

文章编号: 1000-3851(2003) 04-0039-07

# 粉末相组成对 (Ti, W, Ta, Mo) (C, N) - (Co, Ni) 金属陶瓷组织及性能的影响

徐智谋<sup>1</sup>, 易新建<sup>1</sup>, 郑家焱<sup>2</sup>, 熊维皓<sup>3</sup>, 唐宏<sup>4</sup>, 李祥辉<sup>4</sup>, 向阳开<sup>4</sup>

(1. 华中科技大学 光电子工程系, 武汉 430074; 2. 华中科技大学 化学系, 武汉 430074;  
3. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074; 4. 株洲硬质合金集团有限公司, 株洲 412000)

摘要: 采用自制的多元复式碳(氮)化物陶瓷粉末制备少 Mo 的 (Ti, W, Ta, Mo) (C, N) - (Co, Ni) 金属陶瓷。研究了粉末相组成对金属陶瓷组织及性能的影响。结果表明, 多元复式碳(氮)化物固溶体的晶格常数与元素的固溶度有很好的对应关系。金属陶瓷中含 Ta, W 等重金属元素的多元复式碳化物的加入, 有利于重金属元素向粘结相中均匀扩散, 相对减缓了低元相 Ti(C, N) 的分解, 使材料的性能得到较大的提高, 组织主要表现为单层环形相结构特征, 富 Ti 硬质相减少, 富 (Ta, W) 硬质相增多, 且晶粒细小, 无团聚现象。

关键词: 粉末相组成; 金属陶瓷; 组织; 性能

中图分类号: TF123 文献标识码: A

## EFFECTS OF PHASE COMPOSITION OF POWDERS ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF (Ti, W, Ta, Mo) (C, N) - (Co, Ni) CERMETS INCLUDING LESS AMOUNT OF Mo

XU Zhimou<sup>1</sup>, YI Xinjian<sup>1</sup>, ZHEN Jiashen<sup>2</sup>, XIONG Weihao<sup>3</sup>,  
TANG Honghui<sup>4</sup>, LI Xianghui<sup>4</sup>, XIANG Yangkai<sup>4</sup>

(1. Department of Optoelectronics Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;  
2. Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;  
3. Institute of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;  
4. Zhuzhou Cemented Carbide Works, Zhuzhou 412000, China)

Abstract: (Ti, W, Ta, Mo) (C, N) - (Co, Ni) cermets of less amount of Mo were produced using the self-made pre-alloyed solid solution powders of carbides or/ and nitrides. Effects of phase composition of powders on the microstructure and properties were studied. The results suggest that the good corresponding relationships between the lattice constant of the pre-alloyed solid solution powders and the solid solution extent of elements are obtained. The addition of the pre-alloyed solid solution powders including the heavy metal elements of Ta and W is favorable to the spreading of heavy metal elements in the binders. The dissolution of Ti(C, N) reduces. The performance of cermets is improved. The cermets have the monolayer core-rim structure. The content of hard grains of wealthy Ti reduces and the content of hard grains of wealthy Ta and W increases. The grains of cermets are fine. The features of aggregation are not observed.

Key words: phase composition of powders; cermets; microstructure; properties

金属陶瓷是由少量金属和陶瓷粉末用粉末冶金的方法制备而成的一种复合材料。Ti(C, N) 基金属陶瓷诞生于 20 世纪 70 年代<sup>[1]</sup>。它具有密度低、化学稳定性和抗氧化性好、对钢的磨擦系数小, 并且硬度

收稿日期: 2001-12-27; 收修改稿日期: 2002-04-29  
基金项目: 中国博士后科学基金; 国家自然科学基金项目 (50074017);  
教育部博士点基金项目 (1999048714); 湖北省重点科技发展项目 (992P0322)。  
作者介绍: 徐智谋 (1971-), 男, 博士, 主要从事新材料设计和表面处理工程研究。  
作者通讯: 徐智谋, E-mail: xuzhimou2001@163.com

和红硬性高于硬质合金等优点。Ti(C, N)基金属陶瓷用作刀具材料, 适合于铸铁、普通钢、高硬度钢的高速切削和干式切削, 其使用性能优于硬质合金和涂层硬质合金刀具, 但是强韧性不足<sup>[2]</sup>。金属陶瓷粉末通常采用二元碳化物或氮化物颗粒如 TiC, TiN, WC, Mo<sub>2</sub>C, TaC 等, 有时也采用预合金化固溶体 Ti(C, N) 粉末<sup>[3]</sup>。最近的研究表明采用三元或多元复式碳化物、氮化物或碳氮化物颗粒如 (Ti, W)C, (Ti, W)(C, N), (Ti, Ta)(C, N), (Ti, Ta)C, (Ti, Ta, W)(C, N) 等制备的金属陶瓷具有更优越的力学和切削性能<sup>[4, 5]</sup>。但对采用混合二元及多元陶瓷粉末制备金属陶瓷材料的研究较少<sup>[4]</sup>。为了提高粘结相对硬质相的润湿性加入 Mo, 但是却降低了材料的红硬性, 过多地加入反而使材料的性能急剧下降。因此, 控制 Mo 的加入量, 是研制高性能金属陶瓷的一个重要方向。目前, 金属陶瓷的发展已经到了一个新阶段, 不再或少量加入 Mo, 在烧结前制备出良好固溶体形式的多元复式碳(氮)化物陶瓷粉末是技术的关键<sup>[6]</sup>。然而, 对少 Mo 金属陶瓷的研究还是近几年的事情, 文献报道较少。笔者将就混合二元及多元复式碳化物、氮化物和碳氮化物粉末对少 Mo 的 (Ti, W, Ta, Mo)(C, N)-(Co, Ni) 金属陶瓷的组织及性能的影响进行一定的研究。

