

膜层材料与技术

Mo-Ni-B 系三元硼化物制备与性能研究评述

胡肇炜, 李文戈

(上海海事大学, 上海 201306)

摘 要: Mo-Ni-B 三元硼化物具有优良的力学性能和耐磨耐蚀性能。反应烧结法是最常见的制备方法。单纯添加不同元素 (如 Cr、V、Mn) 或同时添加这些元素以及改变 Mo/B 原子比, 会对陶瓷的力学性能 (抗弯强度、硬度)、微观组织 (平均粒径、收缩率、形成晶系)、耐磨耐蚀性能产生影响。Mo₂NiB₂ 在烧结过程中会因烧结温度和添加的元素等形成四方晶 M₃B₂、M₅B₃ 以及斜方晶 M₃B₂、M₅B₃ 等, 这些物相与最终的性能密切相关。添加 V 或 Cr 会提高抗弯强度和硬度, 促使斜方晶体 M₃B₂ 向四方晶 M₃B₂ 转变。添加 Mn 会细化 Mo₂NiB₂ 晶粒, 提高力学性能。M₅B₃ 只有在添加了其他元素后才会出现, 并且与添加元素的含量、热处理及 Mo/B 比有关。烧结法制备的 Mo₂NiB₂ 最高抗弯强度可达 3.25 GPa, 硬度可达 89.6HRA。烧结法制备的陶瓷涂层在具体应用时需再次进行烧结才可与基体结合。而激光熔覆反应法及其他喷涂法可以在基体上直接形成陶瓷涂层。激光熔覆反应法可以制备耐蚀性超过 304SS 不锈钢的复合陶瓷涂层, 硬度可达 1100HV 以上, 制备工艺如激光工艺参数 (激光功率、扫描速度)、粉末体系 (原子比、添加元素) 对涂层性能有很大的影响。激光功率为 2500 W、扫描速度 1.5 mm/s、Mo/B 比为 1 时可获得性能优良的 Mo₂NiB₂ 涂层。

关键词: Mo-Ni-B; 三元硼化物; 制备方法; 力学性能; 微观组织; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)11-0001-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.11.001

Research Review of Mo-Ni-B Ternary Boride Preparation and Properties

HU Zhao-wei, LI Wen-ge

(Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: Mo-Ni-B ternary boride is of good mechanical property, wear-resistance and corrosion resistance and reaction sintering method is a common preparation method. Adding such elements as Cr, V, Mn respectively or jointly and changing Mo/B atomic ratio had different effects on properties of ternary boride including mechanical properties (transverse rupture strength, hardness), microstructure (mean grain size, shrinkage factor, crystal system formation), wear resistance and corrosion resistance. Tetragonal M₃B₂, M₅B₃ and orthorhombic M₃B₂, M₅B₃ were generated by Mo₂NiB₂ due to sintering temperature and

收稿日期: 2016-03-21; 修订日期: 2016-04-15

Received: 2016-03-21; **Revised:** 2016-04-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51172140, 51572168); 上海市教委科研创新项目 (11ZZ141)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51172140, 51572168) and Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission(11ZZ141)

作者简介: 胡肇炜 (1985—), 男, 在职博士研究生, 讲师, 主要研究方向为激光熔覆及相关材料技术。

Biography: HU Zhao-wei(1985—), Male, Doctor student, Lecturer, Research focus: laser cladding and metal matrix composite.

通讯作者: 李文戈 (1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为激光表面工程、材料腐蚀与防护、金属基复合材料等。

Corresponding author: LI Wen-ge(1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: laser surface engineering, corrosion and protection of materials, metal matrix composite et al.

