

文章编号: 1000-324X(2003)06-1217-05

# 新型三元硼化物基金属陶瓷的研究

王永国<sup>1</sup>, 李兆前<sup>2</sup>, 张 荻<sup>1</sup>

(1. 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030; 2. 山东大学机械工程学院, 济南 250061)

**摘要:** 用反应液相烧结法在1280°C下真空烧结成功制备出三元硼化物基金属陶瓷(TBBC), 其硬度可达92.4HRA, 密度为8.2g/cm<sup>3</sup>, 热膨胀系数为8.0×10<sup>-6</sup>/K. 用扫描电镜、X射线衍射和能谱对其微观结构进行了分析, 结果表明: 此种金属陶瓷是由三元硼化物基硬质相(MoFeCrNi)<sub>3</sub>B<sub>2</sub>和铁基粘结相α-Fe组成, 硬质相和铁基粘结相分散均匀, 硬质相占有相当大的比重, 约占体积比的80%. 磨损实验表明此种金属陶瓷具有良好的耐磨性.

**关键词:** 三元硼化物; 金属陶瓷; 微观结构

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

## 1 引言

三元硼化物基金属陶瓷是一种性能优良的新型硬质材料, Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基三元硼化物基金属陶瓷具有优良的耐磨性, 其硬度和抗弯强度分别为80~92HRA和1.0~2.60GPa, 相当于硬质合金的硬度和抗弯强度的范围, 而其密度则大约为普通硬质合金的五分之三, 几乎等于钢的密度<sup>[1]</sup>. 在国外已用于制罐工具、注射成型机的零件、钢丝冷热拉模、锅炉热交换管的保护零件等<sup>[2]</sup>. 另外, 与其它硬质材料相比, 此种金属陶瓷的热膨胀系数与钢接近, 所以, 可以与各种钢形成综合性能优良的覆层材料<sup>[3]</sup>. 目前对于三元硼化物基金属陶瓷的研究较多<sup>[4~21]</sup>, 但仅仅局限于日本、美国等少数几个发达国家, 在我国到目前为止对其研究很少. 因此对于三元硼化物基金属陶瓷的研究具有重要的意义.

首次制备出三元硼化物基金属陶瓷TBBC, 对其微观结构、物理力学性能和耐磨性进行了研究.

## 2 实验

根据有关文献<sup>[2,3]</sup>, 通过分析可以推断出在三元硼化物基金属陶瓷中, 如果三元硼化物基硬质相的体积百分含量越高, 硬度也越大, 其耐磨性就会越好. 因此选择一种新的配方, 其选择原则是: 在保证有足够粘结相的情况下取硬质相的含量最高. 在这种配方中, 其中各元素的重量百分含量见表1. 用TBBC作为其代码.

采用Mo粉(99.9%mass, 3~5μm)、Cr粉(99.8%mass, -300mesh)、羰基Fe粉、羰基Ni粉和FeB粉. FeB为块状, 经粉碎、研磨后过100目筛. 铁粉为微米级羰基铁粉: 平均粒度3.41μm; 松装密度1.67g/cm<sup>3</sup>; 镍粉为微米级羰基镍粉: 平均粒度2.39μm; 松装密度0.76g/cm<sup>3</sup>.

收稿日期: 2002-10-10, 收到修改稿日期: 2002-11-08

基金项目: 国家自然科学基金(59975054)

作者简介: 王永国(1969-), 男, 博士后. E-mail: wygsd@163.com

TBBC 的制备过程如图 1 所示<sup>[7]</sup>. 原料粉末 Mo、Ni、Cr、Fe 和 FeB, 混料球磨 100h. 用乙醇作为球磨介质, 氩气保护. 真空干燥. 用 100 目的筛子过筛 (氩气保护) 即制得所需试验粉末. 掺胶 (5.4% 的橡胶汽油溶液), 混合粉末跟胶的配比为 0.3kg/100mL, 过 80 目筛, 用  $25 \times 10^3$  kg 压力机在 10MPa 下压制, 毛坯密度为  $4.3\text{g/cm}^3$ .