### 1 实验方法

采用市售的 TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiC, TaC 和炭黑为原料, 在石墨碳管炉中进行高温碳(氮)化制备多元复式碳(氮)化物陶瓷粉末 Ti(C, N), (Ti, Ta)C, (Ti, Ta, W)C。具体工艺过程为: 配料 湿磨 24 h 沉淀 真空干燥 过筛 压紧装舟 真空高温(通 N<sub>2</sub> 气)碳(氮)化, 1700~2200℃, 2~4 h 球磨 过筛 产品。

实验选用四种少 Mo 的金属陶瓷材料, 具有相同的元素成分, 如表 1 所示。金属粉末采用 (Co+Ni) 的复合粉, 陶瓷粉末选用不同相结构的混合料。A: TiC+ TiN+ TaC+ WC; B: Ti(C, N)+ TaC+ WC; C: Ti(C, N)+ (Ti, Ta)C; D: Ti(C, N)+ (Ti, Ta, W)C。所制备的金属陶瓷试样分别对应为 TNA, TNB, TNC 和 TND。制备工艺过程为: 配料

表 1 金属陶瓷材料的元素成分

Table 1 Composition of cermets

元素	Ti	W	Ta	Mo	Co	Ni	C	N
wt%	37.96	18.57	13.35	0.40	8.40	7.83	8.03	5.46

湿磨 96 h 沉淀 真空干燥 过筛 掺胶 干燥 过筛 制粒 返干 压制 装舟 真空脱蜡 真空高温烧结, 1400~1500℃, 1~3 h 产品。

在 WD-5A 材料万能试验机上用三点弯曲法测量抗弯强度, 试样尺寸为 5 mm×5 mm×33 mm, 跨距 25 mm, 加载速率 1 mm/min。采用 HRA-150 硬度计、SETARAM(Iyn-france) 钴磁仪和 HCC-1 型矫顽磁力计分别测量材料的硬度、Co 磁和矫顽磁力。材料的比重采用 Archimedes 法进行测量。切削试验在 CA6140 机床上进行, 切削材料为 45# 钢和 1Cr18Ni9Ti, 切削用量 v= 320 m/min 和 v= 200 m/min, 切削深度 a<sub>p</sub>= 1.0 mm, 进给量 f= 0.2 mm/rev, 刀片型号: SNMG120408, 几何参数: V<sub>b</sub>= 75°。

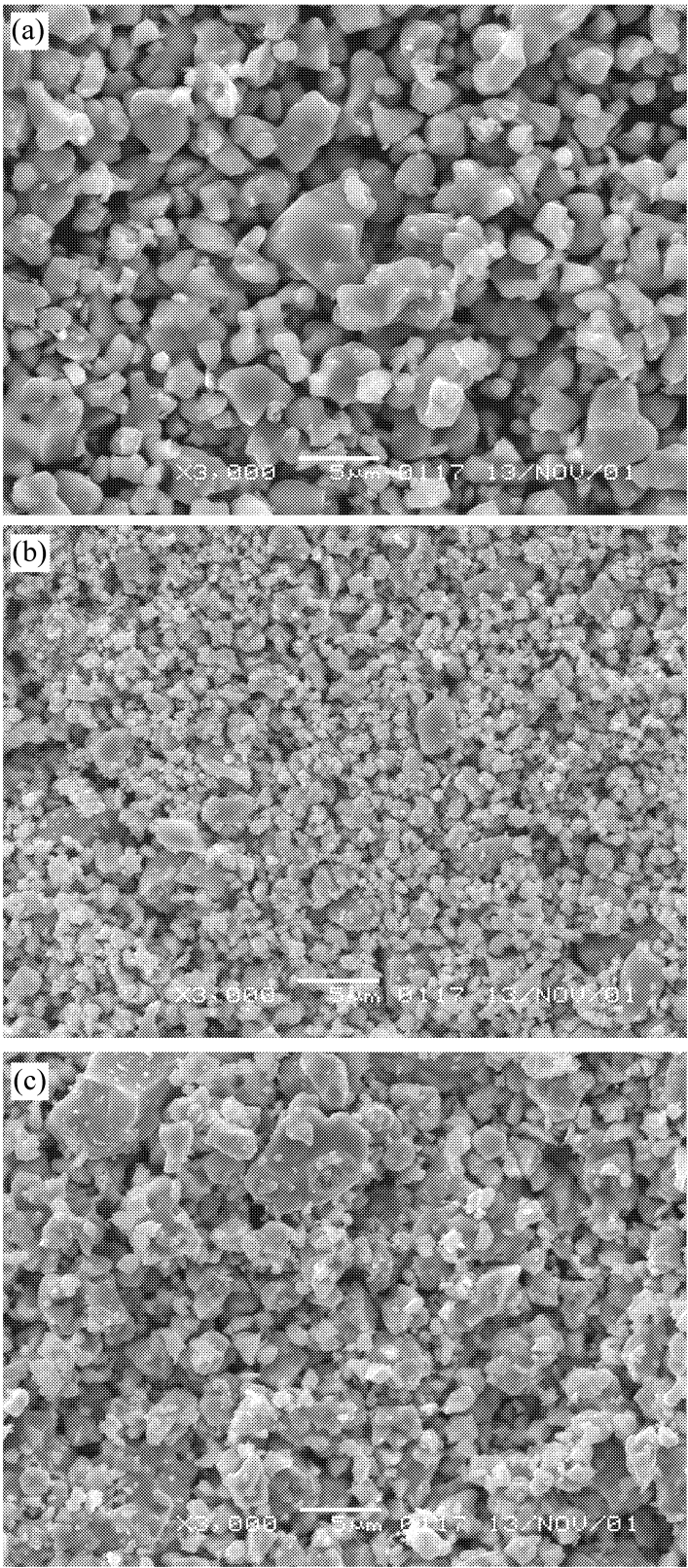
利用 SEM、XRD 与 EPMA 等方法 and 手段对陶瓷粉末和金属陶瓷材料的形貌、组织结构特征及成分分布等进行观察和分析。SEM 和 EPMA 分析分别在 JSM-5600LV 型扫描电镜和 JXA-8800R 型电子探针分析仪上进行。X 射线衍射分析(XRD)在 Rigaku 12 kW X-Ray 衍射仪上进行, 采用 Cu K 辐射, 电压 40 kV, 管电流 80 mA。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 多元复式碳(氮)化物陶瓷粉末的组织结构特征

