

初始成分对梯度硬质合金 微观组织及脱 β 层厚度的影响

史留勇^{1,2}, 刘义敏¹, 张守全³, 黄继华¹, 赵兴科¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 海南大学 机电工程学院, 海口 570228;
3. 厦门金鹭特种合金有限公司, 厦门 361006)

摘 要: 采用普通市售中颗粒 Ti(C,N)粉末, 以一步烧结法制备脱 β 层梯度硬质合金; 利用显微组织分析和图像分析等手段, 研究合金初始成分对其微观组织及脱 β 层厚度的影响规律。结果表明: 当 Ti(C,N)含量低于 1.6%(质量分数)时, 随着 Ti(C,N)含量的增加, 脱 β 层厚度明显增大, 而当 Ti(C,N)含量超过 1.6%时, 脱 β 层厚度呈缓慢缩小的趋势; 随着钴含量的增加, 脱 β 层的厚度迅速增大, 但当钴含量达到 10%(质量分数)左右时, 在脱 β 层与芯部的界面处钴相聚集现象严重; 总碳含量为 6.51%(质量分数)的合金中 WC 晶粒度较大且呈规则的多边形, 在 1 450 °C、2 h 梯度烧结工艺下制备的脱 β 层厚度可达 38 μm 左右, 而总碳含量为 6.23%的合金中 WC 晶粒度较小且呈等轴化趋势, 同时脱 β 层的厚度仅为 17 μm 左右。

关键词: 梯度硬质合金; Ti(C,N); 初始成分; 脱 β 层; 微观组织

中图分类号: TF125.3; TG135+5

文献标志码: A

Effect of starting composition on microstructure and thickness of cubic carbide free layer in graded cemented carbides

SHI Liu-yong^{1,2}, LIU Yi-min¹, ZHANG Shou-quan³, HUANG Ji-hua¹, ZHAO Xing-ke¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;
3. Xiamen Golden Egret Special Alloy Co., Ltd., Xiamen 361006, China)

Abstract: The graded cemented carbides with cubic carbide free layer (CCFL) were fabricated by one-step sintering procedure using Ti(C,N) powder with medium particle size as the raw material, and the effect of starting composition on the microstructure and thickness of CCFL was discussed in detail by scanning electron microscopy and soft Image Tool. The results show that, the thickness of CCFL increases gradually with the increase of Ti(C,N) content when it is lower than 1.6% (mass fraction), whereas the thickness of CCFL decreases slightly with the increase of Ti(C,N) content when it exceeds 1.6%. The thickness of CCFL increases rapidly with the increase of Co content, whereas the Co phases are inclined to aggregate in the border between CCFL and core zone when the cobalt content reaches 10% (mass fraction). The WC particles in alloy with total carbon content of 6.51% (mass fraction) are larger in size and show regular polygon usually, the depth of CCFL can reach about 38 μm under the graded sintering process of 1 450 °C and 2 h; while in the alloy with total carbon content 6.23%, the WC particles are smaller in size and tend to be spheroidal shape, and the depth of CCFL is only about 17 μm under the same sintering procedure.

Key words: graded cemented carbide; Ti(C,N); starting composition; cubic carbide free layer (CCFL); microstructure

在金属加工领域, 为提高刀具的使用性能及延长其使用寿命, 目前广泛应用涂层硬质合金制作可转位刀片, 具体做法是采用化学气相沉积技术在硬质合金基体上制备一层或多层耐磨涂层, 如 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 、 Al_2O_3 或 TiN 等。由于制备涂层时的温度较高($800\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$)及基体与涂层材料之间存在热膨胀系数的差异, 在冷却过程中因热应力而易在涂层中产生裂纹, 这些裂纹在随后的刀具使用过程中会进一步向涂层基体扩展并导致刀具的失效, 严重时会产生崩刃, 给实际生产带来极大的危害^[1-2]。

