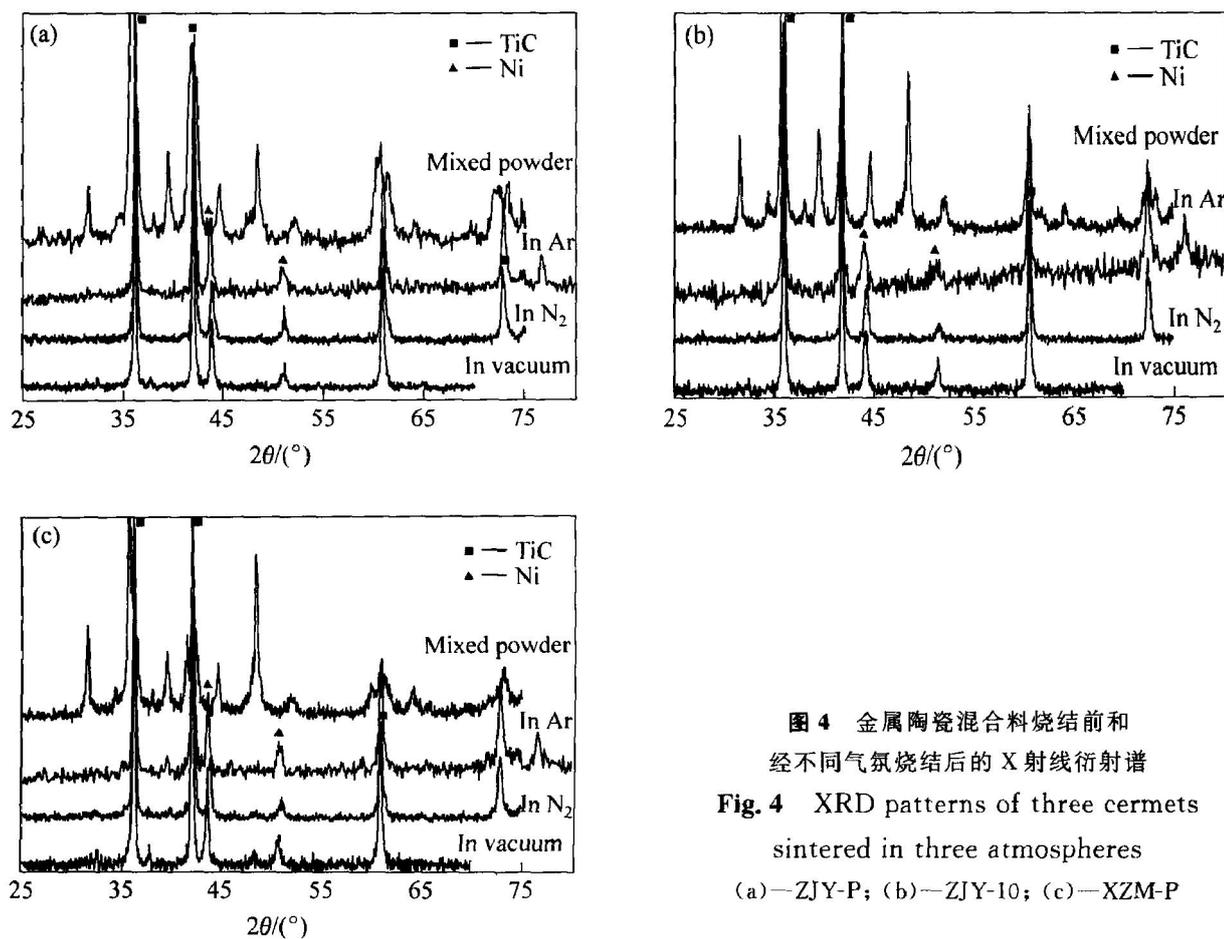


图 4 金属陶瓷混合料烧结前和经不同气氛烧结后的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of three cermets sintered in three atmospheres (a)—ZJY-P; (b)—ZJY-10; (c)—XZM-P

粘结相的相成分是Ti, W, Ta, Mo, C, N等元素原子在钴镍固溶体中不同溶解度的(Ti, W, Ta, Mo, C, N)(Co, Ni)固溶体。由于烧结反应很复杂, 形成可能的一些相成分晶体结构相似, 或者含量很少, 它们的衍射峰不出现, 或者点阵常数相近, 许多衍射峰彼此重叠, 因而仅用X射线衍射方法是难以对材料的相组成作出非常精细的判断。

2.4 烧结气氛对金属陶瓷物理力学性能的影响

三种不同成分的金属陶瓷混合料试样分别在三种不同的气氛中烧结后, 合金的密度、显微硬度、抗弯强度见表6。

表6 经不同气氛烧结后金属陶瓷的物理力学性能

Table 6 Mechanical properties of cermets sintered in different atmospheres

Cermet	Density/(g · cm ⁻³)		
	Vacuum	Ar	N ₂
ZJY-10	6.97	6.91	6.88
ZJY-P	6.90	6.90	6.91
XZM-P	7.30	7.15	7.13
Cermet	Microhardness, HV		
	Vacuum	Ar	N ₂
ZJY-10	1590	1540	1470
ZJY-P	1610	1270	1200
XZM-P	1610	1420	1420
Cermet	Transverse strength/MPa		
	Vacuum	Ar	N ₂
ZJY-10	1920	1390	1200
ZJY-P	1150	1180	1240
XZM-P	1420	1310	1280