图 1 示出了 Ti(C, N), (Ti, Ta)C, (Ti, Ta, W)C 的 SEM 二次电子像。可见: 粉末呈角砾状和不规则多边形, 少量细颗粒近似为球形。Ti(C, N) 与 (Ti, Ta)C 的粒度分布较 (Ti, Ta, W)C 均匀, 粒径分别为 3 μm, 1.5 μm 和 2 μm。

为了更加清楚陶瓷粉末的相组成, 进行了 XRD 分析, 如图 2 所示。标定结果表明: 三种陶瓷粉末均为单相结构, 属于立方晶系。Ti(C, N), (Ti, Ta)C, (Ti, Ta, W)C 的点阵常数分别为 4.27496, 4.37032, 4.33714。表 2 列出了 XRD 分析得到的各陶瓷粉末的晶面间距。相对于标准的晶面间距, Ti(C, N) 和 (Ti, Ta, W)C 的各晶面的晶面间距介于 Ti(C<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>) 与 TiC 之间, (Ti, Ta)C 的晶面间距比 TiC 的要大。这主要是由于元素 N, Ta, W 的固溶, 引起点阵畸变的结果。对于 TiC 中固溶 N 时, 由于 N 的原子半径小于 C 的原子半径, 当 N 溶入到溶剂金属晶体点阵的间隙中部分替代 C 原子形成间隙固溶体时, 会引起晶格畸变, 使得 Ti(C, N) 的晶格常数比 TiC 的小。并且随着 Ti(C, N) 中固溶 N 的含量的



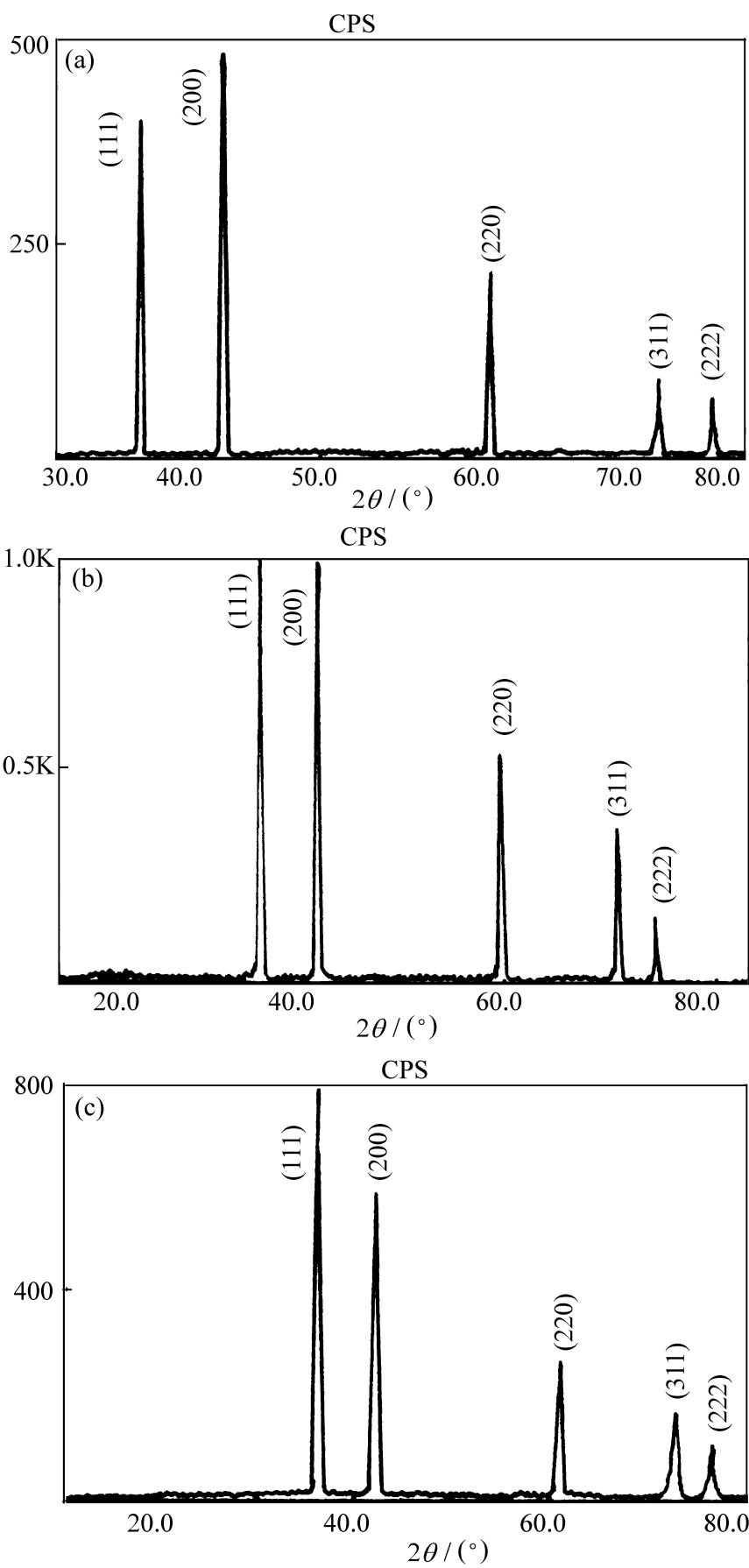
(a) Ti(C, N)    (b) (Ti, Ta)C    (c) (Ti, Ta, W)C