表 1 TBBC 中各元素的重量百分含量  
Table 1 Composition of TBBC (wt%)

B	Mo	Fe	Ni	Cr
6.0	51.8	37.4	2.9	1.9

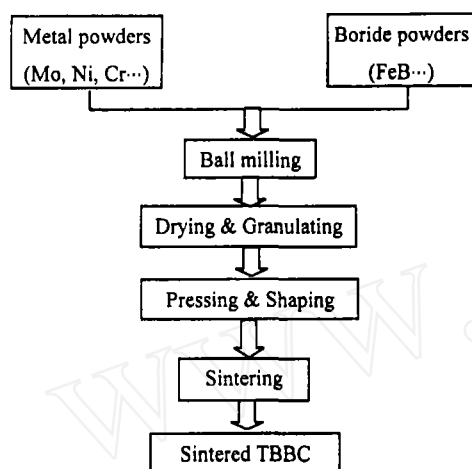


图 1 TBBC 的制备过程

Fig. 1 Manufacturing process of TBBC

磨损试验在 MRH-3 高速环块磨损试验机上进行, 采用环块配副方式. 磨轮的尺寸为: 外径  $\phi 50\text{mm}$ , 宽为  $15\text{mm}$ , 材料为硬质合金 (YG6, HRA90); 磨轮的表面粗糙度为:  $Ra=0.08\mu\text{m}$ . 磨块的尺寸为  $16\text{mm} \times 12\text{mm} \times 6\text{mm}$ , 材料分别为金属材料钢 Q235A、45、65Mn 和 TBBC. 试验前, 磨块需经粗磨, 精磨后, 抛光至表面粗糙度为:  $Ra=0.1\mu\text{m}$ , 然后将试样在丙酮中超声清洗两次, 干燥后待用. 磨轮的转速为  $1000\text{r/min}$ , 摩擦时间  $20\text{min}$ . 用重量的减小表征磨损量, 称重采用高精度电子天平 (JA2103 Electronic Balance, Max  $210\text{g}$ ,  $d=1\text{mg}$ ). 试验数据取自 3 次重复试验的平均值, 并保持试验条件的相对稳定性.

### 3 结果及分析

TBBC 的物理力学参数见表 2. 可见 TBBC 的硬度高于一般的硬质合金的硬度以及国外

表 2 TBBC 的物理力学参数

Table 2 Physical and mechanical parameters of TBBC

Hardness	Flexure	Fracture	Density	Elastic	Thermal coefficient
HRA	strength/GPa	toughness/ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	$/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	modulus/GPa	expansion/ $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$
92.4	1.8	13.1	8.2	254.5	8.0

同类三元硼化物基金属陶瓷的硬度, 其密度接近一般钢的密度, 远低于一般硬质合金的密度 (约为 YG6 的 0.55 倍), 而其热膨胀系数则接近一般钢的热膨胀系数, 因此, 与钢形成覆

层材料时界面处的残余应力小, 并且可以根据残余应力的差异进行覆层零件的结构设计 (主要是金属陶瓷和金属基体厚度比的设计), 以得到有利的残余应力分布。

图 2 为 TBBC 的 X 射线衍射图谱, 可见, 其组成成分是由硬质相正方 (类似于  $U_3Si_2$ ) 三元硼化物和粘结相体心立方  $\alpha$ -Fe 组成。对 TBBC 的硬质相和粘结相进行能谱分析 (EDS) 发现, 在硬质相中含有 Mo、Fe、Cr 和 Ni 等元素 (由于 B 元素的原子量太小, 故用此种方法无法分析), 粘结相中含有 Mo、Fe 和 Cr 等元素。与 XRD 分析结果结合起来可以得出, 硬质相为  $(MoFeCrNi)_3B_2$ , 即 Cr、Ni 和  $Mo_2FeB_2$  的固溶体。同时也查出了 C 元素, 这可能是因为污染所造成的。粘结相为含有少量 Mo 和 Cr 的  $\alpha$ -Fe 固溶体。图 3 为 TBBC 中硬质相和粘结相的能谱分析。