从表6可以看出, 三种不同成分的金属陶瓷混合料压坯试样在真空中烧结后, 合金的密度、显微硬度、抗弯强度均最高。以TiC为主要硬质相的ZJY-10合金, 由于其碳含量较高、氮含量很低, 在Ar、N₂气氛中烧结后, 合金密度比较稳定, 其抗弯强度也变化较小。由于Ar、N₂气氛对合金表面影响, 使合金的显微硬度下降很大。ZJY-P和XZM-P试样压坯在Ar、N₂气氛中烧结后, 相应合金的性能均有不同程度的下降。在N₂气氛中烧结比在Ar气氛中烧结合金性能下降更大。合金密度和显微硬度下降的趋势相同, 并且N₂含量高的XZM-P合金比N₂含量较低的ZJY-P合金密度和显微硬度下降更大。而ZJY-P合金由于表面状况的变化和产生的缺陷较多, 其抗弯强度下降较大。综合上面的分析

可以看出, 金属陶瓷物理力学性能的变化与合金的成分和显微结构的变化是一致的。

3 结论

1) Ti(CN)基金属陶瓷在N₂中烧结和在Ar中烧结的碳含量变化基本相当, 比在真空中烧结的碳含量低0.5%左右。金属陶瓷压坯中的氮含量比较稳定; 在N₂中烧结过程中, 合金的氮含量提高了0.5%左右。

2) Ti(CN)基金属陶瓷经不同气氛烧结后, 形成成分变化的环状结构, 环状心部可以是以钨等重金属元素为主要成分的碳化物, 也可以是钛的碳化物和碳氮化物。环状结构的相成分为金属元素含量和分布不同的(Ti, W, Ta, Mo, Co, Ni)(C, N)固溶体, 粘结相的相成分是Ti, W, Ta, Mo, C, N等元素原子在钴镍固溶体中不同溶解度的(Ti, W, Ta, Mo, C, N)(Co, Ni)固溶体。

3) Ti(CN)基金属陶瓷在真空中烧结后, 组织结构比较均匀; 金属陶瓷合金的性能最好。在Ar、N₂气氛中烧结, 气氛中的氧和氮参与烧结反应, 影响金属陶瓷合金成分碳氮平衡, 在合金表面形成壳层结构, 产生表面缺陷。合金的密度、显微硬度、抗弯强度均有比较大的降低, N₂气氛影响更大。金属陶瓷物理力学性能的变化与合金的成分和显微结构的变化是一致的。

REFERENCES

[1] Kang S. Some issues in Ti(CN)-WC-Ta cermets[J]. Mater Sci Eng A, 1996, A209(1-2): 306-312.

[2] Cutard T, Viatte T, Feusier G, et al. Microstructure and high temperature mechanical properties of TiCo_{0.7}N_{0.3}-Mo-Ni cermets[J]. Mater Sci Eng A, 1996, A209(1-2): 218-227.

[3] Jung J, Kang S. Effect of ultrafine powders on the microstructure of Ti(CN)-xWC-Ni cermets[J]. Acta Materialia, 2004, 52(6): 1379-1386.

[4] Mari D, Bolognini S, Feusier G, et al. TiMoCN based cermets (Part I): morphology and phase composition [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003, 21(1-2): 37-46.

[5] ZHENG Yong, YOU Min, XIONG Wei-hao, et al. Valence electron structure and properties of main phases in Ti(C, N)-based cermets[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82(3): 877-881.

- [6] Lay S, Hamar-Thibault S, Lackner A. Location of VC in VC, Cr₃C₂ codoped WC-Co cermets by HREM and EELS[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2002, 20(1): 61 - 69.
- [7] Kwon W T, Park J S, Kim S W, et al. Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of Ti(C, N) cermet tools[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2004, 44(4): 341 - 346.
- [8] Kongashin I Y. Activated nitriding of TiCN-based cermets[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 73(1-2): 125 - 131.
- [9] Park J K, Park S T. Densification of TiN-Ni cermets by improving wettability of liquid nickel on TiN grain surface with addition of Mo₂C[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1999, 17(4): 295 - 298.
- [10] Lengauer W, Dreyer K. Functionally graded hard-metals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 338(1-2): 194 - 212.
- [11] Bhaumik S K, Upadhyaya G S, Vaidya M L. Full density processing of complex WC-based cemented carbides[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1996, 58(1): 45 - 52.
- [12] Zackrisson J, Andrén H O. Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Ta, Mo)(C, N)-(Co, Ni) cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1999, 17(4): 265 - 273.
- [13] Jeon E T, Joardar J, Kang S. Microstructure and tribomechanical properties of ultrafine Ti(CN) cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2002, 20(3): 207 - 211.
- [14] Rolander U, Weini G, Zwinkels M. Effect of Ta on structure and mechanical properties of (Ti, Ta, W)(C, N)-Co cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2001, 19(4-6): 325 - 328.
- [15] Lindahl P, Rolander U, Andren H O. Atom-probe analysis of the binder phase in TiC-TiN-Mo₂C-(Ni, Co) cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1993 - 1994, 12(3): 115 - 119.
- [16] Kaidash O N. Activated sintering and interaction in the titanium nitride-nickel system[J]. *Ceramics International*, 1998, 24(2): 157 - 162.

(编辑 陈爱华)