



TiNbTaZrAl高熵合金黏结剂对Ti(C,N)基金属陶瓷性能的影响

刘美玲^{1,2,3}, 海万秀^{1,2,3}, 陈宇红^{1,2,3}

- (1. 北方民族大学 材料科学与工程学院, 银川 750021;
2. 粉体材料与特种陶瓷省部共建重点实验室, 银川 750021;
3. 工业废弃物循环利用及先进材料国际科技合作基地, 银川 750021)

摘 要: 采用机械合金化制备了TiNbTaZrAl难熔高熵合金, 加入采用放电等离子法制备的Ti(C,N)基金属陶瓷。借助物相分析和形貌表征优化了温度和压力的制备工艺参数。通过XRD、SEM/EDS、TEM、维氏硬度计等对陶瓷进行表征, 研究了不同高熵合金加入量对陶瓷的物相、微观组织及力学性能的影响。结果表明: 相比Co黏结剂, TiNbTaZrAl高熵合金的加入可以促进碳化物的固溶和Ti(C,N)晶粒的细化。高熵合金加入量为7.5%(质量分数)时, 陶瓷力学性能最优。在优选温度1600℃和压力30 MPa的工艺参数下, 采用高熵合金黏结剂的Ti(C,N)基金属陶瓷的维氏硬度和断裂韧性, 分别达到 (1960.4 ± 40) MPa和 (10.01 ± 0.25) MPa·m^{1/2}, 相比采用Co黏结剂的金属陶瓷分别提升了11.68%和9.28%。

关键词: Ti(C,N)基金属陶瓷; TiNbTaZrAl; 难熔高熵合金; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1360-13

中图分类号: TF125

文献标志码: A

引文格式: 刘美玲, 海万秀, 陈宇红. TiNbTaZrAl高熵合金黏结剂对Ti(C,N)基金属陶瓷性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1360–1372. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40132

LIU Mei-ling, HAI Wan-xiu, CHENG Yu-hong. Influence of TiNbTaZrAl high entropy alloy binder on performance of Ti(C,N)-based cermet[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1360–1372. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40132

Ti(C,N)基金属陶瓷具有高硬度、化学稳定性好和耐高温、耐磨损、对钢和镍基合金摩擦因数小等优点^[1–3], 因此一直是耐磨零件、模具材料和高速切削刀具等多个领域的优选材料之一^[4–5]。目前, 在面向高速切削/加工工业中应用中, Ti(C,N)基金属陶瓷存在的缺点是高温下强度不够^[6–7], 脆性大且断裂韧性较低^[8–9]。迄今为止, 提高金属陶瓷韧性的主要研究一直集中在通过添加第二相碳化物, 如Mo₂C、VC、WC、NbC、TaC、Cr₃C₂等组分,

或以固溶碳氮化物为原料^[10–15]来改变陶瓷相的微观结构和组成。

通常, Ti(C,N)基金属陶瓷材料由两种相组成, 一种是陶瓷相Ti(C,N), 可以提供高硬度, 另一种是金属相, 用于黏结陶瓷相, 形成具有高的密度、韧性、延展性和抗冲击性的陶瓷复合材料。然而, 先前研究的金属黏结相, 所获得的金属陶瓷的强度和韧性仍不能满足高速切削的工艺条件^[16–18]。此外, 金属Co属于国家关键行业用材料^[19], 无法在

基金项目: 宁夏自然科学基金资助项目(2020AAC03197); 北方民族大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2020KYQD09)

收稿日期: 2021-04-07; **修订日期:** 2021-07-18

通信作者: 刘美玲, 讲师, 博士; 电话: 18627310716; E-mail: meilingliu@nmu.edu.cn

以 $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -20%WC-10% Mo_2C -2%TaC-7.5%Ni-7.5%Co(质量分数)的金属陶瓷为试验体系,用高熵合金代替钴。实验中将 $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ 、WC、 Mo_2C 、TaC、TiNbTaZrAl 粉末按质量分数比 53%:20%:10%:2%:7.5%: $x\%$ 配制成混合料,其中, x 取 3.5, 5.5, 7.5, 9.5 和 11.5。采用球料比 10:1,添加少量正庚烷作为分散剂进行氩气保护球磨,转速为 250 r/min,球磨时间为 12 h。采用放电等离子烧结对陶

瓷混合粉末进行烧结,采用高熵合金质量分数取7.5%对烧结温度和压力进行优化。用优化后的参数烧结5种不同高熵合金含量的金属陶瓷,分别命名为T1、T2、T3、T4和T5。采用未替换高熵合金的原试验体系的含钴和无钴黏结剂的金属陶瓷,在优化工艺参数下烧结对比样,分别命名为 T_c 和 T_w 。

1.3 测试及表征

对球磨后高熵合金粉末、不同工艺及成分的金属陶瓷块体采用X射线衍射(XRD)(Shimadzu-6000, Japan)进行检测。采用扫描电子显微镜(SEM)(Zeiss SIGMA 500, Germany)以背散射(BSE)的工作方式对陶瓷块体的微观组织形貌进行观察,对断面进行断口分析,并利用能谱分析(EDS)对陶瓷中各区域组织进行面扫元素分析。采用透射电子显微镜(TEM)(Tecnai G2 F20)分析陶瓷微观结构。采用阿基米德排水法测量材料密度,对比理论密度,计算材料的致密度。陶瓷块体维氏硬度的测定则采用Wolpert-432SVD型显微硬度计完成,载荷294 N时保压10 s,即测量 $HV_{30}(H_{V30})$ 的硬度。断裂韧性根据以下公式^[35]计算:

$$K_{IC} = 0.15 \sqrt{\frac{H_{V30}}{\sum_{i=1}^4 L_i}} \quad (1)$$

2 结果与分析

2.1 高熵合金(HEAs)粉末物相分析

图1所示为机械合金化制备的TiNbTaZrAl高熵合金粉末的XRD谱。由图1可以看出,谱线中有BCC结构的(110)(200)(211)晶面主峰,以及少量HCP相及微量的Al粉的衍射峰。根据(110)晶面衍射角计算TiNbTaZrAl合金的晶格参数为3.355 Å,与BCC结构的Nb、Ta及高温下也为BCC结构的Ti、Zr等元素的晶格参数十分接近。合金由BCC和HCP双相组成,以BCC相为主,存在少量HCP相。由于制备高熵合金的Al元素的摩尔分数较高,物相中探测到有微量未参与合金化的Al粉。已有研究表明,TiNbTaZrAl_{0.5}和TiNbTaZrAl均为稳定存在的BCC结构高熵合金^[34,36],因此,产物高熵合金可能是两种高熵合金的混合物。