图 1 多元复式碳(氮)化物的 SEM 二次电子像

Fig. 1 SEM photographs of the pre-alloyed solid solution powders

增多,其晶格常数更小。而对于 Ta 和 W 的固溶,由于原子半径变化顺序为 Ta> Ti> W,同样原理 Ta 与 W 部分取代溶剂金属 Ti 的位置时,Ta 将使晶体的晶格常数增大,W 的作用刚好相反,所以 (Ti, Ta)C 的晶面间距比 TiC 的大, (Ti, Ta, W)C 的晶面间距较 TiC 的小。

从上述分析结果可见:通过晶格常数的测定可控制多元复式碳(氮)化物的固溶度。而碳(氮)化物的固溶度对产品的性能影响很大,这在以后的研究论文中将作介绍。



(a) Ti(C, N)    (b) (Ti, Ta)C    (c) (Ti, Ta, W)C

图 2 多元复式碳(氮)化物的 XRD 分析

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the pre-alloyed solid solution powders

2. 2 粉末相组成对金属陶瓷组织结构及成分分布的影响

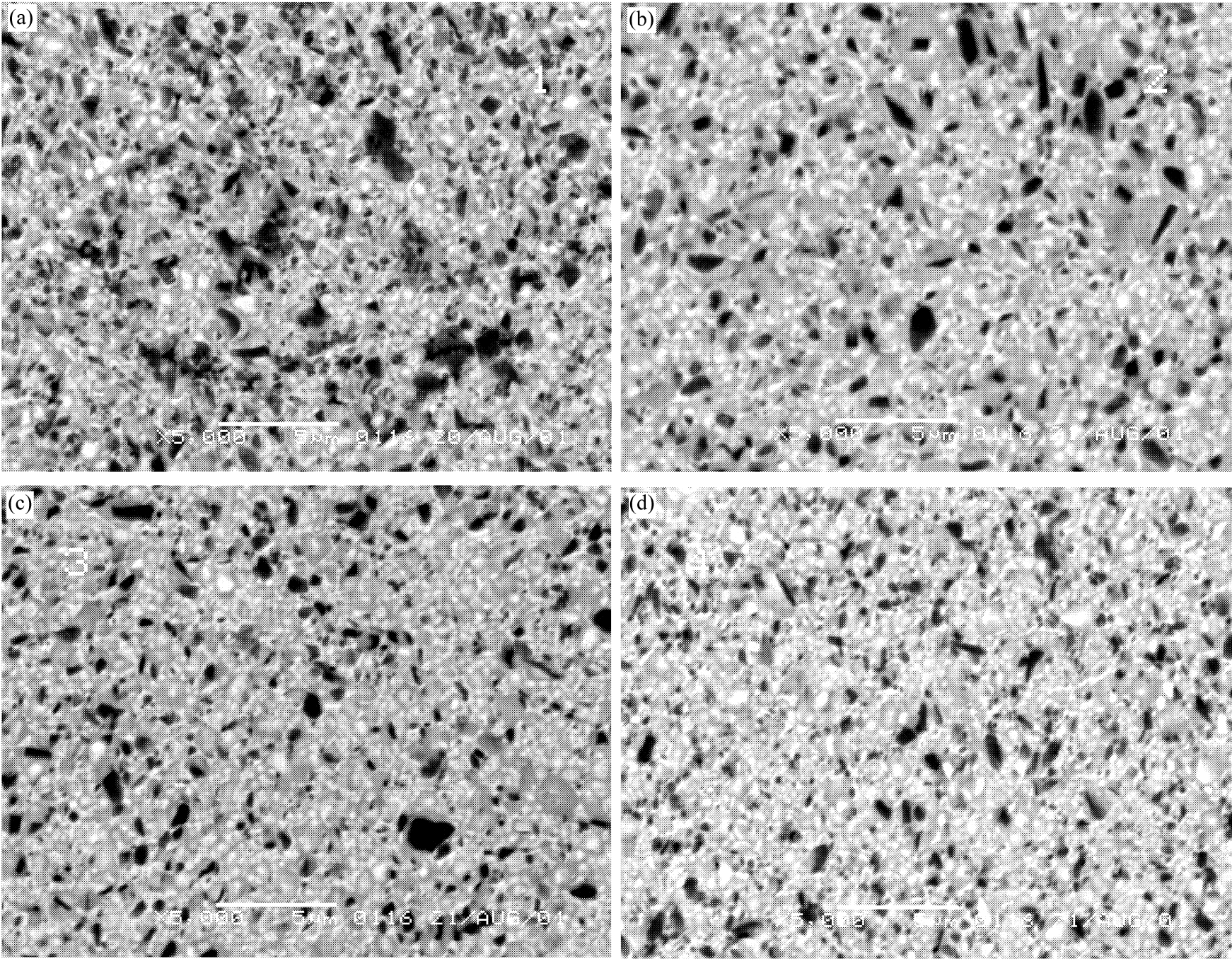
2. 2. 1 组织结构特征

图 3 示出了四种少 Mo 金属陶瓷试样的 SEM 背散射电子像, (a) TNA, (b) TNB, (c) TNC, (d) TND。图 3 中衬度分析表明:材料的相结构表现为环形相的结构特征,含有硬质相、粘结相和环形相。通过成分分析测定可知:硬质相主要为较轻的富 Ti



表 2 多元复式碳(氮)化物的晶面间距  
Table 2 Face distance of the pre-alloyed solid solution powders