1981 年, 日本学者 SUZUKI 等^[3]发现, 将初始成分中含有立方相(β 相, 如 $(\text{Ti}, \text{W})(\text{C}, \text{N})$ 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 、 TiN 、 TiC 等)的硬质合金试样在脱氮气氛中烧结时可以制得表层不含立方相的梯度硬质合金, 即脱 β 层(Cubic carbides free layer, CCFL)梯度硬质合金。由于在脱 β 层中仅存在硬质相和粘结相, 不含脆性的立方相, 且粘结相含量高于合金整体的平均含量, 因而具有良好的韧性。所以, 当脱 β 层梯度硬质合金被用作涂层硬质合金的基体时, 高韧性的表层能吸收裂纹扩展的能量, 有效地阻止裂纹向基体扩展, 从而延长了刀具的使用寿命。近年来, 国内外多位学者对脱 β 层梯度硬质合金开展了进一步的研究。张武装等^[4]、羊建高^[5]、蔡俊等^[6]分别研究了烧结工艺及钴和 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 含量对其梯度结构和性能的影响; 李竞荣^[7]、FRYKHOLM 等^[8-9]研究了碳、氮含量及立方相种类对脱 β 层厚度的影响; CHEN 等^[10]研究了采用脱 β 层梯度硬质合金作为基体的涂层硬质合金的切削性能; SCHWARZKOPF 等^[11]、GUSTAFSON 和 OSTLUND^[12]及 EKROTH 等^[13]研究了脱 β 层形成过程中的元素扩散迁移现象, 建立了一种氮钛耦合扩散理论来解释脱 β 层的形成过程。需要说明的是, 在上述文献中采用的制备工艺都是两步烧结法(预烧结和梯度烧结在两步烧结循环内完成)。为简化烧结工艺及降低生产成本, XIONG 等^[14]采用一步烧结法(预烧结与梯度烧结在一个烧结循环内完成)在添加超细粒度 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粉末的条件下制备脱 β 层梯度硬质合金。

综上所述, 目前通过一步烧结法和两步烧结法均能制备脱 β 层梯度硬质合金, 但这些制备工艺存在如下不足之处: 在采用两步烧结法时, 烧结工艺相对复杂; 而在采用一步烧结法时, 需添加超细粒度的 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粉末, 因而需要对普通市售粉末进行进一步的细化处理, 这同样额外增加了生产工序及成本。为此, 本文作者直接采用市售中颗粒 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粉末, 以一步烧结法制备脱 β 层梯度硬质合金, 并系统研究合金初始成分

(钴含量、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 含量及总碳含量)对其微观组织及脱 β 层厚度的影响。

1 实验

以市售中颗粒的 WC 、 Co 、 $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ 和 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 等粉末作为原料, 原料粉末的特性和合金初始成分分别如表 1 和 2 所列。梯度硬质合金的制备工艺如下: 首先称取一定质量的各种原料粉末, 混合后倒入装有硬质合金球的钢制球磨罐中, 球直径为 8 mm , 球料质量比为 $4:1$, 球磨方式为湿磨, 球磨介质为酒精; 球磨 36 h 后将料浆置于真空干燥箱中进行干燥处理, 随后破碎、过筛并加入 2% 的石蜡, 再一次干燥、破碎、过筛后制得混合料; 使用压机将混合料模压成圆柱形试样压坯, 压力为 200 MPa ; 最后, 在真空脱脂加压烧结炉中通过一步烧结法制备成梯度硬质合金样品。烧结工艺如下: 首先采用正常的脱脂工艺, 到达梯度烧结温度后转为真空烧结, 真空度在 $0.1\sim 1\text{ Pa}$ 之间, 最后随炉冷却。梯度烧结温度分别为 $1\,420$ 、 $1\,450$ 和 $1\,480\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间分别为 1 、 2 和 3 h 。

制备出梯度硬质合金试样后, 为了避免观察到由

表 1 原料粉末的特性

Table 1 Performance of raw powders

Powder	Particle size (FSSS)/ μm	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{C}_T)/\%$
WC	2.10	6.15	—	0.040
Co	1.22	—	—	—
$(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$	1.65	12.63	—	0.030
$\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$	2.00	9.23	11.71	0.156

表 2 合金的初始成分

Table 2 Starting compositions of cemented carbides

Alloy No.	$w/\%$				
	WC	Co	$(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$	$\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$	Carbon black
1	Bal.	6	8	1.6	0.3
2	Bal.	8	8	1.6	0.3
3	Bal.	10	8	1.6	0.3
4	Bal.	8	8	0.8	0.3
5	Bal.	8	8	2.4	0.3
6	Bal.	8	8	1.6	0