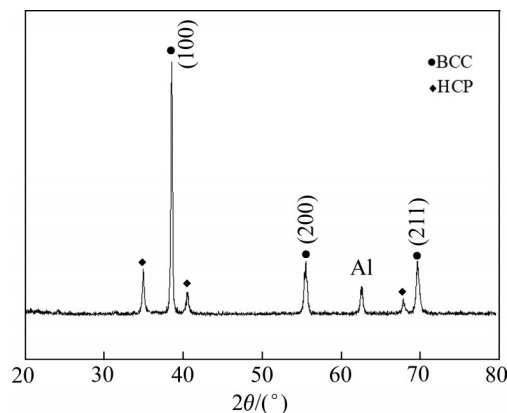


图1 高熵合金粉末的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of HEAs powder

2.2 HEAs做黏结剂碳氮化钛陶瓷的制备工艺优化

图2(a)所示为HEAs加入量7.5%、并改变压力工艺参数得到的碳氮化钛陶瓷的XRD谱。本实验进行了3种压力下的烧结,即10 MPa、20 MPa和30 MPa(采用1600 °C)。由图2(a)可知,随着压力的增加,碳氮化钛陶瓷的衍射峰峰强变大,峰宽变窄,说明压力对陶瓷烧结物相形成的完整性有明显的促进作用。同时,随着压力的增加,(Ti,W,Mo,Ta)(C,N)固溶体的衍射峰出现^[37],其数量和强度不断增加。这说明随着压力的增加,碳化物和陶瓷硬质相的固溶程度也在不断提升。图2(b)、(c)和(d)所示分别为10 MPa、20 MPa和30 MPa压力下、1600 °C烧结的高熵合金黏结剂碳氮化钛金属陶瓷的SEM像。10 MPa成型的陶瓷表面没有完全形成连续的芯环结构,而且表面可见少量孔洞;其中存在白色亮片物质,推断为未溶解WC或Mo₂C,但可能是由于固溶反应残余含量比较低,所以在XRD的衍射峰中未能体现出来。随着压力的增大,20 MPa和30 MPa压力下成型的陶瓷的呈现芯环结构趋向更为均匀连续的状态;其中黑色硬质相碳氮化钛的晶粒出现细化,这是由于外加压力为碳氮化钛的溶解扩散及其与碳化物之间的置换固溶提供了反应驱动力,更大的压力促进了更多的碳氮化钛的溶解扩散进入环的固溶体相。用阿基米德排水法测得3种压力下的致密度分别为91.2%、95.4%和99.4%。陶瓷在30 MPa已经达到较为致密的状态,考虑到能耗及实用性,压力不再进一步增加。

图3(a)所示为加入7.5%的HEAs后分别在1500 °C、1600 °C和1700 °C烧结的碳氮化钛陶瓷的

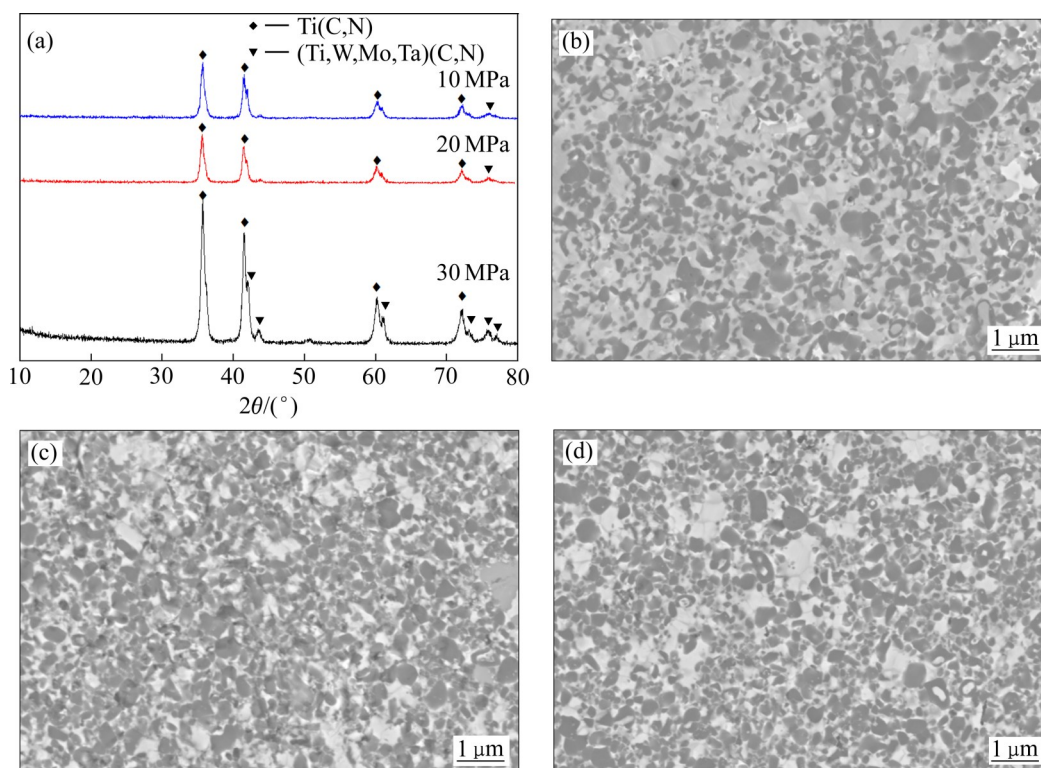


图2 在 10、20 和 30 MPa 时烧结的碳氮化钛金属陶瓷的 XRD 谱和 SEM 像

Fig. 2 XRD patterns and SEM images of Ti(C,N) cermets sintered at different pressure: (a) XRD patterns; (b) 10 MPa; (c) 20 MPa; (d) 30 MPa

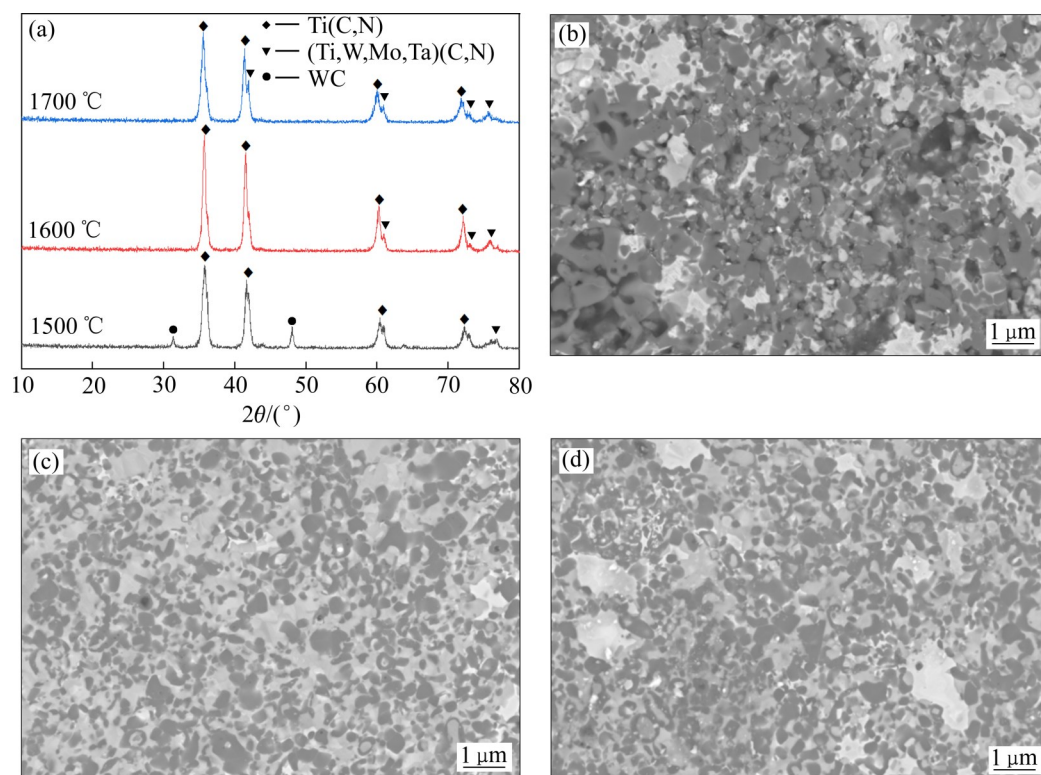


图3 1500 °C、1600 °C 和 1700 °C 烧结碳氮化钛金属陶瓷的 XRD 谱和 SEM 像

Fig.3 XRD patterns (a) and SEM images of Ti(C,N) cermets sintered at 1500 °C(b), 1600 °C(c) and 1700 °C(d)