由于在原料粉末中不含有三元硼化物  $Mo_2FeB_2$ , 所以它是在烧结过程中通过粉末间的反应生成的。 $Mo_2FeB_2$  和  $(MoFeCrNi)_3B_2$  固溶体形成的反应如下:

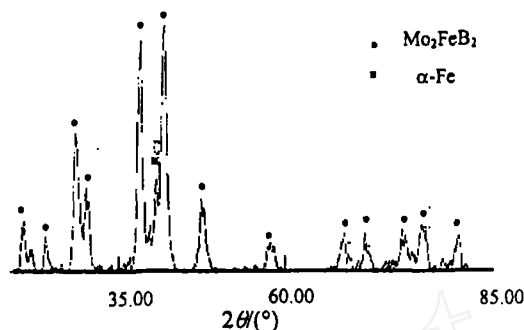
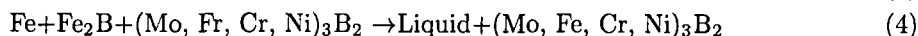
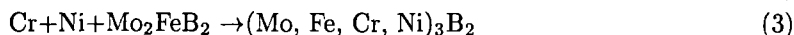


图 2 烧结温度为 1260°C 时 TBBC 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of TBBC sintered at 1260°C

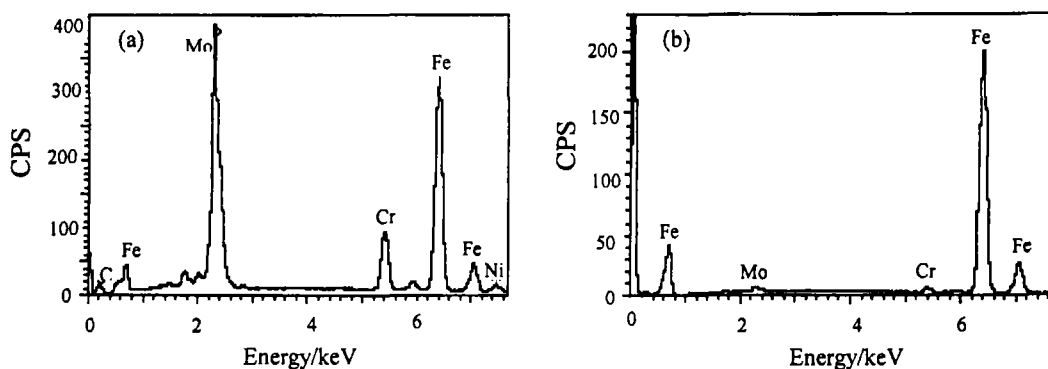


图 3 TBBC 的硬质相 (a) 和粘结相 (b) 的 EDS 分析

Fig. 3 EDS analysis of hard phase (a) and binder phase (b) of TBBC

图 4 是 TBBC 在烧结温度为 1280°C 时的 SEM 照片。可见硬质相和粘结相分散均匀, 其中硬质相的体积百分含量远远高于粘结相。用 ED-5 扫描电镜图像处理系统 (武汉大学测试中心) 确定硬质相和粘结相的体积百分含量, 结果为硬质相的体积百分含量约为 80%。由于 TBBC 中硬质相的体积百分含量远远高于粘结相的体积百分含量, 所以得到了较高的硬度。

TBBC 的烧结过程可分为以下几个阶段 (见图 5): 在烧结温度 1100°C 左右以下时为固相反应阶段, 在此阶段主要是在混合粉末 FeB、Mo 和 Fe 等的接触处发生原位反应生成硬质相  $Mo_2FeB_2$ , 在此以前无液相出现; 在烧结温度 1100~1150°C 左右时, 由于奥氏体与  $Fe_2B$