于氮和钛二维扩散所造成的棱角处脱 β 层厚度减小的现象,将圆柱形合金试样从中剖开为两个小圆柱形试样,对小圆柱形试样的剖面进行磨削和抛光处理,接着在该剖面上采用扫描电子显微镜(SEM)分析梯度硬质合金的微观组织形貌,最后采用图像分析软件Image Tool中的标尺工具在SEM像上测量脱 β 层的厚度。即在同一SEM像中选定上、中和下3个区域,分别测定脱 β 层的厚度,最后取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 Ti(C,N)含量的影响

将2、4和5号试样压坯在1450℃、1h的条件下进行真空烧结,均制备了脱 β 层梯度硬质合金,其表层微观组织如图1所示。由图1可知,合金内部的

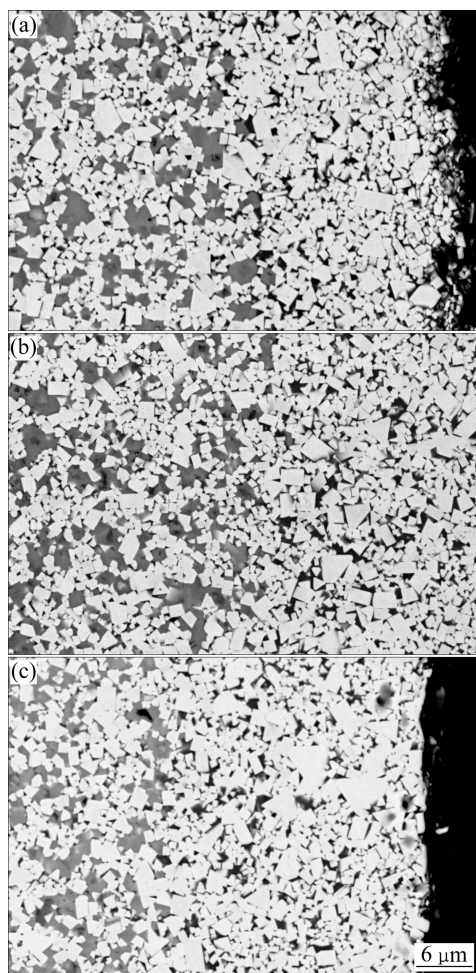


图1 不同Ti(C,N)含量(质量分数)梯度硬质合金表层的SEM像

Fig. 1 SEM images of surface zone in graded cemented carbides with different Ti(C,N) contents (mass fraction): (a) 0.8%; (b) 1.6%; (c) 2.4%

组织分布均匀,没有发生明显的晶粒聚集和长大现象,大部分WC晶粒尺寸在1~2 μm之间。随着Ti(C,N)含量的增高,合金芯部残留未溶解的Ti(C,N)核心数量增多。这是因为当Ti(C,N)含量过高时,在同样的烧结工艺条件下,Ti(C,N)来不及完全溶解,可能残存更多的Ti(C,N)核心,当其他立方相形成元素在其周围析出时,就形成了更多的“芯-环结构”。

图2所示为Ti(C,N)含量与脱 β 层厚度的关系。由图2可知:在3种烧结工艺(1450℃、1、2、3h)下,脱 β 层厚度均随Ti(C,N)含量的增加先增大而后减小。即当Ti(C,N)含量低于1.6%(质量分数)时,随着Ti(C,N)含量的增加,脱 β 层的厚度明显增加;但当Ti(C,N)含量高于1.6%时,同样的烧结工艺下,Ti(C,N)含量的继续增加反而使得脱 β 层的厚度有缓慢减小的趋势。