XRD谱。由图3(a)可见,在1500℃烧结的陶瓷有部分WC没有固溶,而在1600℃和1700℃烧结的陶瓷中则看不到WC的衍射峰;而在1500℃烧结陶瓷中只含有少量多金属碳氮化物(Ti,W,Mo,Ta)(C,N)陶瓷固溶体衍射峰;随着温度的升高,碳氮化物固溶体的衍射峰显著增多。对1600℃和1700℃烧结的陶瓷固溶体衍射峰面积和Ti(C,N)衍射峰面积进行对比计算,获得1600℃烧结的陶瓷固溶体峰面积占比为19%,1700℃烧结的陶瓷的固溶体峰面积占比为30%,说明固溶体的含量随温度升高而增加。虽然固溶体作为芯环结构中的环可以延缓裂纹扩展,进而具有增韧的作用,但是已有研究表明,由于碳氮化物固溶体本身具有脆性,薄的环增韧效果较好,生长得越厚的环增韧效果反而会下降^[38],因此,从(Ti,W,Mo,Ta)(C,N)陶瓷固溶体形成的角度可知,1600℃烧结的陶瓷具有更为理想的相组成。

图3(b)、(c)、(d)所示分别为1500℃、1600℃和1700℃烧结的高熵合金黏结剂碳氮化钛金属陶瓷的SEM像。从1500℃烧结的金属陶瓷的SEM像可以看到明显的孔隙和疏松,大量大粒径黑色陶瓷硬质相聚集,Ti(C,N)几乎没有发生溶解扩散的过程,未能形成金属陶瓷烧结完整典型的芯环结

构。由图3(c)和(d)均可以看到典型的芯环结构,黑色芯-灰色环,两个温度烧结的陶瓷致密程度相当。用阿基米德排水法测试三种温度因素陶瓷的致密度,分别为93.1%、99.2%和99.4%。对三种温度烧结的陶瓷进行断口形貌分析(见图4)。1500℃烧结的陶瓷断口非常疏松,存在很多气孔,由于断面的不连续,脆性断裂和韧性断裂的特征花样均不清晰,而1600℃和1700℃烧结的陶瓷断口均属于特征明显的混合断口,断口表面有韧窝,同时存在沿晶断裂和穿晶断裂。因此,优化的工艺条件为30 MPa的压力和1600℃的烧结温度,以此参数进行后续试验样品的烧结。

2.3 HEAs黏结碳氮化钛陶瓷的物相分析

图5(a)所示为T1~T5碳氮化钛陶瓷的XRD谱。由图5可知,随着TiNbTaZrAl含量的增加,碳氮化钛的衍射峰峰强增加,说明高熵合金含量从3.5%增加到7.5%的过程中,碳氮化钛的晶粒不断细化,同时固溶体的峰形趋向于明显且峰强增加。这可能是由于随着高熵合金含量的增加,液相量的增加使溶解扩散沉淀的过程进行得更为完全。一方面是碳氮化钛溶解量的增加,另一方面是沉淀过程中固溶体相的增加,因此这两方面的因素阻碍了碳氮化钛

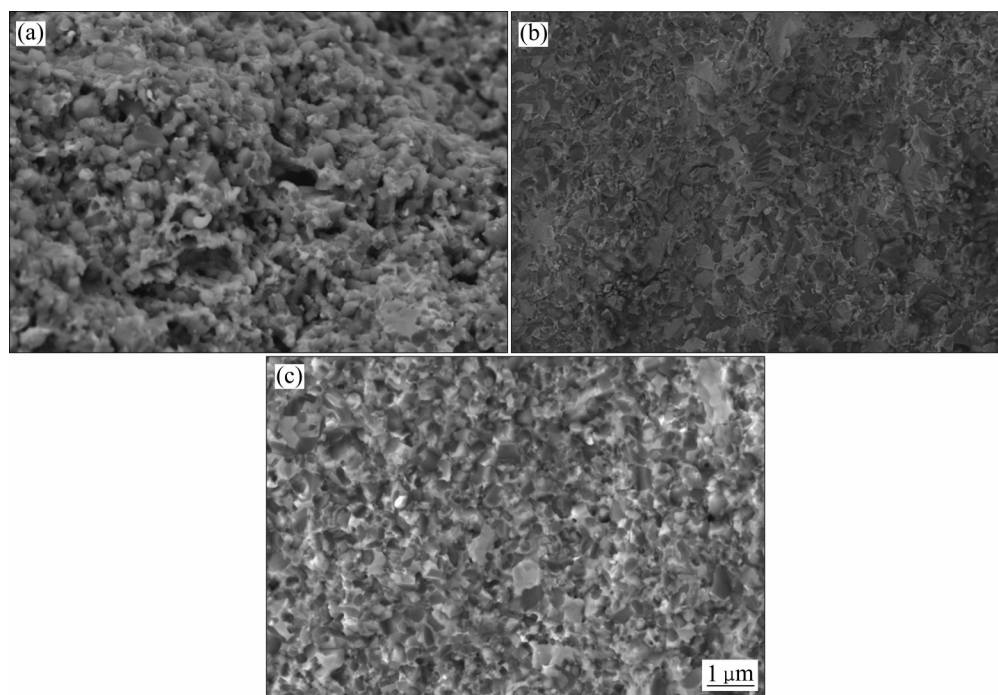


图4 不同温度烧结的T3陶瓷的断口形貌

Fig. 4 Fracture morphologies of T3 cermet sintered at different temperatures: (a) 1500 °C; (b) 1600 °C; (c) 1700 °C