晶面指数 (hkl)	晶面间距( × 0. 1nm)				
	Ti(C, N) 实测值	(Ti, Ta) C 实测值	(Ti, Ta, W) C 实测值	Ti(C <sub>0.3</sub> N <sub>0.7</sub> ) ASTM 值	TiC ASTM 值
111	4. 27007	4. 37343	4. 33208	4. 26470	4. 34398
200	4. 26920	4. 37200	4. 33300	4. 26480	4. 35800
220	4. 27856	4. 36992	4. 33852	4. 26470	4. 34164
311( 113)	4. 27845	4. 36799	4. 33914	4. 26418	4. 34810
222	4. 27851	4. 36823	4. 34294	4. 26466	4. 34745



(a) TNA (b) TNB (c) TNC (d) TND  
图 3 少 Mo 金属陶瓷 SEM 背散射电子像

Fig. 3 SEM photographs of cermets including less amount of Mo

硬质相即黑色颗粒和较重的富(Ta, W)硬质相即白色颗粒。粘结相为连接在一起的灰色区域。环形相在图 3 中主要表现为两类方式:一类为两层环形相结构特征,即包围部分较轻的富 Ti 硬质相的环形相,内层(紧邻硬质相界面的那一层)富含 Ta, W 等重元素,与富(Ta, W)硬质相的成分大致相同,在图

3 中表现为白色,外层含 Ti, Ta, W 等元素较少,在图 3 中为紧邻白色内环形相的灰色区域;另一类为一层环形相结构特征,即含 Ti, Ta, W 等元素较少的环形相,在图 3 中为紧邻硬质相的灰色区域。从图 3 中可见:第一类结构特征的环形相在少 Mo 的金属陶瓷中所占比例较少,而第二类结构特征的环形相