element addition during sintering. These phases were closely related to the final properties. Bending strength and hardness would be improved by adding V or Cr, causing a structural transition of Mo_2NiB_2 from orthorhombic to tetragonal structure. Mo_2NiB_2 grains were refined and mechanical properties were improved by adding Mn. M_5B_3 only appeared under the effects of content, heat treatment and Mo/B ratio of the added elements after other elements were added. For the Mo_2NiB_2 prepared by sintering method, its maximum bending strength was up to 2.25 GPa and maximum hardness was 89.6HRA. The ceramic coating prepared by sintering method should be combined with the substrate after repeated sintering for specific application. However, laser cladding reaction method and other spray methods could form ceramic coating on the substrate directly. The laser cladding reaction method could be used to prepare composite ceramic coating with corrosion resistance higher than that of 304SS stainless steel and hardness of more than 1100HV. The coating's properties were greatly affected by preparation technology such as laser technological parameter (laser power and scanning speed), powder system (atomic ratio and added elements). A fine Mo_2NiB_2 coating is obtained when laser power is 2500 W, scanning speed is 1.5 mm/s and Mo/B atomic ratio is 1.

KEY WORDS: Mo-Ni-B; ternary boride; preparation method; mechanical properties; microstructure; wear resistance; corrosion resistance

金属硼化物具有高熔点、高硬度、导电性好、耐腐蚀性强、导热率高和高温稳定性等优点,其与金属复合的烧结材料(硼化物基金属陶瓷)可作为工模具材料、耐腐蚀材料以及高温材料,具有巨大的发展潜力和广阔的应用前景,已引起了人们极大的关注^[1-4]。

硼化物陶瓷^[5]是间隙相化合物,B与B之间可形成多种复杂的共价键,同时,B又可以与许多金属原子形成离子键。大部分硼化物中包含M-M金属键、B-B共价键、B-M离子键,硼化物的这些特点决定了它具有高熔点、高硬度、高耐磨性、和高耐腐蚀性。单相硼化物陶瓷具有较好的性能特征,但是该类金属陶瓷在烧结时,粘结金属对硼化物颗粒的润湿性不佳,烧结性较差,很难得到致密的烧结体,并且在烧结时硼化物相还会与粘结金属发生反应,生成脆性的金属间化合物。另外,由于采用的都是高纯的原材料,所以制造成本较高。因此高致密性和高强度硼化物基金属陶瓷的开发非常困难。利用二元硼化物易与金属反应的特性,烧结制备三元硼化物可以避免硬脆的第三相形成,同时又可以保持很好的硼化物陶瓷特性。其由三元硼化物和含有Cr、Ni、Mo、Fe等金属粘结相组成,其中三元硼化物是由硼化物合金粉和金属基体通过原位反应液相烧结而成的。其粘结相可以通过控制Cr、Ni、Mo的添加量来改变其形态,从而获得所需要的材料的力学性能。

三元硼化物基金属陶瓷以高温力学性能、高温抗氧化性能、耐蚀耐磨性能等而倍受人们的青睐,

因此可作为结构材料、耐高温材料、耐腐蚀材料、耐磨材料和超硬材料。在钢铁工业上,主要用于不锈钢涂层,制备轧钢生产线用轧辊、导向辊等,可大幅度提高零件的使用寿命;在航空、汽车和工具等行业,可以用于制备防弹体、各种耐磨耐蚀的辊道、衬板、阀门、风机、管道、抛丸器、模具和喷嘴等。三元硼化物金属陶瓷亦可制备陶瓷刀具,用做高硬度钢的切割工具。在船舶、海洋行业,其可作为良好的耐腐蚀涂层。目前Mo-Ni-B三元硼化物基金属陶瓷涂层的制备方法主要有反应烧结法、反应热喷涂法^[6]、氩弧熔覆技术、激光熔覆反应法。

1 Mo-Ni-B 硼化物陶瓷的烧结制备方法

三元硼化物金属陶瓷的研究最早追溯到20世纪80年代末,日本Kenichi Takagi和Masao Komai^[7-12]研制了Mo-Fe-B、Mo-Ni-B等。采用液相反应烧结法制备 Mo_2NiB_2 三元硼化物陶瓷,形成了以 Mo_2NiB_2 为硬质相,Ni基及Cr、Mo等其他元素为粘结相的陶瓷,其最大抗弯强度(TRS)达2.3 GPa,硬度达87HRA^[8]。Mo-Ni-B三元硼化物陶瓷的烧结是一个复杂的过程,不同粉末体系烧结出的陶瓷性能差异很大,添加其他元素及改变元素之间的物重比会改善硼化物陶瓷的力学性能、耐磨性能及耐蚀性能。而研究表明影响其性能的主要原因在于微观结构的不同。