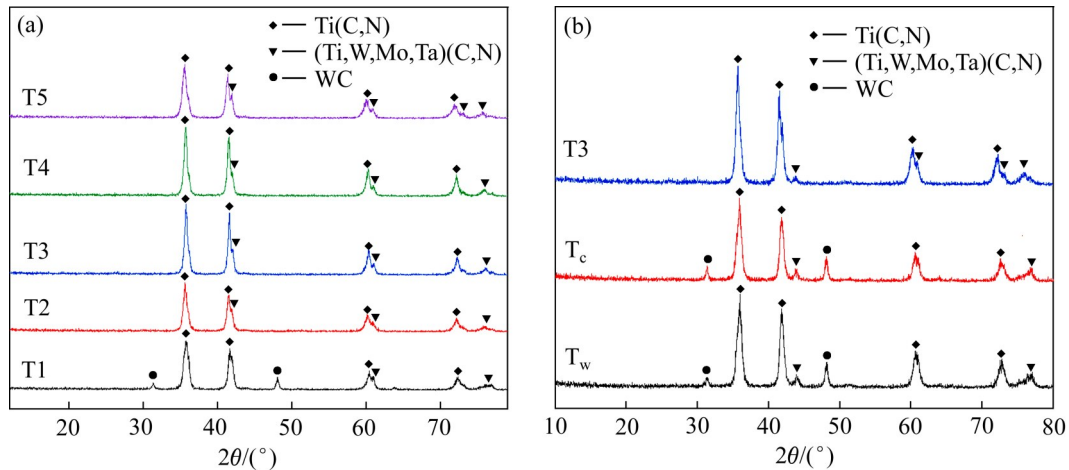


图5 1600 °C和30 MPa条件下烧结的不同高熵合金黏结剂含量的陶瓷的XRD谱,T3陶瓷、对比样 T_c 和 T_w 陶瓷的XRD谱

Fig. 5 XRD patterns of cermet phases with different HEAs binder amounts (a) and cermet phases of T3, T_c and T_w (b) sintered under conditions of 1600 °C and 30 MPa

的晶粒长大。高熵合金含量继续增加到9.5%, T4和T3陶瓷中碳氮化钛和固溶体的衍射峰强基本相当。高熵合金含量增加到11.5%的T5陶瓷中, 碳氮化钛的衍射峰峰强有所下降, 这可能时由于过多的液相使得碳氮化钛的晶粒在溶解沉淀的过程中出现聚集现象。因此, 以高熵合金含量7.5%的金属陶瓷为后续性能研究对象。图5(b)所示为T3陶瓷、对比样 T_c 和 T_w 陶瓷的XRD谱。在同样的工艺条件下(1600 °C和30 MPa), T_c 和 T_w 陶瓷中WC物相的衍射峰均很明显, WC没有完全溶入多金属碳氮化物固溶体, 而加入高熵合金的金属陶瓷未出现单独的碳化物衍射峰, 说明加入高熵合金的金属陶瓷中碳化物固溶的程度较高。

2.4 形貌分析及显微结构

图6所示为T1到T5陶瓷在1600 °C和30 MPa的条件下烧结的碳氮化钛陶瓷的BSE像。T1陶瓷中高熵合金含量为3.5%, 可以看到有很多大小不规则亮白点。用能谱进行面扫元素分析, 发现亮白点均为WC(见图7), 说明部分碳化物没有与碳氮化钛形成固溶体, 这与物相分析的结果完全一致。有大量大块黑色硬质相的聚集, 这可能是由于高熵合金含量较低, 缓慢扩散效应没有起到作用, 碳氮化钛陶瓷硬质相晶粒长大过快, 同时也说明液相较少时碳氮化钛硬质相本身溶解沉淀固溶的程度较低。

T2陶瓷为高熵合金含量5.5%的金属陶瓷, 可以看到有少量大块黑色的碳氮化钛硬质相聚集, 比T1陶瓷中明显减少, 说明硬质相进一步扩散固溶, 芯环结构形成, 高熵合金含量的增加使芯部碳氮化钛硬质相晶粒长大受限、粒径减小, 芯环结构呈现连续性。未见WC亮片, 说明碳化物已经和硬质相形成固溶体。T3, T4和T5陶瓷中均已形成典型的芯环结构, 黑色碳氮化钛硬质相分布较为均匀, 没有随高熵合金的含量增加出现碳氮化钛粒径持续减小的现象。在T5陶瓷的表面形貌上可以看到碳氮化钛陶瓷硬质相有少量聚集, 这可能是由于金属黏结剂产生的液相较多, 碳氮化钛易于溶解扩散, 和XRD的结果具有一致性。但是除了紧密围绕在黑色陶瓷硬质相周围的灰色固溶体环, 还存在许多灰色的大团物质。经能谱元素面扫分析(见图8), 通过Ti、W、Mo和Ta元素的分布可以确认存在(Ti,W,Mo,Ta)(C,N)固溶体, 同时, 通过Nb、Zr和Al元素的分布可以确认存在TiNbTaZrAl高熵合金。因此, 在芯环结构以外的大量形状不规则的灰色物质区域为(Ti,W,Mo,Ta)(C,N)固溶体和TiNbTaZrAl黏结剂共同富集的区域。

图9(a)和(b)所示分别为对比样 T_w 和 T_c 陶瓷的SEM像, 表面上均可以看到大量的亮白色物质。图9(c)所示为 T_c 陶瓷能谱面扫元素分析图。与高熵合金含量较低的T1陶瓷情况相同, 白色亮片是没