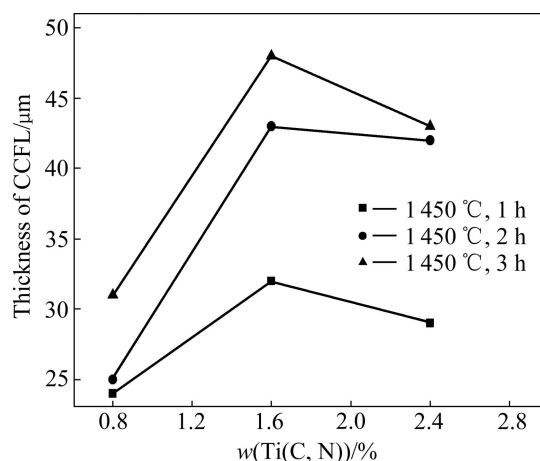


图2 Ti(C,N)含量与脱 β 层厚度的关系

Fig. 2 Dependence of thickness of CCFL on Ti(C,N) content

Ti(C,N)含量可以影响烧结体中氮的活度及氮气平衡分压。在一定的烧结工艺下,表层碳氮化物中的碳和氮化学计量比会发生变化,在较低氮气压分条件下,C可置换氮化物中的N,反之,N可置换碳化物中的C,如反应式(1)所示:



当Ti(C,N)、C(固态)和N₂(气态)三相达到动态平衡时,存在以下热力学关系^[15]:

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln \left[\frac{a(\text{TiN})a(\text{C})}{a(\text{TiC})[p(\text{N}_2)]^{1/2}} \right] \quad (2)$$

式中: a 为活度。如将Ti(C,N)看作理想溶体,则

$$\frac{a(\text{TiN})}{a(\text{TiC})} = \frac{x(\text{TiN})}{x(\text{TiC})} \quad (3)$$

利用热力学数据, 可计算出氮气平衡分压与 Ti(C,N) 中 TiN 摩尔分数之间的关系(用 $x(\text{TiN})/x(\text{TiC}+\text{TiN})$ 表示, 考虑到可能还存在其他立方相如 TiC 和 $(\text{Ti,W})\text{C}$ 等), 结果如表 3 所列。

表 3 1 450 $^{\circ}\text{C}$ 时氮气平衡分压与 $x(\text{TiN})/x(\text{TiC}+\text{TiN})$ 的关系
Table 3 Relationship between nitrogen equilibrium pressure and mole fraction of TiN in Ti(C,N) solid solution at 1 450 $^{\circ}\text{C}$

Carbon activity	$x(\text{TiN})/x(\text{TiC}+\text{TiN})$	Nitrogen equilibrium pressure/Pa
Equilibrium with C ($\alpha(\text{C})=1$)	0.70	10^5
	0.50	2.0×10^4
	0.25	2.0×10^3
	0.10	5.0×10^2
	0.05	1.0
Equilibrium with WC ($\alpha(\text{C})<1$)	0.70	3.2×10^1
	0.50	3.2
	0.25	3.2×10^{-1}
	0.10	2.0×10^{-2}

由表 3 可知, 当 $x(\text{TiN})/x(\text{TiC}+\text{TiN})$ 较小, 即 Ti(C,N) 含量处于较低水平时, 氮气的平衡分压随着 Ti(C,N) 含量的增加上升较快; 而当 Ti(C,N) 含量增大到一定程度时, 氮气的平衡分压随着 Ti(C,N) 含量的增加变化幅度较小。从对于氮气平衡分压的影响来说, Ti(C,N) 含量的增加可使氮气的平衡分压增大, 有利于脱 β 层的形成; 但从扩散理论的角度来看, 随着 Ti(C,N) 含量的增加, 必然导致烧结体中的立方相含量增大, 要形成同样厚度的脱 β 层就需要更大的扩散通量, 在其他烧结条件不变的情况下所形成的脱 β 层厚度必然减小。在实际的烧结过程中, Ti(C,N) 含量对脱 β 层厚度的影响受这两种因素共同控制, 当 Ti(C,N) 含量低于 1.6%(质量分数)时, 对于烧结体中氮气平衡分压的影响更大, Ti(C,N) 含量的增加有利于脱 β 层的形成, 导致脱 β 层厚度不断增大; 而当 Ti(C,N) 含量高于 1.6%(质量分数)时, Ti(C,N) 含量的增加对氮气平衡分压的影响较小, 而对于元素的扩散通量的要求更高, 反而不利于脱 β 层的形成, 从而导致脱 β 层厚度逐渐减小。