之间的共晶作用形成液相  $L_1$  (见式 5), 达到最初的致密化. 液相  $L_1$  形成以后具有毛细管作

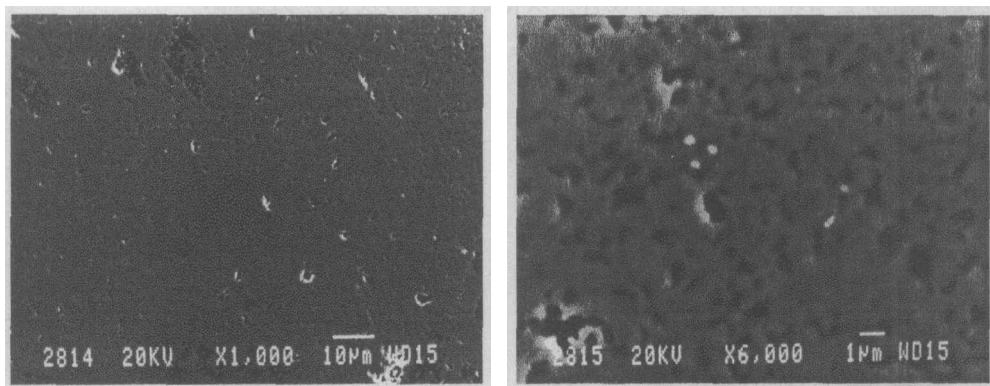


图 4 TBBC 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of TBBC

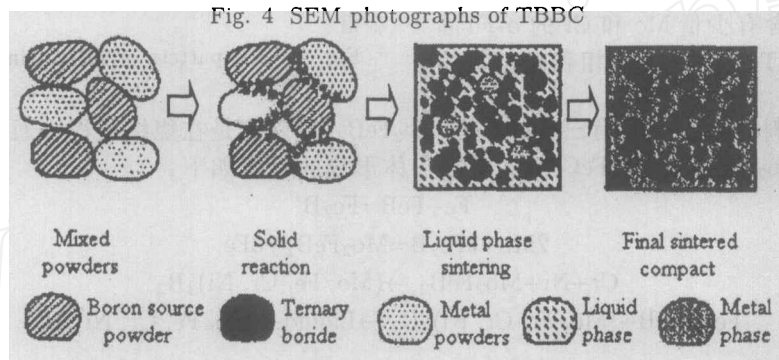


图 5 TBBC 的烧结过程示意图

Fig. 5 Schematic chart of sintering process of TBBC

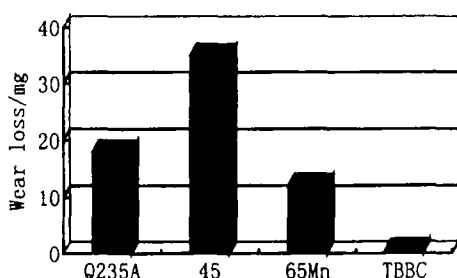


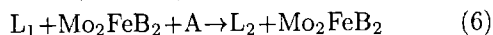
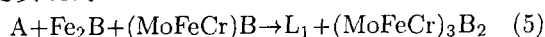
图 6 Q235A、45、65Mn 和 TBBC 的磨损量  
Fig. 6 Wear loss of Q235A, 45, 65Mn and TBBC

图 6 为 Q235A、45、65Mn 和 TBBC 在载荷  $P=100\text{N}$ 、磨损 20min 时, 根据磨损量绘制的对比图. 可以看出磨损 20min 后, Q235A、45 和 65Mn 的磨损都比较严重, 而 TBBC 的磨损量很小, 约为 45 的 1/70. 由此可以得出这样的结论: 新型金属陶瓷 TBBC 的耐磨性远远好于一般的钢材. 这是由于 TBBC 的硬度远远高于一般钢材, 在 TBBC 中硬质相的存在, 使得其耐磨性得到了显著提高.

#### 4 结论

1. 首次在  $1280^\circ\text{C}$  下真空烧结成功制备了三元硼化物基金属陶瓷 TBBC, 其硬度可达

用, 使奥氏体、 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  等固体晶粒重组, 获得最初液相烧结阶段的快速致密化. 但在  $L_1$  阶段不可能达到完全致密; 温度在  $1150^\circ\text{C}$  以上时由于奥氏体、 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  和  $L_1$  液相反应形成液相  $L_2$  (见式 6),  $L_2$  具有很高的溶解  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  的能力容易获得完全致密化. 它的致密化过程是通过  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  晶粒在  $L_2$  相中的重组和再沉淀实现的.