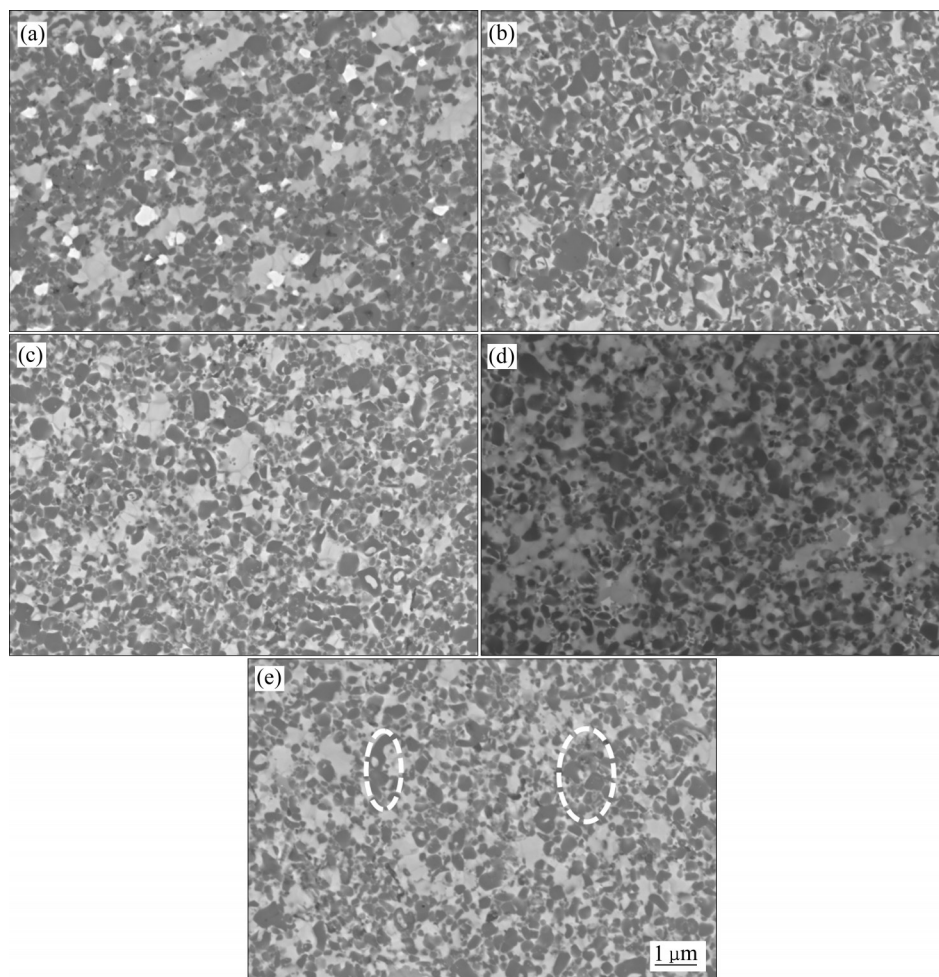


图6 T1~T5陶瓷表面SEM像

Fig. 6 SEM images of Ti(C,N) cermets: (a) T1; (b) T2; (c) T3; (d) T4; (e) T5

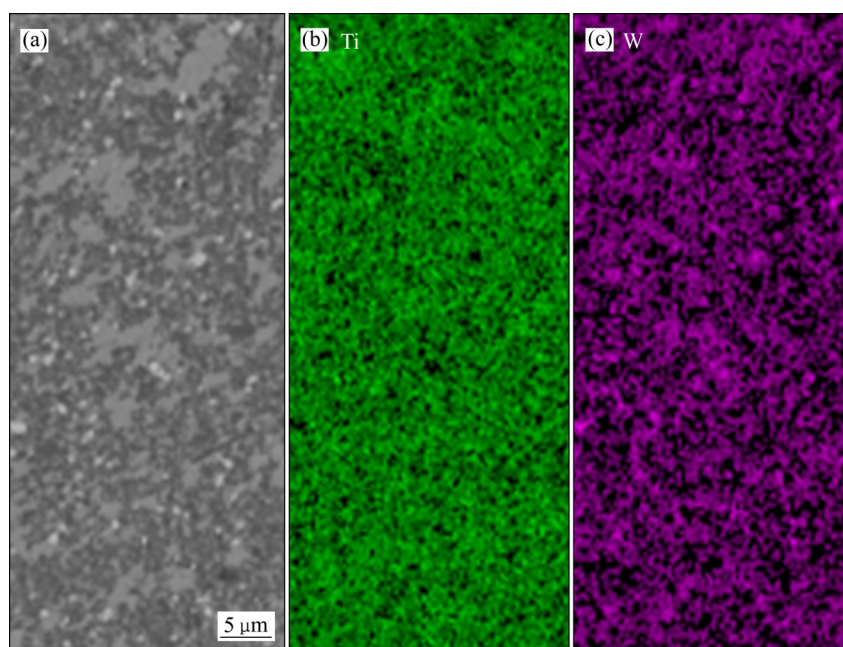


图7 T1陶瓷选区的SEM像及相应的元素面扫描分布

Fig. 7 SEM image(a) and element EDS map scanning distribution of T1 cermet: (a) SEM image; (b) Ti; (c) W

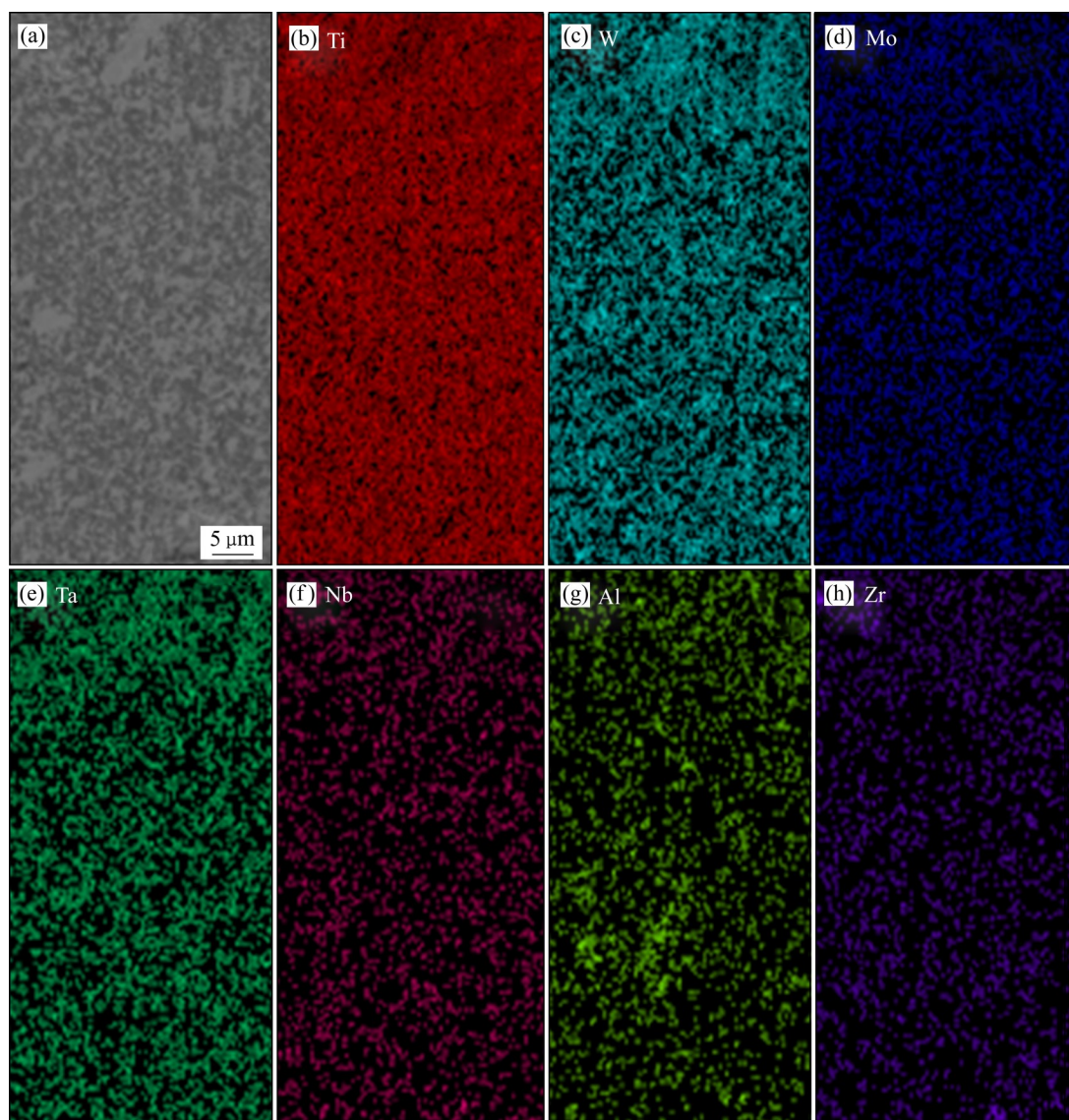


图8 T5陶瓷选区SEM像及元素面扫描分布

Fig. 8 SEM image (a) and element EDS map scanning distribution of T5 cermet: (b) Ti; (c) W; (d) Mo; (e) Ta; (f) Nb; (g) Al; (h) Zr

有参与固溶的WC。因此,通过对比可知,在本研究进行的体系内,与传统的钴黏结剂陶瓷相比,TiNbTaZrAl作黏结剂的陶瓷中碳化物与碳氮化物陶瓷的固溶程度更为完全。