2.2 钴含量的影响

分别将 1、2 和 3 号试样压坯在 1 450 $^{\circ}\text{C}$ 、2 h 工艺下烧结, 均制备出脱 β 层梯度硬质合金, 它们表层的微观组织如图 3 所示。由图 3 可以看出, 钴含量的

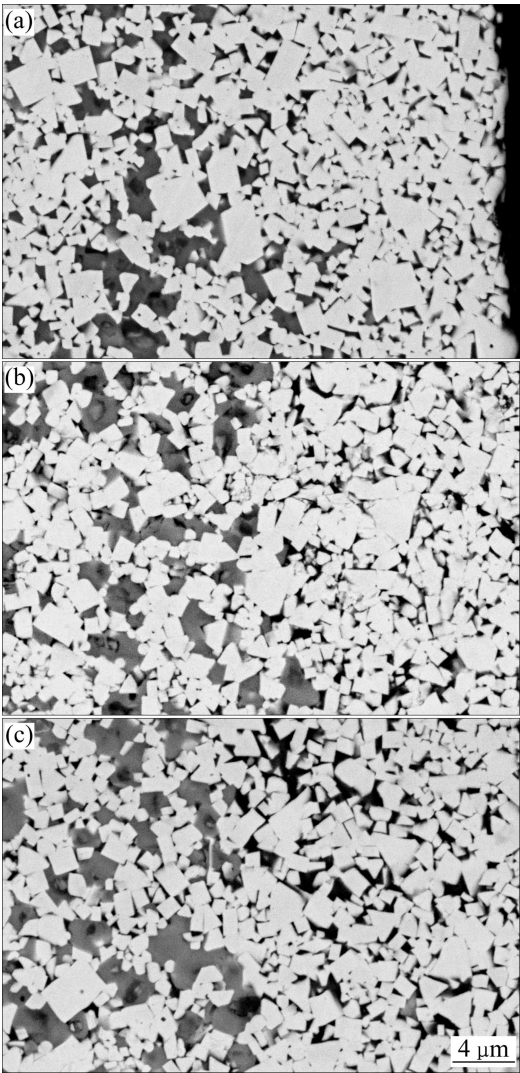


图 3 不同钴含量(质量分数)时梯度硬质合金表层的 SEM 像
Fig. 3 SEM images of surface zone in graded cemented carbides with different Co contents (mass fraction): (a) 6%; (b) 8%; (c) 10%

变化对于 WC 的晶粒度及“芯-环结构”并没有明显影响, WC 晶粒也没有出现明显长大的趋势。但随着钴含量的增加, 在脱 β 层内出现了钴相聚集现象, 特别是在脱 β 层与芯部的界面处, 钴相聚集现象更加严重。这说明, 如果合金中初始钴含量过高, 由于在形成脱 β 层的过程中发生了液相迁移现象, 再加上脱 β 层本身为富钴层, 可能导致在脱 β 层与芯部的界面处钴相过于集中, 从而影响合金整体的性能。

图 4 所示为钴含量与脱 β 层厚度的关系。由图 4 可知, 在 3 种烧结工艺(1 420 $^{\circ}\text{C}$ 、1 450 $^{\circ}\text{C}$ 、1 480 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)下, 随着钴含量的增加, 脱 β 层厚度均迅速增大。由于当初始成分中钴含量较高时, 在同样的烧结工艺条件下, 液相体积分数越大, 越有利于元素的扩散,