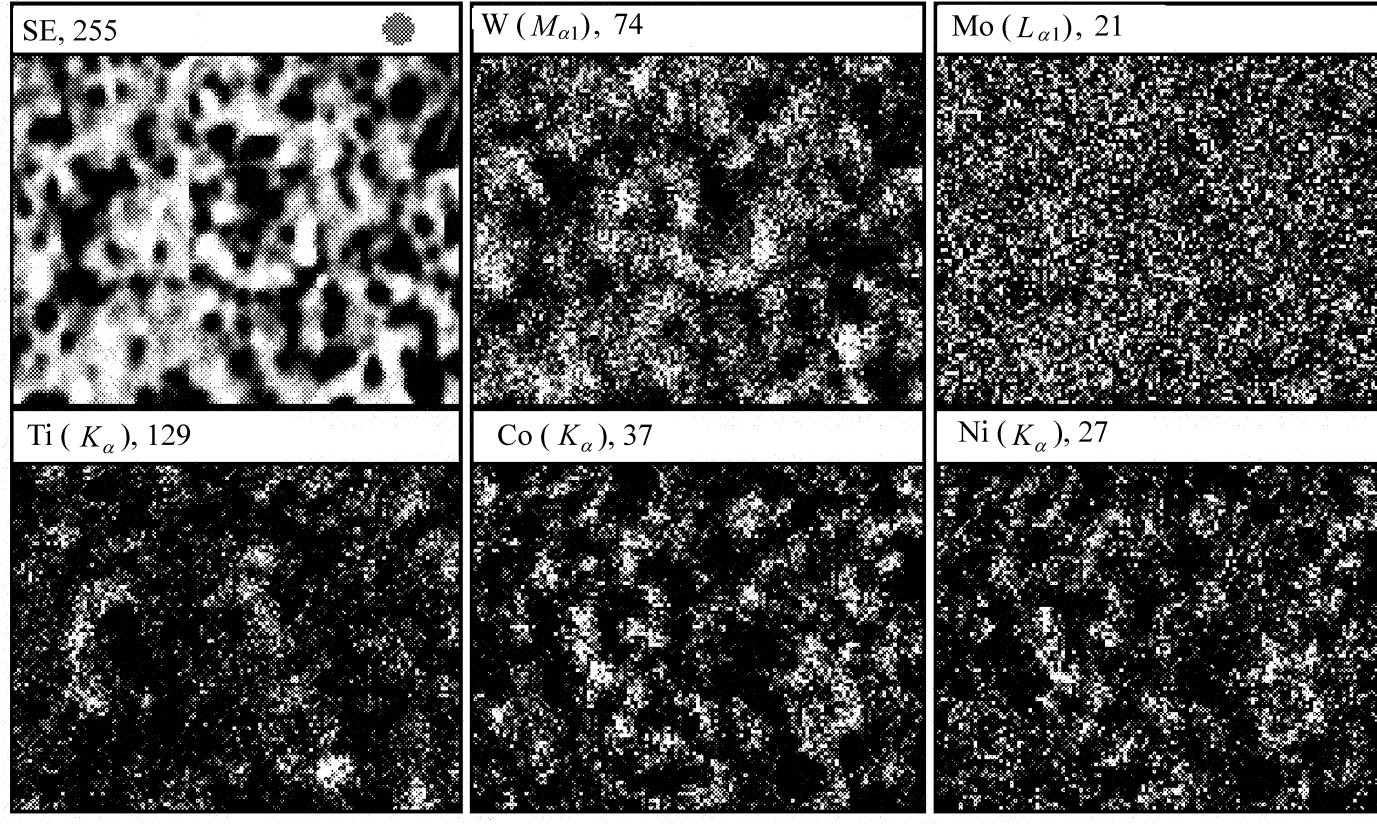


图4 金属陶瓷 TND 的元素面分布特征

Fig. 4 Element surface analysis of cermet TND

所占比例很大, 几乎所有的富 (Ta, W) 硬质相和大部分富 Ti 硬质相的环形相都属于这种结构特征。这有别于其他多 Mo 的 Ti(C, N) 基金属陶瓷材料<sup>[7]</sup>。

从图 3 中还可发现: 金属陶瓷 TNA 中富 Ti 硬质相较多, 粒度较大, 有团聚现象, 而金属陶瓷 TNB, TNC, TND 中富 Ti 硬质相较少, 团聚现象较轻微。这与 Ti 元素以较稳定的复合相 Ti(C, N) 的形式加入有关。比较四种金属陶瓷的组织结构特征, 金属陶瓷 TND 的富 Ti 硬质相粒度最小, 分布最为弥散。对于富 (Ta, W) 硬质相, 金属陶瓷 TND 中的含量最多, 晶粒细小, 分布均匀, 而金属陶瓷 TNA 中的含量最少。内环相的组织结构, 以金属陶瓷 TNA 中的含有量较多, 而金属陶瓷 TNB, TNC, TND 中的含有量较少, 这与金属陶瓷 TNA 中富 Ti 硬质相较多且晶粒度较大有关。

### 2.2.2 成分分布特征

通过 EPMA 对金属陶瓷的成分分布特征进行了分析。四种金属陶瓷的元素面分布特征相近, 图 4 示出了金属陶瓷 TND 的元素面分布特征。硬质相和粘结相的成分分布规律, 可分别从元素 Ti, W 和元素 Co, Ni 的面分布图中观察。从图 4 中发现: 元素 Ti, W 与 Co, Ni 的交界面较模糊, 硬质相与粘结相之间的元素存在着互扩散现象, 硬质相在粘结相中也存在一定的溶解度。元素 Mo 在材料中分布较为均匀, 说明 Mo 在金属陶瓷中的扩散是无方向性的。正因为元素 Mo 的这种基本特性, 少量 Mo 的加入

就可达到元素的均匀性, 与其它添加物 WC, TaC 等一同在液相中溶解并在硬质相上析出, 形成类似 (Ti, Ta, W, Mo) (C, N) 的包覆层组织即环形相, 如元素 W 的分布。从而改善了硬质相与粘结相的润湿性, 使金属陶瓷的性能得以提高。

为了进一步了解粉末相结构对金属陶瓷成分分布的影响规律, 对硬质相和粘结相中的成分进行了定量分析, 结果如图 5 所示, 图 5(a) Ti 元素含量变化, 图 5(b) (Ta+ W) 元素含量变化, 图 5(c) (Co+ Ni) 元素含量变化。

