

Ni 和 Ti 的添加对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$ 复合材料性能的影响

李 乾, 孙旭东, 修稚萌

(东北大学 材料各向异性与组织结构教育部重点实验室, 沈阳 110004)

摘 要: 研究了 Ni 和 Ti 的添加对真空热压烧结方法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$ 陶瓷基复合材料的显微组织和力学性能的影响. 发现添加 Ni 和 Ti 的复合材料主要由 Al_2O_3 、Ti(C,N) 和 Ni 组成, 没有发现存在金属 Ti. Ti 由于非常活泼, 在热压烧结过程中可能与石墨模具产生的含 C 气氛反应生成 TiC, 或与高温下 Ti(C,N) 的少量分解产生的 N_2 气氛反应生成 TiN, 这有利于减少复合材料中的气孔. 适量添加 Ni 可通过液相烧结促进复合材料的致密化, 提高复合材料的相对密度, 并能通过产生裂纹偏转和裂纹桥联提高复合材料的断裂韧性. 热压温度为 1550°C 、等摩尔比的 Ni 和 Ti 混合粉末添加量为 5vol% 时, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)-Ni-Ti}$ 复合材料的相对密度为 99.6%, 硬度为 21GPa, 抗弯强度为 818MPa, 断裂韧性为 $8.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

关 键 词: 陶瓷基复合材料; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$; Ni; Ti; 热压烧结; 力学性能
中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Effect of Ni and Ti on Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C, N)}$ Composites

LI Qian, SUN Xu-Dong, XIU Zhi-Meng

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Ti(C, N)-Ni-Ti}$ composites were synthesized by vacuum hot press sintering. The effect of Ni and Ti on microstructure and mechanical properties were investigated. The results indicated that the composites with Ni and Ti addition were composed mainly of Al_2O_3 , Ti(C, N) and Ni with no Ti. Due to its high reactivity, Ti may react with the C containing atmosphere produced by the graphite die in the hot pressing process to form TiC, or with the possible N_2 resulted from the small amount decomposition of Ti(C, N) at high temperature to form TiN, which is beneficial to the elimination of pores. Suitable addition of Ni promotes densification of the composites *via* liquid phase sintering, and increases relative density of the composites. Ni can also increase fracture toughness of the composites through crack deflection and crack bridging. With the addition of 5vol% of mixture of Ni and Ti (equal molar amount of Ni and Ti), the composite hot-pressed at 1500°C has a relative density of 99.6%, Vicker's hardness of 21 GPa, three point bending strength of 818 MPa, and fracture toughness of $8.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Key words: ceramic matrix composite; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C, N)}$; Ni; Ti; hot pressing; mechanical property

高性能陶瓷刀具材料近年来得到快速发展, 其优异的物理、力学和切削性能, 从而具有很好的发展前景^[1-4]. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$ 陶瓷复合材料具有优良的高温强度、耐磨性和化学稳定性, 与普通氧化铝陶瓷刀具材料相比具有更高的硬度、强度和断裂韧性, 适用于更高的切削速度, 是一种优良的陶瓷刀具材料^[5-8]. 但是, 陶瓷刀具材料自身的本征脆性导致其可靠性较低, 制约着 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$ 陶瓷复合材料的

广泛应用^[9]. 近期大量的研究表明, 在陶瓷基体中添加弥散分布的金属延性相, 可显著提高材料的强韧性能, 金属延性相可以选择金属相, 如 Al、Ag、Cu、Cr、Fe^[10]、Mo、Co^[11]、Ni^[12-13]、Ti 等, 或合金相如 Ni-Co^[14].

对于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$ 陶瓷的研究, 长期以来仅局限于两种成分的配比及烧结工艺的改进, 通过添加新相改进 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$ 陶瓷韧性的研究一直鲜有报

道. 文献[15-16]表明, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ -Ni 金属陶瓷具有高耐磨性和高硬度, 是一种高可靠性的切割刀具材料, Ni 金属与 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 的润湿性良好且不与基体反应, 因此添加 Ni 能改善 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 陶瓷中 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 的性能, 而且 Ni 的延性特点能对 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 起到粘结作用. Ti 广泛应用于陶瓷材料的研究中, Al_2O_3 -Ti 即为一种很有前景的先进工程材料^[17]. Ti 与 Al_2O_3 、 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 均有亲和性, 同时 Ti 与 Ni 有着相近的物理特性和热膨胀系数, 高温环境下相互间极易结合. 文献[18]表明, 在 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 陶瓷中同时添入 Ni 和 Ti 可促进复合材料中的液相烧结, 有望提高 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 陶瓷的强韧性.