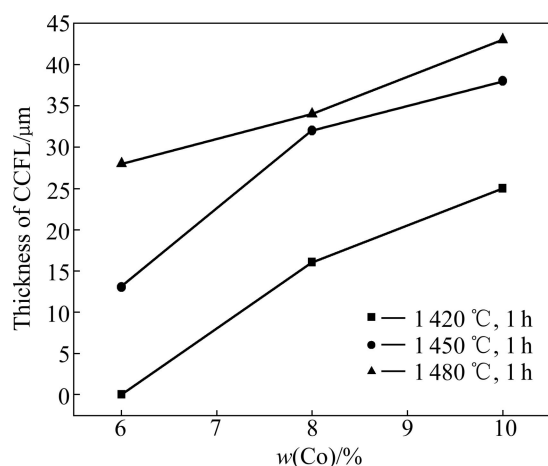
图4 Co含量与脱 β 层厚度的关系

Fig. 4 Dependence of thickness of CCFL on Co content

因而越有利于形成厚度更大的脱 β 层。值得注意的是,对于钴含量为6%(质量分数)的1号试样,在1420 °C、1 h的工艺下烧结时甚至不能形成脱 β 层,而在1450 °C、1 h的工艺下烧结时也只能形成厚度较小的脱 β 层。这是因为当初始钴含量较低时,达到致密化所需的烧结温度较高,若实际烧结温度较低、液相体积分数较小,则不利于元素扩散和迁移的进行,所以不易形成脱 β 层。据此可以推断:当钴含量更低时,在一定的烧结温度下液相体积分数就更小,当在烧结体中

不能形成连通的液相通道时,元素的扩散会受到固相颗粒的强烈阻碍,更难形成脱 β 层。

2.3 碳含量的影响

将2和6号试样压坯在1450 °C、2 h工艺下进行真空烧结,由表2可知,这两种试样的成分仅有碳含量的不同,计算得知其总碳含量分别为6.51%和6.23%(质量分数),所制得梯度硬质合金表层区域的微观组织如图5所示。从图5(a)和(b)可以看出,高碳合金试样中WC晶粒尺寸一般为2 μm左右,少数晶粒尺寸达到4 μm,WC晶粒多呈规则的多边形形状,且晶粒棱角分明、边缘清晰;而低碳合金试样的WC晶粒尺寸相对较小,一般都在2 μm以下,大晶粒周边存在许多细小的晶粒,WC晶粒外观总体呈现边缘钝化的特征,有等轴化的趋势。根据WC晶粒长大的溶解-析出机制,当合金总碳含量增大时,烧结时液相温度降低,同样的烧结温度下液相体积分数增大,液相保持时间延长。而WC晶粒的长大主要发生在液相重结晶阶段,并以奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald-Ripening)的形式长大。在WC晶粒长大过程中,小晶粒在液相中逐渐溶解,并在大晶粒周围析出长大。显然,WC晶粒的长大趋势与液相量和液相保持时间密切相关,液相量越多及液相保持时间越长,小晶粒的溶解量越多,WC晶粒越容易长大。所以,高碳合金