为了进一步明确芯环结构的结合方式及相组成,对T3陶瓷的显微结构进行TEM明场像采集、衍射花样及HRTEM分析(见图10)。可以清晰地看到白色的Ti(C,N)陶瓷硬质相及紧密结合的灰色环相,以及与环相紧密结合的灰黑色的高熵合金黏结相。沿[001]带轴方向的衍射花样显示了清晰的衍射斑点,测量计算的晶面间距分别为0.298 nm、

0.298 nm和0.214 nm,与Ti(C,N)陶瓷相的 $(\bar{1}10)$ 、(110)和(020)晶面间距具有良好的一致性。对环相和黏结相结合界面进行高分辨透射分析,环相晶面间距为0.213 nm,与Ti(C,N)陶瓷相(200)面的晶面间距具有一致性,而经过物相分析和扫描电镜面扫元素分布确认的固溶体相(Ti,W,Mo,Ta)(C,N)是符合这一特点的。黏结相的晶面间距为0.243 nm,与BCC相结构的(110)面的晶面间距也非常符合,TiNbTaZrAl高熵合金在陶瓷烧结的过程中依然保持了BCC相的结构。

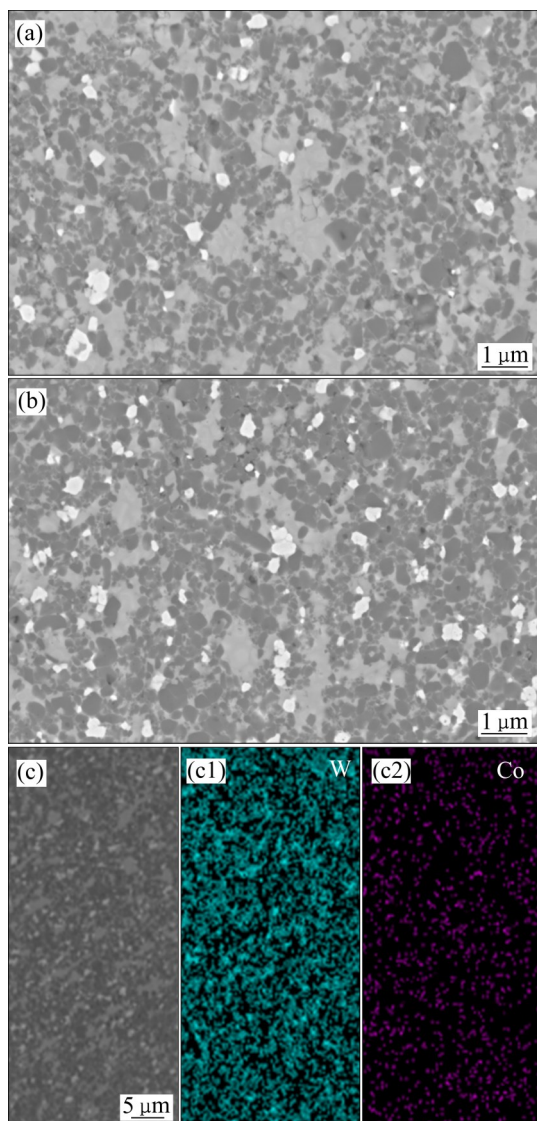


图9 T_w 陶瓷和 T_c 陶瓷的SEM像及 T_c 陶瓷的表面选区及对应的元素面扫描分布

Fig. 9 Surface morphologies of T_w cermet (a) and T_c cermet (b), selected morphology of T_c cermet(c) and corresponding EDS map scanning distribution of W (c1), Co (c2) in T_c cermet

2.5 力学性能

图11(a)所示为不同高熵合金含量的碳氮化钛陶瓷的维氏硬度和断裂韧性。维氏硬度和断裂韧性均随着高熵合金含量的增加呈先增加后减小的变化趋势，高熵合金含量7.5%的陶瓷的维氏硬度和断裂韧性均达到最大值，最大值分别达到2000 MPa和 $10.26 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，均值分别达到1960.4 MPa和 $10.01 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。高熵合金的含量继续增加到9.5%和11.5%，固溶体和黏结相富集区域增多，成分的

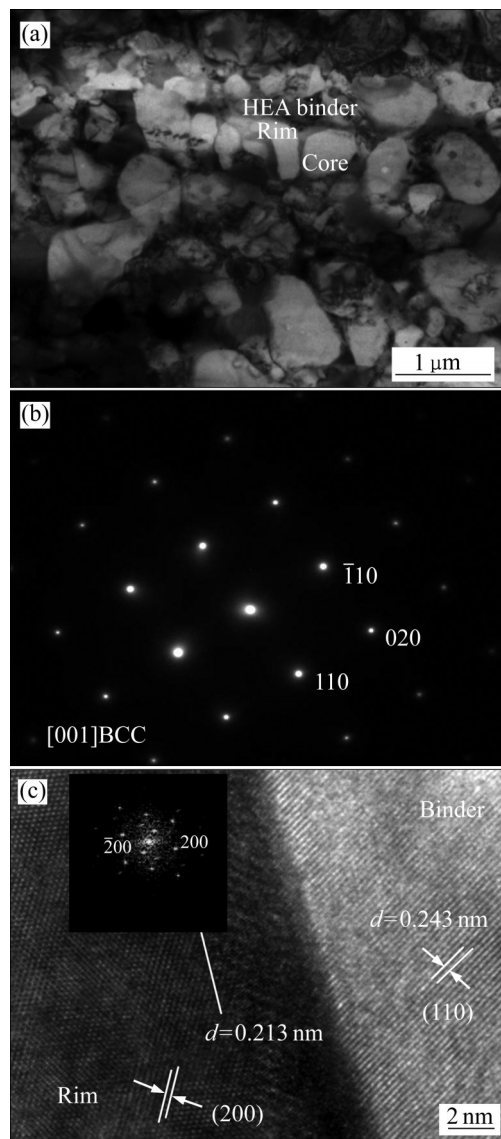


图10 T3陶瓷的微观组织分析

Fig. 10 Microstructure analysis of T3 cermet: (a) TEM bright field image; (b) SAED patterns; (c) HRTEM analysis of binding surface of rim and binder (Inset: FFT image)

不均匀使得力学性能降低。图11(b)所示为T3、 T_c 及 T_w 陶瓷的维氏硬度和断裂韧性对比。 T_c 和 T_w 陶瓷的维氏硬度均值分别为1755和1732 MPa，而其断裂韧性的均值分别为 9.16 和 $8.91 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。与 T_c 陶瓷相比，T3陶瓷的硬度值和断裂韧性分别提升了11.68%和9.28%。这可能是由于结构上形成更为完整的固溶体和更为均匀的芯环结构，在物相分析部分及扫描电镜形貌分析部分都已得到验证。