本工作在 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 陶瓷基体中选择添加弥散分布的延性相 Ni、Ti 金属颗粒, 采用真空热压烧结方法制备了 Al_2O_3 - TiCN -Ni-Ti 陶瓷复合材料, 讨论了 Ni、Ti 的添加量对材料试样相对密度、抗弯强度和断裂韧性等力学性能的影响, 并分析了延性相 Ni、Ti 金属颗粒对 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 陶瓷材料的增韧机制.

1 实验

实验原料采用高纯度氧化铝、碳氮化钛 ($\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$) 和 Ni、Ti 粉末, 其平均粒径分别为 0.2、0.1、1.0 和 1.5 μm . 按照 70wt% Al_2O_3 和 30wt% $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 的比例称取物料, 使用纯氧化铝磨球、去离子水介质和分散剂球磨 24h, 浆料干燥后研磨粉碎并过筛得到 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 粉体. Ni、Ti 粉末按摩尔比 1:1 的比例混合, 以无水乙醇为介质球磨 24h, 常温真空干燥后得到 Ni 和 Ti 的混合粉, 用 (Ni, Ti) 表示. 然后分别在 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 粉体中加入 3vol%、5vol% 和 8vol% 的 (Ni, Ti), 使用氧化铝磨球、无水乙醇和适量的分散剂再球磨 24h, 经干燥、研磨、过筛后得到 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ -Ni-Ti 粉体. 然后将不同成分的 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ -Ni-Ti 粉体于 1550 $^{\circ}\text{C}$ 、35 MPa 压力下真空中热压烧结 60 min, 制得尺寸为 $\phi 42\text{mm} \times 7\text{mm}$ 的 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ -Ni-Ti 样品.

热压后的试样经金刚石锯片切割、粗磨、细磨、抛光加工成 5mm \times 5mm \times 30mm 标准试样, 用阿基米德排水法测定试样密度, 采用 Vickers 压痕硬度法测定材料硬度. 在 CMT5105 型电子万能试验机上进行三点抗弯强度测试, 跨距为 24mm, 加载速度为 0.05mm/min. 断裂韧性使用 SENB (Single Edge Notched Beam) 法测试. 使用 SSX-550 (日本岛津) 扫描电镜观察试样表面及断面的显微组织. 使

用西门子 D500 衍射仪进行 XRD 分析.

2 结果与讨论

2.1 添加 Ni、Ti 对显微组织的影响

图 1 是 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ -5vol(Ni-Ti) 试样烧结前后的 XRD 图谱. 由图 1 可以看到, 烧结前试样含有四种相, 分别是 Al_2O_3 、 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 、Ni 和 Ti. 试样经过烧结后可观察到 Al_2O_3 、 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 和 Ni 相, 却没有发现 Ti 相.

图 2 是添加不同摩尔分数 (Ni, Ti) 的试样经 1550 $^{\circ}\text{C}$ 热压后的 SEM 照片. 由图 2(d) 可以看出试样中存在三种不同颜色的区域, 黑色的 area 1、灰色的 area 2 及白色的 area 3, 分别对图 2(d) 中的 A、B、C 三点做了 EDS 分析, 结果如图 3 所示. 对比图 2(d) 和图 3 可以看到, area 1 代表的黑色区域主要成分是 Al_2O_3 . 灰色条状分布的区域 area 2 富含 Ti, 并有 C、N 的峰存在, 可以认为其主要成分为 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$. 夹杂在灰色区域中的亮白色区域 area 3 主要成分是 Ni, 含有少量的 Ti、Al、C, 说明白色区域是 Ni 的富集区. 由以上分析可知连续分布的黑色组织为 Al_2O_3 , 弥散分布的浅灰色组织为 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, 白色颗粒为富 Ni 区域. $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 晶粒细小, 均匀弥散分布在基体 Al_2O_3 中, Ni 则主要倾向于分布在 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 的周围. 在显微组织中没有发现明显的单相 Ti 存在的区域, 这个结果与 XRD 检测结果一致.