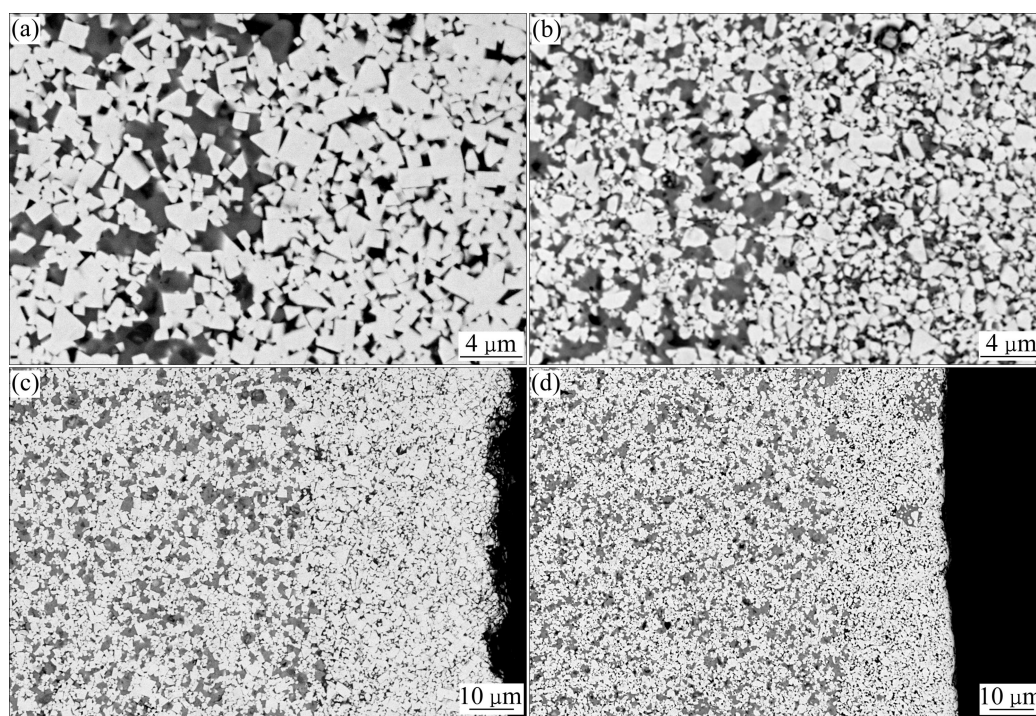
图5 不同总碳含量(质量分数)时脱 β 层梯度硬质合金表层的SEM像

Fig. 5 SEM images of surface zone in graded cemented carbides with different total carbon contents (mass fraction): (a), (c) 6.51%; (b), (d) 6.23%

试样中 WC 的平均晶粒度明显大于低碳合金试样的平均晶粒度,且由于 WC 晶粒具有择优长大[100]的趋势,因而在外观上多呈现规则的多边形形状。另外,由于总碳含量较高时烧结体中的氮活度较高,在同样的烧结工艺下,立方相更易完全分解,因而在高碳合金试样中残留的未溶解 Ti(C,N)核心数量较少,在低碳合金试样中残留的未溶解 Ti(C,N)核心数量较多。

从图 5(c)和(d)还可以看出,这两种成分的合金表层均形成了脱 β 层梯度结构。所不同的是,碳含量较高的 2 号试样形成的脱 β 层厚度更大,为 38 μm 左右;而碳含量较低的 6 号试样形成的脱 β 层厚度较小,仅为 17 μm 左右。如图 6^[8]所示,对于含钛合金,在一定的碳含量范围内(6.1%~6.5%,质量分数),烧结体中的氮气平衡分压随着总碳含量的增加而增大。所以,如果合金的总碳含量较高,如在 2 号试样中加入少量的炭黑增碳的情况下,烧结体中的氮气平衡分压较高,氮活度较高,更容易促使立方相分解和脱氮,从而形成厚度更大的脱 β 层。

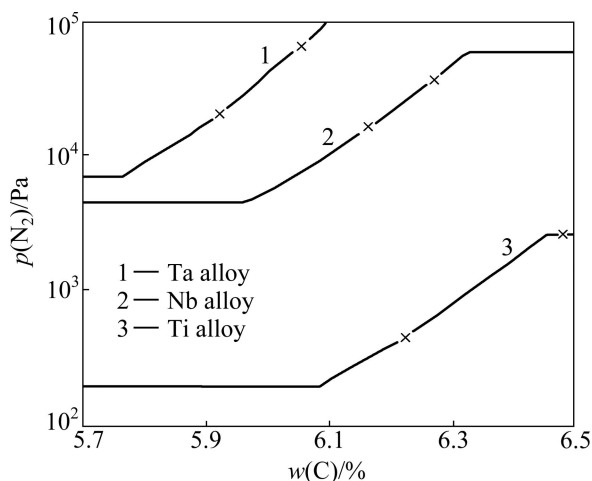


图 6 烧结体中总碳含量与氮气平衡分压关系^[8]

Fig. 6 Relationship between N_2 equilibrium pressure and total carbon content^[8]

3 结论

1) 初始成分中 Ti(C,N)含量对脱 β 层厚度的影响受烧结体中的氮气平衡分压和元素的扩散过程共同控制:当 Ti(C,N)含量低于 1.6%(质量分数)时,氮气平衡分压的影响占主导地位,脱 β 层的厚度随着 Ti(C,N)含量的增加而明显增大;而当 Ti(C,N)含量高于 1.6%(质量分数)时,元素的扩散过程占主导地位,脱 β 层

的厚度随着 Ti(C,N)含量的增加而逐渐减小。

2) 随着钴含量的增加,烧结体中的液相体积分数增大,元素的扩散迁移更加容易,所形成的脱 β 层的厚度随之增大;但当钴含量达到 10%(质量分数)左右时,在脱 β 层与芯部的界面处,钴相聚集现象严重。

3) 碳含量的增加导致烧结体中液相量的增多和液相保持时间的延长,有利于 WC 晶粒的析出和长大;当总碳含量在 6.1%~6.5% 之间时,随着总碳含量的增加,烧结体中的氮气平衡分压及氮活度增大,所形成的脱 β 层的厚度也明显增大。