92.4HRA, 密度为  $8.2\text{g}/\text{cm}^3$ , 热膨胀系数为  $8.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ .

2. TBBC 是由三元硼化物基硬质相  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  和铁基粘结相  $\alpha\text{-Fe}$  组成, 硬质相和铁基粘结相分散均匀, 硬质相占有相当大的比重, 约占体积比的 80%.

3. TBBC 具有优良的耐磨损性能, 其耐磨性远远好于一般钢材.

## 参考文献

- [1] Takagi K, Ohira S, Ide T, *et al.* *MPR*. 1987, July/August: 483-490.
- [2] 高木研一, 驹井正雄. 热处理, 1992, **32**: 185-190.
- [3] 王永国. 山东大学博士学位论文, 2002.
- [4] Takagi K, Komai M, Watanabe T, *et al.* *P. M. Inter*, 1987, **19** (5): 30-33.
- [5] 驹井正雄, 高木研一. 日本金属学会誌, 2000, **64** (2): 154-162.
- [6] 驹井正雄, 高木研一. 日本金属学会会报, 1994, **33** (12): 1514-1523.
- [7] 高木研一. 日本金属学会会报, 1997, **36** (12): 1139-1146.
- [8] 渡边忠雄, 井手恒幸, 高木研一, 等. 铁と钢, 1989, **75** (9): 1620-1627.
- [9] 高木研一, 驹井正雄, 福森正仁. 铁と钢, 1987, **73** (8): 1041-1048.
- [10] 山崎裕司, 内富宏, 小崎信也, 等. 粉体および粉末冶金, 1994, **41** (8): 994-998.
- [11] 井手恒幸, 中野和则, 高木研一. 粉体および粉末冶金, 1992, **39** (4): 247-253.
- [12] 渡边忠雄, 冈山浩直, 驹井正雄, 等. 粉体および粉末冶金, 1991, **38** (5): 621-626.
- [13] 渡边忠雄, 福元雅浩, 高木研一, 等. 粉体および粉末冶金, 1991, **38** (2): 175-181.
- [14] 驹井正雄, 磯部刚彦, 高木研一, 等. 粉体および粉末冶金, 1990, **37** (8): 1181-1186.
- [15] 高木研一. 铁と钢, 1992, **78** (9): 1422-1430.
- [16] Takagi K, Watanabe T, Ando T, *et al.* *The International Journal of Powder Metallurgy*, 1986, **22** (2): 91-96.
- [17] Takagi K, Komai M, Ide T, *et al.* *The International Journal of Powder Metallurgy*, 1987, **23** (3): 157-161.
- [18] Ide T, Ando T. *Metallurgical Transactions A*, 1989, **20A**. January: 17-24.
- [19] German R M, Hwang K S, Madan D S. *Powder Metall. Int.*, 1987, **19** (2): 15-18.
- [20] Takagi K, Komai M, Ide T, *et al.* *Powder Metall. Int.*, 1987, **19** (5): 20-23.
- [21] 高木研一. 粉体および粉末冶金, 1998, **45** (6): 507-514.

## Research on Ternary Boride Based Cermet

WANG Yong-Guo<sup>1</sup>, LI Zhao-Qian<sup>2</sup>, ZHANG Di<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites of Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China; 2. Mechanical Engineering Department of Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** Ternary boride based cermet (TBBC) was produced successfully by using the reaction liquid sintering method under  $1280^\circ\text{C}$  and vacuum. The hardness, density and coefficient of thermal expansion of TBBC are 92.4HRA,  $8.2\text{g}/\text{cm}^3$  and  $8.0 \times 10^{-6}/\text{K}$  respectively. The microstructure of TBBC was studied by using SEM, XRD and EDS. Results show that the main composition of TBBC is ternary-boride-based hard phase and ferrous-base binder phase. TBBC has excellent wear resistance performance.

**Key words** ternary boride; cermet; microstructure