对比图 2(a)~(c) 可见, 当 (Ni, Ti) 添加量较少时, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 和 Ni 的分布比较均匀, (图 2(a)~(b)); 当 (Ni, Ti) 添加量增加到 8vol% 时 (图 2(c)), $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 和 Ni 产生明显的聚集现象. 添加 (Ni, Ti) 后, 热压时会产生

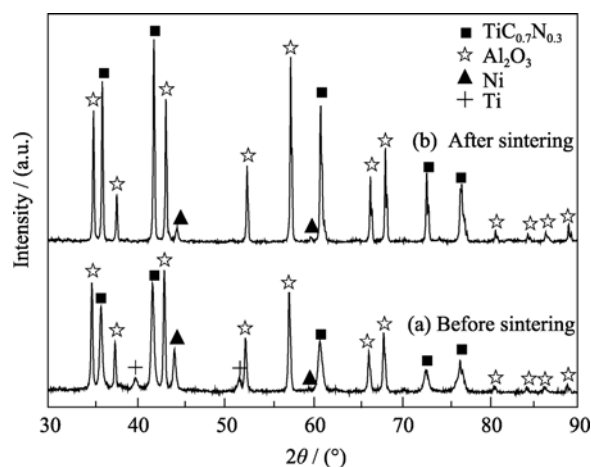


图 1 Al_2O_3 - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ -5vol(Ni, Ti) 热压烧结前后的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the Al_2O_3 - TiCN -5vol% (Ni, Ti) composites before and after sintering
(a) Green compact before sintering; (b) After sintering at 1550 $^{\circ}\text{C}$

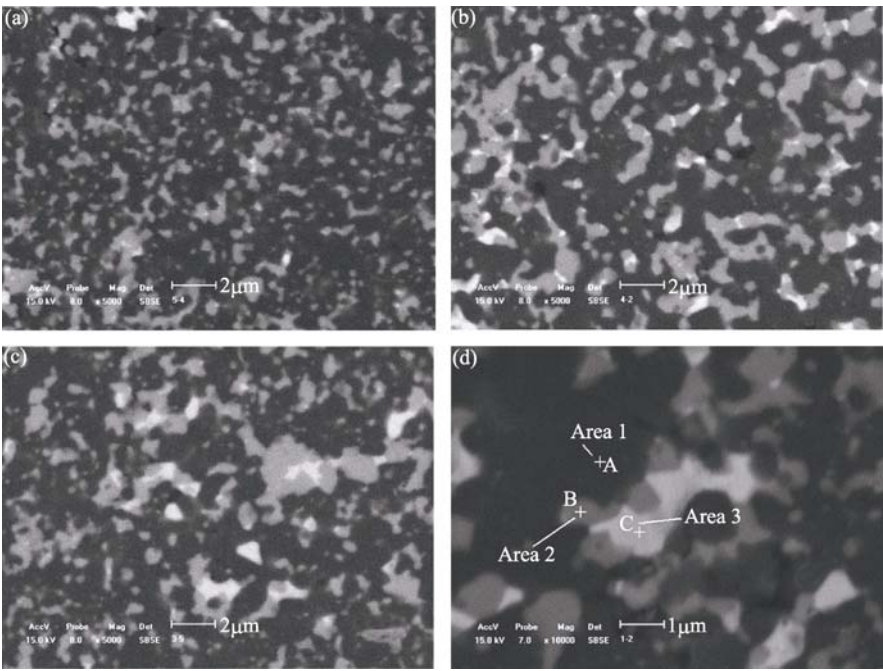


图 2 1550℃热压后不同 Ni-Ti 添加量试样背射电子图像
Fig. 2 SEM images of the Al₂O₃-Ti(C,N)-Ni-Ti composites with different amount of (Ni, Ti) after sintered at 1550℃
(a) 3vol%(Ni, Ti); (b) 5vol%(Ni, Ti); (c) 8vol%(Ni, Ti); (d) 5vol%(Ni, Ti) high magnification