REFERENCES

- [1] 张武装,高海燕,刘咏. 粘结相梯度结构硬质合金的研究现状[J]. 材料导报, 2006, 20(11): 62-64.
ZHANG Wu-zhuang, GAO Hai-yan, LIU Yong. Research and development of the binder gradient cemented carbides [J]. Materials Review, 2006, 20(11): 62-64.
- [2] 丰平,贺跃辉,肖逸锋,谢宏. 表面无立方相层功能梯度硬质合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1221-1231.
FENG Ping, HE Yue-hui, XIAO Yi-feng, XIE Hong. Advance in functionally graded cemented carbides with cubic carbide free layer [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1221-1231.
- [3] SUZUKI H, KOJI H, YASUO T. Beta-free layer formed near the surface of vacuum-sintered WC-beta-Co alloys containing nitrogen [J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1981, 22(11): 758-764.
- [4] 张武装,刘咏,贺跃辉,羊建高,龙郑易. 具有梯度结构的涂层硬质合金刀片[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 757-762.
ZHANG Wu-zhuang, LIU Yong, HE Yue-hui, YANG Jian-gao, LONG Zheng-yi. Coated cemented carbide with gradient structure [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(5): 757-762.
- [5] 羊建高. 梯度结构硬质合金的制备原理及梯度形成机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004: 104-108.
YANG Jian-gao. Research on production principle of graded cemented carbide and formation mechanism of gradient in cemented carbide [D]. Changsha: Central South University, 2004: 104-108.
- [6] 蔡俊,丰平,贺跃辉. 烧结工艺对梯度结构硬质合金梯度层组织和厚度的影响[J]. 硬质合金, 2007, 24(2): 91-95.
CAI Jun, FENG Ping, HE Yue-hui. The effect of sintering process on microstructure and thickness of graded layer of functionally graded cemented carbides [J]. Cemented Carbide, 2007, 24(2): 91-95.

- [7] 李竞荣. 硬质合金表面脱 β 层工艺研究[J]. 硬质合金, 2004, 21(4): 197–202.
- LI Jing-rong. The technology study of the deplete cubic phase layer in cemented carbide [J]. Cemented Carbide, 2004, 21(4): 197–202.
- [8] FRYKHOLM R, JANSSON B, ANDREN H O. The influence of carbon content on formation of carbonitride free surface layers in cemented carbides [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002, 20(5/6): 345–353.
- [9] FRYKHOLM R, EKROTH M, JANSSON B, ANDREN H O, AGREN J. Effect of cubic phase composition on gradient zone formation in cemented carbides [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2001, 19(4/5/6): 527–538.
- [10] CHEN Li, WU En-xi, YIN Fei, LI Jia. Effects of gradient structure on the microstructures and properties of coated cemented carbides [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(4): 363–367.
- [11] SCHWARZKOPF M, EXNER H E, FISCHMEISTER H F. Kinetics of compositional modification of (W, Ti)C-Co alloy surface [J]. Material Science and Engineering A, 1988, 105/106: 225–231.
- [12] GUSTAFSON P, OSTLUND A. Binder-phase enrichment by dissolution of cubic carbides [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1994, 12(3): 129–136.
- [13] EKROTH M, FRYKHOLM R, LINDHOLM M, ANDREN H O, AGREN J. Gradient zones in WC-Ti(C,N)-Co-based cemented carbides: Experimental study and computer simulations [J]. Acta Materialia, 2000, 48(9): 2177–2185.
- [14] XIONG Ji, GUO Zhi-xing, YANG Mei, XIONG Su-jian, CHEN Jian-zhong, WU Yue-mei, WEN Bin, CAO Ding. Effect of ultra-fine $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ on the microstructure and properties of gradient cemented carbide [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(12/13): 5293–5299.
- [15] CHEN Li, LENGAEUER W, ETTMAYER P, DREYER K, DAUB H W, KASSEL D. Fundamentals of liquid phase sintering for modern cermets and functionally graded cemented carbonitrides (FGCC) [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2000, 18(6): 307–322.

(编辑 陈卫萍)