对T3和 T_c 陶瓷进行断面断口分析，结果如图12所示。T3陶瓷断口的整体晶粒尺寸比含Co无高熵合金的 T_c 陶瓷晶粒尺寸更细，这也进一步验证了

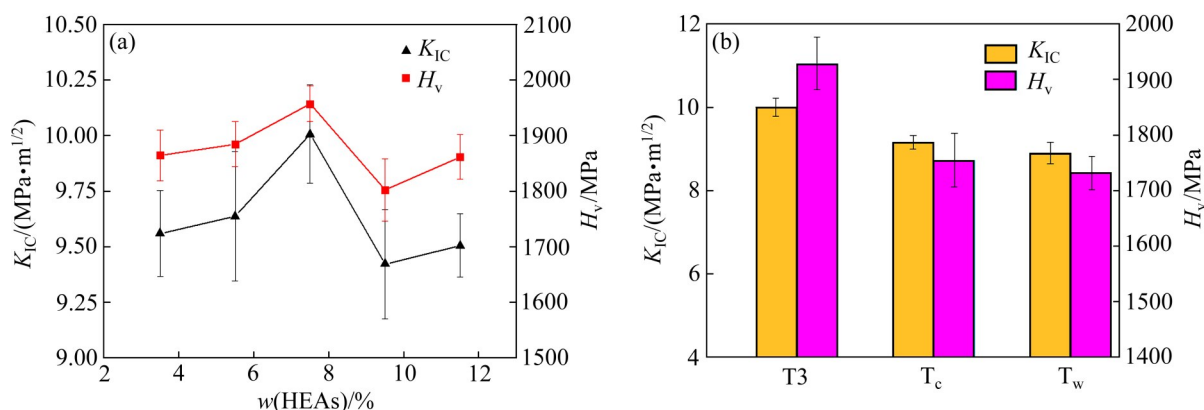


图 11 不同高熵合金含量的金属陶瓷维氏硬度和断裂韧性以及 T3、 T_c 和 T_w 陶瓷维氏硬度和断裂韧性对比

Fig. 11 Vickers hardness and fracture toughness of cermet with different HEAs amounts(a), Vickers hardness and fracture toughness contrast of cermet T3, T_c and T_w (b)

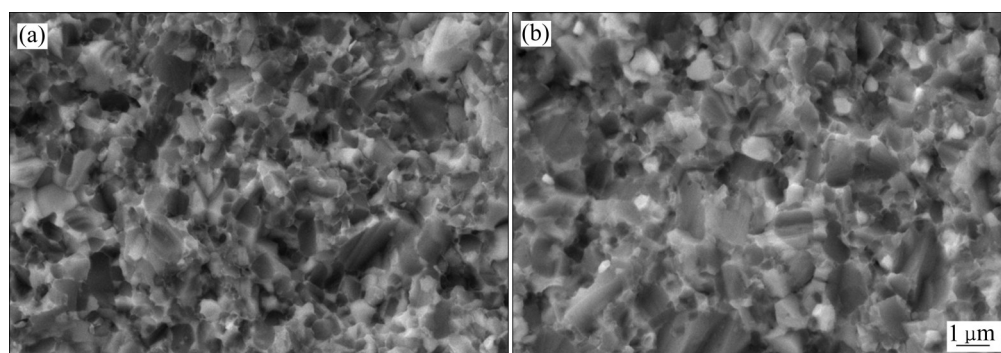


图 12 T3 陶瓷和 T_c 陶瓷的断口分析

Fig. 12 Fracture analysis of T3 cermet(a) and T_c cermet(b)

高熵合金的缓慢扩散所起的作用, 抑制晶粒长大, 起到了细晶强化的作用。T3 和 T_c 陶瓷断口均呈现混合断口分布, 同时存在穿晶断裂、沿晶断裂和少量撕裂。不同的是, 由于 T3 陶瓷中晶粒较细, 穿晶断裂形成的韧窝更为细小且更多, 而 T_c 陶瓷断口则韧窝较少。由于穿晶断裂需要消耗更多的能量以完成, 所以也在一定程度上提高了 T3 陶瓷力学性能。因此, 这也进一步解释了含高熵合金黏结剂的金属陶瓷力学性能优于同配比含钴金属陶瓷的原因。

3 结论

1) BCC 结构的 TiNbTaZrAl 高熵合金用作黏结剂烧结 Ti(C,N) 金属陶瓷, 经物相分析和扫描电镜

分析, 1600 $^{\circ}C$ 和 30 MPa 为最优制备工艺条件。

2) TiNbTaZrAl 高熵合金加入量为 7.5% 时, 金属陶瓷的芯环结构分布最为均匀, 陶瓷硬质相晶粒细化, 陶瓷、碳化物溶解扩散沉淀形成 (Ti,W,Mo,Ta)(C,N)。高熵合金含量继续增加, 出现固溶体及黏结剂富集。

3) 以 7.5% 的高熵合金作黏结剂的金属陶瓷的力学性能较为优异, 其维氏硬度和断裂韧性均值分别达到 1960.4 MPa 和 10.01 $MPa \cdot m^{1/2}$, 对比同成分含钴金属陶瓷, 分别提高了 11.68% 和 9.28%。以难熔高熵合金作黏结剂的金属陶瓷是一种非常有潜力应用于高速切削的金属陶瓷刀具材料。

REFERENCES

- [1] ZHANG H A, TANG S W, YAN J H, HU X P. Cutting performance of titanium carbonitride cermet tools[J].