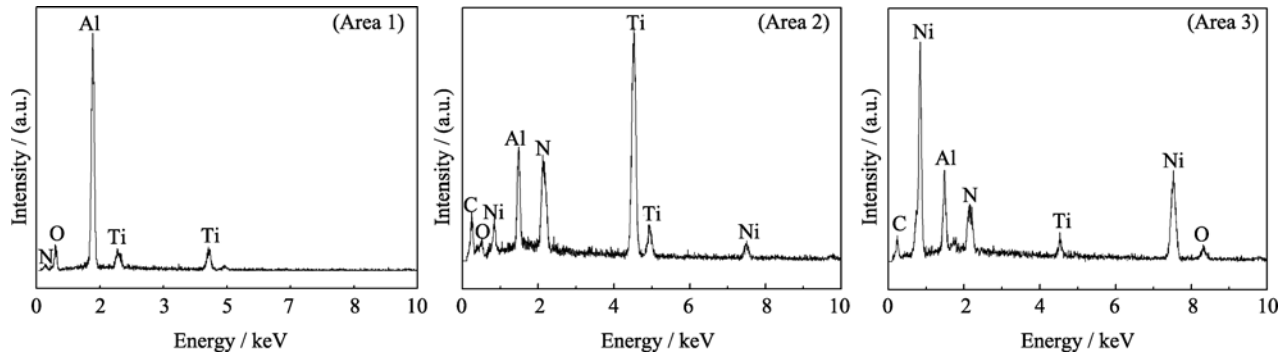


图 3 图 2(d)中三个区域微区成份的 EDS 图谱
Fig. 3 EDS spectra of the three areas in Figure 2(d)

液相, 在 1500℃真空条件下液态 Ni 对 Al₂O₃ 的润湿角 128°, 对氧化铝几乎不润湿; 对 TiC 的润湿角为 30°, 润湿良好, 因此液体 Ni 不倾向渗入氧化铝颗粒, 但倾向渗入 Ti(C,N)颗粒之间(图 2(d)).

2.2 添加 Ni、Ti 对致密化的影响

从表 1 可以看出添加(Ni, Ti)后, Al₂O₃-Ti(C,N)-

Ni-Ti 陶瓷复合材料的各项力学性能相对于 Al₂O₃-Ti(C,N)陶瓷均有大幅度提高. 随着(Ni, Ti)添加量增加到 5vol%, 材料的相对密度由 98.6%增加到 99.6%. 材料相对密度的增加是由于添加(Ni, Ti)后, 热压时产生了流动性更好的液相, 液相烧结有利于烧结致密化.

表 1 (Ni, Ti)的添加量对 Al₂O₃-Ti(C,N)陶瓷复合材料的力学性能的影响
Table 1 Mechanical properties of the Al₂O₃-Ti(C,N) composites with adding different contents of (Ni, Ti)

(Ni, Ti)	Relative density /%	Bending strength /MPa	Fracture toughness /(MPa·m ^{1/2})	Vicker's hardness /GPa
0	98.6	580	5.6	19.8
3vol%	99.3	785	7.2	20.1
5vol%	99.6	818	8.1	21.0
8vol%	99.1	741	9.1	19.2

研究表明^[19], Ti(C,N)在高温中容易发生脱氮反应生成 TiC 和 N₂(如式 1 所示). 一般来说在真空热压环境下, 粉料颗粒间气体在真空和液相烧结环境下易于排出, 但如果粉料本身在热压过程中会因分解而产生气体, 则会造成试样中产生较多封闭气孔, 这是造成 Ti(C,N)烧结过程中密度降低的主要原因.



由图 1 的 XRD 检测结果中可以看到: 与热压前相比, 热压后 Ti(C,N)相衍射峰的位置没有发生明显的位移, 说明热压后 Ti(C,N)没有明显的分解, 表明采用的热压工艺是比较合理的制备工艺.