可见: 从金属陶瓷 TNA 至 TND, 富 Ti 和富 (Ta, W) 硬质相中的 Ti 元素含量皆呈先下降后上升的变化趋势, 在 TNC 中出现最低值, 粘结相中 Ti 元素含量的变化则先上升后下降, 如图 5(a) 所示。各相中 (Co+ Ni) 元素的含量变化规律, 刚好与 Ti 元素的变化规律相反, 如图 5(c) 所示。这主要是因为金属元素 Ti 以二元固溶体相 TiC 和 TiN 的形式引入金属陶瓷中时, 较以三元固溶体相 Ti(C, N) 和 (Ti, Ta) C 的形式引入时 Ti 的含量要高的缘故, 尤以 TNC 中的 (Ti, Ta) C 中 Ti 的含量最低, 所以从金属陶瓷 TNA 至 TNC, 硬质相中的 Ti 元素含量逐渐下降, 而 (Co+ Ni) 元素的含量逐渐升高。对于金属陶瓷 TNC 和 TND, 在烧结过程中, 由于四元复式固溶体 (Ti, Ta, W) C 较三元复式固溶体 (Ti, Ta) C 中的金属元素向粘结相中的扩散容易, 从而使富 Ti 相

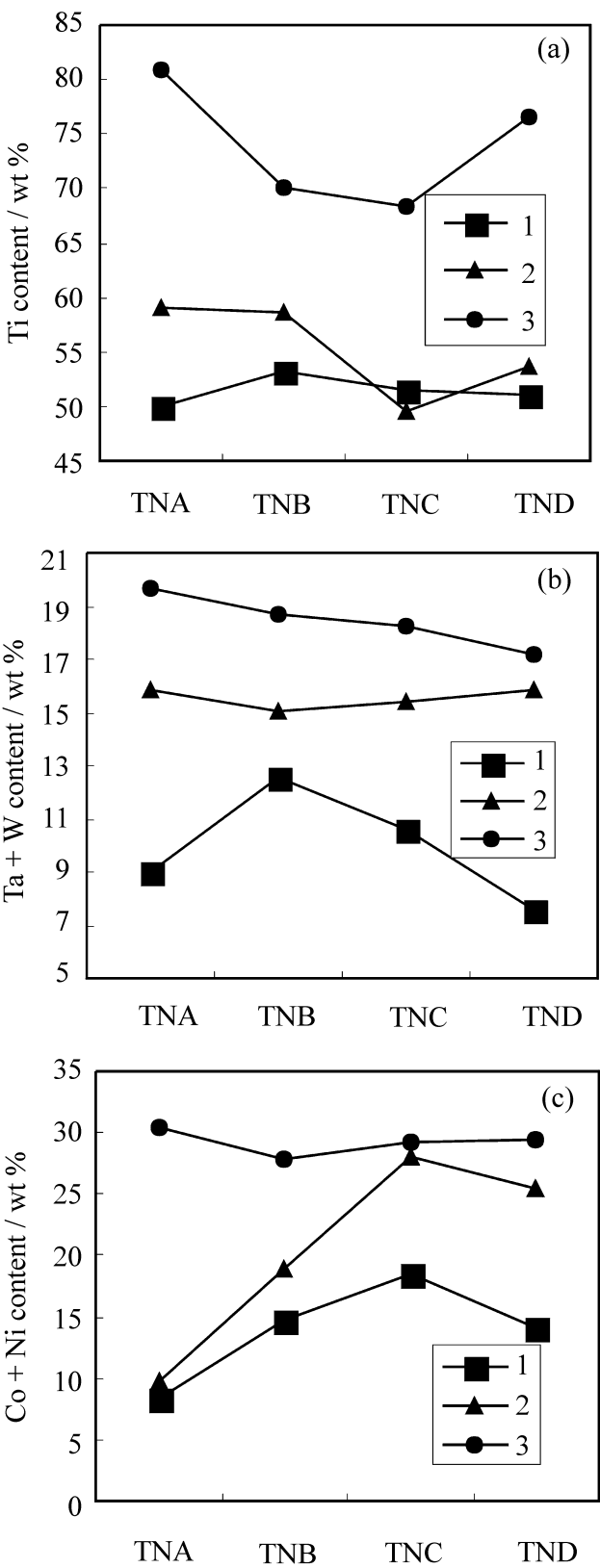
Ti(C, N) 中 Ti 元素的扩散速度降低, 即含 Ti 的多元复式固溶体阻碍了低元 Ti(C, N) 相的分解, 使 Ti(C, N) 相更加稳定, 所以金属陶瓷 TND 较 TNC 的硬质相中的 Ti 元素含量要高, 而 (Co+ Ni) 元素含量要低。

(Ta+ W) 元素含量的变化规律, 从金属陶瓷 TNA 至 TND, 在富 Ti 硬质相中, 先上升后下降; 在粘结相中的变化规律刚好相反; 而在富 (Ta, W) 硬质相中则呈单调下降的趋势, 如图 5(b) 所示。这主要是因为元素 Ta, W 以 (Ti, Ta)C 和 (Ti, Ta, W)C 的形式加入时, 更利于金属元素 Ta 和 W 向粘结相中扩散的缘故, 并且, 多元比低元固溶体中重金属元素的扩散速度更快。这也说明, 采用多元复式固溶体粉末时, 更加有利于重金属元素的充分扩散, 从而提高材料的性能。对于金属陶瓷 TNA, 由于富 Ti 硬质相中元素 Ti 含量相对较高, 所以测出的 (Ta+ W) 元素含量较低, 同样原理, 粘结相中所测的 (Ta+ W) 元素含量较高。