- International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25(5/6): 440-444.
- [2] PENG Y, MIAO H Z, PENG Z J. Development of TiCN-based cermets: mechanical properties and wear mechanism[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 39: 78-89.
- [3] CHICARDI E, CORDOBA J M, GOTOR F J. High temperature oxidation resistance of (Ti, Ta) (C, N) -based cermets[J]. Corrosion Science, 2016, 102: 125-136.
- [4] VASANTHAKUMAR K, GHOSH S, KOUNDINYA NTBN, et al. Synthesis and mechanical properties of TiC_x and Ti(C, N) reinforced Titanium matrix in situ composites by reactive spark plasma sintering[J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 759: 30-39.
- [5] 文 晓. $Ti(C_xN_{1-x})$ 基金属陶瓷刀具材料的应用研发[J]. 中国材料进展, 2019, 38(8): 813-818.
WEN Xiao. Development and application of $Ti(C_xN_{1-x})$ based cermet[J]. Materials China, 2019, 38(8): 813-818.
- [6] DIOS M, KRALEVA I, GONZÁLEZ Z, et al. Mechanical characterization of Ti(C,N)-based cermets fabricated through different colloidal processing routes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 732: 806-817.
- [7] LI P P, YE J W, LIU Y, et al. Study on the formation of core-rim structure in Ti(CN) -based cermets[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 35: 27-31.
- [8] PARK C, NAM S, KANG S. Carbide/binder interfaces in Ti(CN) - (Ti, W)C/(Ti, W) (CN) -based cermets[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 657: 671-677.
- [9] DENG Y, JIANG X Q, ZHANG Y H, et al. The effect of Co particle structures on the mechanical properties and microstructure of TiCN-based cermets[J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 675: 164-170.
- [10] YU H J, LIU Y, JIN Y Z, et al. Effect of secondary carbides addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Mo, V)(C, N)-based cermets[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(5): 586-590.
- [11] WAN W C, XIONG J, LIANG M X. Effects of secondary carbides on the microstructure, mechanical properties and erosive wear of Ti(C, N) -based cermets[J]. Ceramics International, 2017, 43(1): 944-952.
- [12] 李 帅, 孙 兰, 刘 毅. 第二相碳化物对 Ti(C, N)基金属陶瓷组织和性能的影响[J]. 硬质合金, 2019, 36(6): 472-476.
LI Shuai, SUN Lan, LIU Yi, et al. Effect of second-phase carbides on microstructure and properties of Ti(C, N)-based cermets[J]. Cemented Carbide, 2019, 36(6): 472-476.
- [13] CHICARDI E, CORDOBA J M, SAYAGUÉS M J, et al. Absence of the core-rim microstructure in $Ti_xTa_{1-x}C_yN_{1-y}$ -based cermets developed from a pre-sintered carbonitride master alloy[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 33: 38-43.
- [14] DE LA OBRA A G, GOTOR F J, CHICARDI E. Effect of the impact energy on the chemical homogeneity of a (Ti, Ta, Nb)(C, N) solid solution obtained via a mechanically induced self-sustaining reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708: 1008-1017.
- [15] LIU Y, JIN Y Z, YU H J, et al. Ultrafine (Ti, M)(C, N)-based cermets with optimal mechanical properties[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(1): 104-107.
- [16] YANG Y F, WANG H Y, ZHAO R Y, et al. Effect of Ni content on the reaction behaviors of self-propagating high-temperature synthesis in the Ni-Ti- B_4C system[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008, 26(2): 77-83.
- [17] XU Q Z, AI X, ZHAO J, et al. Effects of metal binder on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 644: 663-672.
- [18] BOUDEBANE S, LEMBOUB S, GRAINI S, et al. Effect of binder content on relative density, microstructure and properties of complex cemented carbides obtained by thermal explosion-pressing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487(1/2): 235-242.
- [19] 刘 彬, 王银宏, 王 臣, 等. 中国钴资源产业形势与对策建议[J]. 资源与产业, 2014, 16(3): 113-119.
LIU Bin, WANG Yin-hong, WANG Chen, et al. Situation and suggestions of China's cobalt resources industry[J]. Resources & Industries, 2014, 16(3): 113-119.
- [20] CHENG H, LIU X Q, TANG Q H, et al. Microstructure and mechanical properties of FeCoCrNiMnAl $_x$ high-entropy alloys prepared by mechanical alloying and hot-pressed sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 775: 742-751.
- [21] YE Q L, YANG G, YANG B. Effect of aging on microstructure and property of AlCoCrFeMo $_{0.05}$ Ni $_2$ high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 760: 1-6.
- [22] FU Z Z, KOC R. Processing and characterization of TiB $_2$ -TiNiFeCrCoAl high-entropy alloy composite[J]. Journal of

- the American Ceramic Society, 2017, 100(7): 2803–2813.
- [23] TSAI M H, YE H J W. High-entropy alloys: A critical review[J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2(3): 107–123.
- [24] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299–303, 274.
- [25] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1–93.
- [26] FERRARI V, WOLF W, ZEPON G, et al. Effect of boron addition on the solidification sequence and microstructure of AlCoCrFeNi alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 1235–1243.
- [27] NIU P D, LI R D, YUAN T C, et al. Microstructures and properties of an equimolar AlCoCrFeNi high entropy alloy printed by selective laser melting[J]. *Intermetallics*, 2019, 104: 24–32.
- [28] LIN C M, JUAN C C, CHANG C H, et al. Effect of Al addition on mechanical properties and microstructure of refractory AlxHfNbTaTiZr alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 624: 100–107.
- [29] 刘咏, 曹远奎, 吴文倩, 等. 粉末冶金高熵合金研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(9): 2155–2184.
- LIU Yong, CAO Yuan-kui, WU Wen-qian, et al. Progress of powder metallurgical high entropy alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29: 2155–2184.
- [30] WANG Z S, XIONG J, GUO Z X, et al. The microstructure and properties of novel Ti(C,N)-based cermets with multi-component CoCrFeNiCu high-entropy alloy binders[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 766: 138345.
- [31] LI Z J, LIU X Q, GUO K K, et al. Microstructure and properties of Ti(C,N)-TiB₂-FeCoCrNiAl high-entropy alloys composite cermets[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 767: 138427.
- [32] LI Z J, FU P X, HONG C F, et al. Tribological behavior of Ti(C,N)-TiB₂ composite cermets using FeCoCrNiAl high entropy alloys as binder over a wide range of temperatures[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26: 102095.
- [33] FANG Y H, CHEN N, DU G P, et al. High-temperature oxidation resistance, mechanical and wear resistance properties of Ti(C, N)-based cermets with Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy as a metal binder[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815: 152486.
- [34] CAO Y K, LIU Y, LIU B, et al. Precipitation behavior during hot deformation of powder metallurgy Ti-Nb-Ta-Zr-Al high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2018, 100: 95–103.
- [35] SCHUBERT W D, NEUMEISTER H, KINGER G. Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1998, 16(2): 133–142.
- [36] CAO Y K, LIU Y, LI Y P, et al. Precipitation strengthening in a hot-worked TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.5} refractory high entropy alloy[J]. *Materials Letters*, 2019, 246: 186–189.
- [37] XIONG Z Z, YE J W, LIU Y, et al. Study on the phase evolution, microstructure and densification behavior of (Ti, M) (C, N)-based cermets[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 240: 122249.
- [38] ZHOU H J, HUANG C Z, ZOU B, et al. Effects of metal phases and carbides on the microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets cutting tool materials[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 618: 462–470.

Influence of TiNbTaZrAl high entropy alloy binder on performance of Ti(C,N)-based cermet

LIU Mei-ling^{1,2,3}, HAI Wan-xiu^{1,2,3}, CHENG Yu-hong^{1,2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China;

2. Key Laboratory. of Powder Material and Advanced Ceramics, North Minzu University, Yinchuan 750021, China;

3. International Scientific and Technological Cooperation Base of Industrial Waste Recycling and Advanced Materials, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The TiNbTaZrAl refractory high-entropy alloy (HEAs) was prepared by mechanical alloying. The Ti(C,N)-based cermet was sintered by spark plasma method with TiNbTaZrAl HEAs. The process parameters as temperature and pressure were optimized by phase analysis and morphology characterization. The effects of different HEAs contents on the phase composition, microstructures and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermet were studied by XRD, SEM/EDS, TEM and Vickers hardness tester. The results show that the addition of TiNbTaZrAl HEAs promotes the solid solution of carbides and grain refinement of Ti(C,N). When the addition of the HEAs reaches 7.5% (mass fraction), the mechanical property is best. The Vickers hardness and fracture toughness of the Ti(C,N)-based cermet with HEAs sintered at 1600 °C and 30 MPa are (1960.4±40) MPa and (10.01±0.25) MPa · m^{1/2}. Compared with those of Ti(C,N)-based cermet with Co binder, they are improved by 11.68% and 9.28%, respectively.

Key words: Ti(C,N)-based cermets; TiNbTaZrAl; refractory high entropy alloy; mechanical strength

Foundation item: Project(2020AAC03197) supported by the General Project of Ningxia Natural Science Foundation, China; Project(2020KYQD09) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, North Minzu University, China

Received date: 2021-04-07; **Accepted date:** 2021-07-18

Corresponding author: LIU Mei-ling; Tel: +86-18627310716; E-mail: meilingliu@nmu.edu.cn

(编辑 龙怀中)