另外, 图 1、图 2(d)及图 3 的 EDS 检测结果均表明在显微组织中没有单独 Ti 及钛镍合金相的存在. 资料表明^[20], 热压温度下 Ti 与 C 能反应生成 TiC(如反应式 2 所示), Ti 和 N₂ 在 1200℃ 以上可以直接复合为 TiN(如反应式 3 所示),



吉布斯生成自由能 $\Delta G_{(2)}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -188100 + 11.66T$, $\Delta G_{(3)}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -3367199 + 93.6T$, 可见在 1450~1550℃ 范围内两式均有很大的负值, 因此这两个反应都有可能发生. 热压烧结时石墨模具中的 C 会向试样中渗透, 高温下 Ti 与 C 能够反应(如式(2)所示)生成 TiC, 这是 Ti 被消耗的主要原因. 在真空热压环境下, 一般的材料在烧结过程中由于真空与压力的双重作用, 其内部不易产生气孔, 因而致密化程度高, 这是热压烧结的主要特点. 但高温下 Ti(C,N)会发生分解, 产生的 N₂ 一部分会因为真空环境而排出, 不能排出的微量 N₂ 则会在试样内部形成封闭的气孔, 降低材料的密度并影响其性能. 由于反应(3)比反应(2)更容易进行, 尽管 N₂ 量较少, 弥散分布的 Ti 遇到残留的微量 N₂ 时将倾向于优先与之反应(如反应(3)所示), 这能减少试样中封闭气

孔的数量. 因此(Ni, Ti)在热压烧结中的作用是产生的液相能促进烧结, 能减少材料内部封闭气孔的数量, 提高材料的致密化程度. (Ni, Ti)中的 Ti 因反应(2)、反应(3)而被消耗, 剩下不与基体反应的 Ni 相.

2.3 添加 Ti、Ni 对材料强度和断裂韧性的影响

由表 1 可见, 当(Ni, Ti)添加量由 0 增加 5vol%, 材料的强度由 580MPa 增加到 818MPa, 提高了 40% 以上; 当(Ni, Ti)添加量为 8vol% 时, 材料的强度为 741MPa. 断裂韧性随着(Ni, Ti)的添加量增加而增大, 添加 8vol%(Ni, Ti)时材料的断裂韧性达到 $9.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

图 4 是 1550℃ 热压后不同(Ni, Ti)添加量试样的断口形貌. 图 4(a)中(Ni, Ti)添加量为 3vol%, 可以看到少量白色的 Ti(C,N)和 Ni 分布在 Al₂O₃ 晶粒之间, 氧化铝晶粒尺寸比较细小, 在 Al₂O₃ 晶粒间的 Ti(C,N)抑制了 Al₂O₃ 晶粒的长大. 此时断裂形式以沿晶断裂为主, 有少量穿晶断裂. (Ni, Ti)添加量为 5vol% 时由于 Ni 倾向于分布在 Ti(C,N)周围, 与图 4(a)相比图 4(b)中氧化铝的晶粒尺寸略有增大, 但晶粒间及晶粒内气孔减少明显, 此时 Al₂O₃-Ti(C,N)-5vol%(Ni,Ti)陶瓷复合材料的抗弯强度对比普通 Al₂O₃-Ti(C,N)陶瓷提高了 40% 以上, 达到 818MPa. 断口上有大量明显的锯齿状穿晶断裂痕迹, 说明此时外加应力在传导过程中所受阻力极大, Al₂O₃-Ti(C,N)-5vol%(Ni-Ti)陶瓷复合材料断裂韧性达到 $8.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 由图 4(c)可以明显观察到: 当(Ni,Ti)含量为 8vol% 时, Ni 与 Ti(C,N)形成晶界相的尺寸较大, 与此同时 Al₂O₃ 晶粒尺寸长大明显, 如图 4(c)所示. 说明由于 Ni 和 Ti(C,N)的偏聚, 使得 Ti(C,N)抑制晶粒长大的能力降低, 造成 Al₂O₃ 晶粒长大. Al₂O₃ 晶粒的过分长大是降低材料强度的主要原因. 但由于(Ni, Ti)添加量的增多, Ni 对于裂纹的阻碍作用会更显著, 所以可以观察到材料晶粒的断裂形式为沿晶断裂和穿晶断裂并存, 锯齿状的断口