2.3 粉末相组成对金属陶瓷性能的影响

金属陶瓷的性能如表 3 所示。可见, 金属陶瓷从 TNA 至 TND 性能呈单调上升的趋势。在金属陶瓷中单独引入 TiC 和 TiN (如 TNA) 时, 其致密度 ( $7.32\text{ g/cm}^3$ ) 相对于 Ti(C, N) 相引入的陶瓷 (如 TNB, TNC, TND) ( $7.40\sim 7.42\text{ g/cm}^3$ ) 要低。从图 3 的组织结构照片可见, TNA 的硬质相组织不均匀, 晶粒较大且有团聚现象, 这使金属陶瓷的孔隙度增大, 从而使材料的性能下降。这与烧结过程中 TiC 中的 C 原子不断置换 O, N 原子而析出 CO 和  $\text{N}_2$ , 阻碍了金属陶瓷的正常收缩有关。因此, TNA 的致密度较低, 并由此造成其它性能如钴磁 (Com), 矫顽磁力 (Hc), 抗强度 (TRS), 硬度 (HRA) 和切削性能 (VB) 等的相应下降。

另外, 在烧结过程中 TiC, TiN, Ti(C, N) 与 WC, TaC 及其多元复式碳化物等可形成 TiC-TaC-



(a) For Ti (b) For (Ta+ W) (C) For (Co+ Ni)  
(1) In binders (2) In hard grains of wealthy (Ta, W)  
(3) In hard grains of wealthy Ti

图 5 金属陶瓷成分分布 EPMA 定量分析结果  
Fig. 5 EPMA quantitative results of elements in cermets

表 3 金属陶瓷的性能  
Table 3 Properties of cermets

试样	Com/ %	Hc/ $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$	TRS/ MPa	HRA	d/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	VB/ mm
TNA	3.84	5.2	1322.8	91.5	7.32	0.34
TNB	4.96	8.9	1696.7	92.4	7.41	0.28
TNC	8.88	17.2	1910.5	92.5	7.40	0.21
TND	9.97	18.4	2168.7	92.8	7.42	0.14

注: Com, 钴磁; Hc, 矫顽磁力; TRS, 抗强度; HRA, 硬度; d, 密度; VB, 侧面磨损高度。



WC 或 TiC-TaC-WC-TiN 系固溶体, 由于烧结温度比碳化温度低, WC, TaC 在 TiC 和 TiN 中的溶解缓慢, 使金属陶瓷组织结构出现不平衡状态, 这时不平衡固溶体中的 WC 量降低, 使粘结相对复式非平衡碳(氮)化物固溶体的润湿性变坏, 从而使金属陶瓷的性能下降。所以采用多元复式碳(氮)化物粉末如 (Ti, Ta)C 和 (Ti, Ta, W)C 的加入, 可以改善金属陶瓷的性能, 如金属陶瓷 TNC 和 TND 的性能要优于 TNA 和 TNB。另外, 从金属陶瓷的成分分布特征可知: 更高组元固溶体相的引入, 有利于 Ta, W 等重金属元素在粘结相中的均匀扩散, 相对阻碍了低元 Ti(C, N) 相的分解, 使 Ti(C, N) 相更加稳定, 从而使材料的性能尤其是切削性能有较大的提高, 如 TND 较 TNC 的性能更加优越。

### 3 结 论

- (1) 多元复式碳(氮)化物固溶体的晶格常数与元素的固溶度有很好的对应关系。通过调整粉末中各元素的固溶度可控制固溶体的晶格常数, 进而控制材料的性能。
- (2) 多元复式碳(氮)化物固溶体的加入有利于 Ta, W 等重金属元素向粘结相中均匀扩散, 相对阻碍了低元相 Ti(C, N) 的分解, 使 Ti(C, N) 相更加稳定, 材料性能得到较大的改善。组织表现出单层环形相的组织结构特征, 富 Ti 硬质相较少, 富 (Ta, W) 硬质相增多, 晶粒细小, 无团聚现象。
- (3) 金属陶瓷中硬质相与粘结相之间的元素存在互扩散现象。元素 Mo 在金属陶瓷中的扩散是无

方向性的, 少量 Mo 的加入就可达到元素的均匀性, 与其它添加物 WC, TaC 等一同在液相中溶解并在硬质相上析出, 形成类似 (Ti, Ta, W, Mo) (C, N) 的环形相组织结构特征。

### 参考文献:

- [1] Ettmayer P, Lengauer W. The story of cermets [J]. Powder Met Inter, 1989, 21(2): 37- 48.
- [2] Zackrisson J, Rolander U, Weinl G, et al. Microstructure of the surface zone in a heat-treated cermet material. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1998, 16(3): 315- 322.
- [3] Nishimura T, Murayama K, Kitada T, et al. Some properties of cermet sintered in nitrogen gas [J]. Int J Refractory Metals & Hard Materials, 1985, 35(1): 31- 33.
- [4] Lindal P, Rosen A E, Gustafson P, et al. Effect of pre-alloyed raw materials on the microstructure of a (Ti, W) (C, N) -Co cermet. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2000, 18(3): 273- 279.
- [5] Zhang S, Qin C D, Lim L C. Solid solution extent of WC and TaC in Ti(C, N) as revealed by lattice parameter increase [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1993- 1994, 12(3): 329- 333.
- [6] Chen L M, Lengauer W, Dreyer K. Advances in modern nitrogen-containing hardmetals and cermets [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1999- 2000, 18(2): 153- 161.
- [7] Zackrisson J, Andren 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 & Hard Materials, 1999, 17(3): 265- 273.