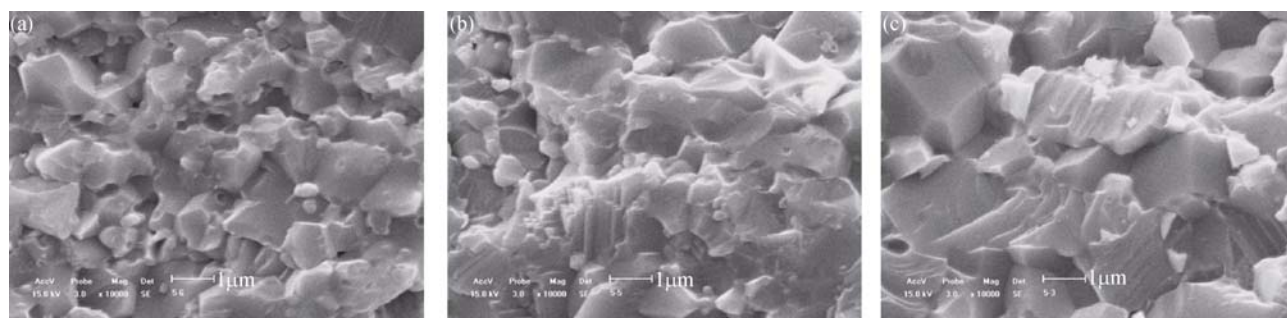


图 4 1550℃ 热压后不同(Ni, Ti)添加量试样的断口形貌

Fig. 4 SEM images of fractured surface of the composites adding with different amounts of (Ni, Ti) after sintered at 1550℃
(a) 3vol% (Ni, Ti); (b) 5vol% (Ni, Ti); (c) 8vol% (Ni, Ti)

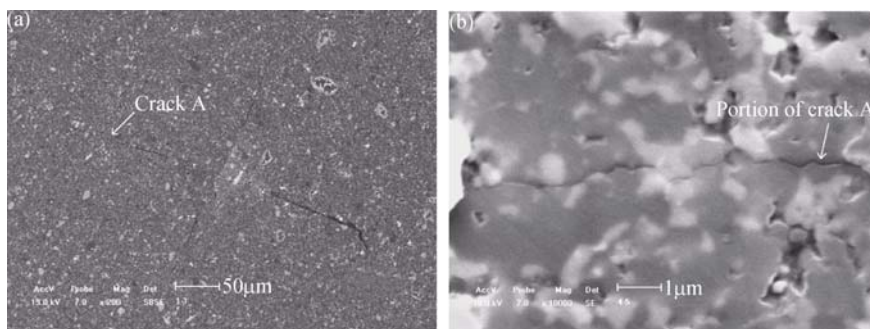


图5 添加 5vol%(Ni, Ti)的试样(1550℃热压)中的裂纹扩展

Fig. 5 SEM images showing crack propagation in the composite with 5vol%(Ni, Ti) after sintered at 1550℃
(a) Crack origin; (b) Crack propagation

起伏较大,且断裂方向不规则.裂纹的扩展受到有效的偏转,这些现象表明材料的断裂韧性会因此而提高.

图5是5vol%(Ni, Ti)添加量试样的压痕裂纹扩展形态图.图5(b)中可以观察到从右方扩展到左方的裂纹A在遇到Ni或Ti(C,N)时发生偏转而受到阻碍,同时,Ni在裂纹之间形成桥联.裂纹桥接增韧机制分为两种形式,一种为刚性相导致裂纹桥接,而另一种则是由延性相导致裂纹桥接.图5(b)说明Ni能起到延性相导致裂纹桥接的增韧作用,这对材料的韧性提高起到较大作用.

3 结论

1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$ 陶瓷中加入弥散分布的(Ni, Ti)颗粒,通过真空热压烧结可以制得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)-Ni-Ti}$ 陶瓷复合材料.延性相(Ni, Ti)的添加有利于促进烧结,提高材料的致密度.

2) 热压烧结过程中,Ti与C和微量的 N_2 反应而消耗,不能起到延性相增韧的作用.但Ti能消耗试样中残存的微量 N_2 ,可以减少试样中封闭气孔的数量.

3) Ti(C,N)倾向与少量的Ni相互结合,能抑制 Al_2O_3 晶粒的异常长大.但Ni含量过多会导致Ti(C,N)和Ni的偏聚,使得Ti(C,N)抑制晶粒长大的能力降低,造成 Al_2O_3 晶粒长大合并因而降低材料的性能.含Ni的晶界能有效阻碍或偏转裂纹的扩展,利于提高材料的断裂韧性,当(Ni, Ti)添加量为8vol%时,其断裂韧性达到 $9.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

4) (Ni, Ti)添加量为5vol%,在1550℃、30MPa、30min下热压制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)-Ni-Ti}$ 复合材料具有较好的综合力学性能,其相对密度、抗弯强度和断裂韧性分别为99.6%、818MPa和 $8.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

参考文献:

- [1] 郭景坤. 中国先进陶瓷研究及其展望. 材料研究学报, 1997, **11(6)**: 594–599.
- [2] Borsa C E, Ferreira H S, Kiminami R H G A. Liquid phase sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19(5)**: 615–621.
- [3] Davis J B, Marshall D B, Oka K S, *et al.* Ceramic composites for thermal protection systems. *J. Composites: Part A*, 1999, **30(4)**: 483–484.
- [4] Duan R, Zhang G, Kuntz J D, *et al.* Processing and microstructure of high-pressure consolidated ceramic nanocomposites. *Scripta Materialia*, 2004, **51(12)**: 1135–1139.
- [5] Ettmayer P, Kolaska H, Lengauer W, *et al.* Ti(C,N) cermets-metallurgy and properties. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 1995, **13(6)**: 343–351.
- [6] Terao R, Tatami J, Meguro T, *et al.* Fracture behavior of AlN ceramics with rare earth oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22(7)**: 1051–1059.
- [7] Sampad K B, Frank L R. Gas pressure sintering of silicon nitride powder coated with Al_2O_3 and TiO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86(2)**: 212–214.
- [8] Santos C, Strecker K, Baldacim S A, *et al.* Mechanical properties improvement related to the isothermal holding time in Si_3N_4 ceramics sintered with an alternative additive. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2003, **21(5/6)**: 245–250.
- [9] Aslan E. Experimental investigation of cutting tool performance in high speed cutting of hardened X210 Cr12 cold-work tool steel (62HRC). *J. Mater. Design*, 2005; **26(1)**: 21–27.
- [10] Brown I W M, Owers W R. Fabrication, microstructure and properties of Fe-TiC ceramic-metal composites. *Curr. Appl. Phys.*, 2004, **4(2/3/4)**: 171–174.
- [11] Tai W P, Watanabe T. Preparation and mechanical properties of

- Al₂O₃ reinforced by submicrometer Co particles. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**(24): 5795–5801.
- [12] Zhang D, Zhang L M, Fu Z Y, *et al.* Differential sintering of Al₂O₃/ZrO₂-Ni composite, during pulse electric current sintering. *Ceramics International*, 2006, **32**(3): 241–247.
- [13] Ahn S Y, Kang S. Effect of WC particle size on microstructure and rim composition in the Ti(C_{0.7}N_{0.3})-WC-Ni system. *Scripta Mater.*, 2006, **55**(11): 1015–1018.
- [14] Oh S T, Sando M, Nihara K. Mechanical and magnetic properties of Ni-Co dispersed Al₂O₃ nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**(7): 1817–1821.
- [15] Manoj Kumar B V, Basu B. Mechanisms of material removal during high temperature fretting of TiCN-Ni based cermets. *International Journal of Refractory Metals.*, 2008, **26**(6): 504–513.
- [16] Cheng Y, Zheng Y F. Characterization of TiN, TiC and TiCN coatings on Ti-50.6at% Ni alloy deposited by PIII and deposition technique. *Surface & Coating Technology*, 2007, **201**(9/10/11): 4909–4912.
- [17] Mas-Guindal M J, Benko E, Rodriguez M A. Nanostructured metastable cermets of Ti-Al₂O₃ through activated SHS reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **454**(1/2): 352–358.
- [18] Xiu Z M, Laeng J, Sun X D, *et al.* Phase formation of Al₂O₃/Ti(C,N)-NiTi composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **458**(1/2): 398–404.
- [19] Xiong J, Zhang Y K, Shen B L, *et al.* The Preparing and performance of superfine TiCN cermet. *Powder Metall. Technol.*, 2004, **22**(3): 164–167.
- [20] Liu W J, Xiong W H, Zheng Y, *et al.* Microstructure and cutting performance of Ti(C,N)-based cermets heat-treated in nitrogen. *Rare Metals*, 2007, **26**(4): 352–358.