烧结法制备 Mo_2NiB_2 陶瓷是将MoB粉与Ni、Mo、Cr等纯金属粉末球磨至1 μm ,而后进行干燥、

造粒, 然后进行压力成型, 最后在真空环境下进行烧结, 工艺流程见图 1。烧结完成后最终形成以 Mo_2NiB_2 为硬质相, Ni 基及 Cr、Mo 等其他元素为粘结相的陶瓷。

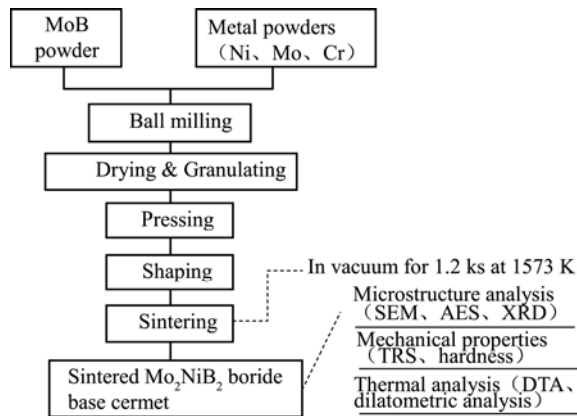


图 1 烧结工艺流程

Fig.1 Schematic flow chart of Mo_2NiB_2 cermet production

Mo_2NiB_2 烧结机制^[9]是 MoB、Ni、Mo、Cr 粉混合后, 随着温度的升高在固相就发生反应, 即 $2\text{MoB} + \text{Ni} = \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ 。在形成液相之前, 斜方晶 $\text{M}_3\text{B}_2((\text{Ni}, \text{Cr})_3\text{B}_2)$ 会向四方晶 M_3B_2 转变, 在这个阶段中, 温度超过 1313 K 时, M_3B_2 与 Ni 基发生准共晶反应, 然后形成共晶液相 (即 $\text{Ni} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 \rightarrow$ 液相), 粒子发生重置密布在整个空间中, 其烧结机制见图 2。

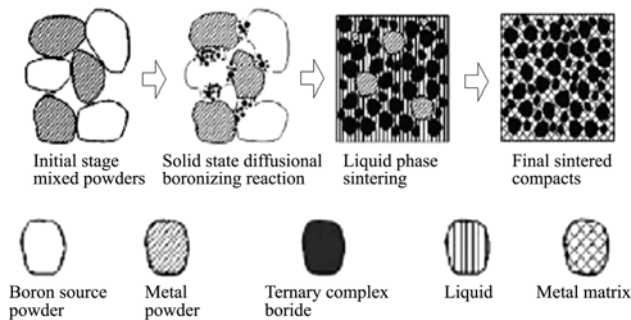


图 2 烧结机制

Fig.2 Mechanism of sintering

在 MoB、Ni、B 粉末体系中添加其他元素会对 Mo_2NiB_2 的结构及性能产生很大影响。粉末体系 $\text{Ni}-6\%\text{B}-58.6\%\text{Mo}-x\%\text{Cr}$ (x 为 0~20) (全文含量均为质量分数), 添加 Cr 后陶瓷的 TRS 和硬度在 $x=10$ 时达到最大, 分别为 2.3 GPa 和 87HRA, 原因是 Cr 改变了晶相结构, 形成了四方晶 M_3B_2 。在 HCl 和 HNO_3 中的耐蚀性实验表明, 添加 Cr 后其耐腐蚀性能提高, 甚至超过不锈钢, 而影响其性能的主

要原因也是物相和物相结构发生变化^[8-9]。相同的粉末体系, 添加其他元素 (V、Fe、Co、Ti、Mn、Zr、Nb) 的质量分数控制在 10%, 结果表明^[11]添加 V 的效应与添加 Cr 类似, 而添加其余几种元素未达到类似的效果。其余几种元素的添加会促使形成粗大的斜方晶晶粒, 并形成粗大的碳化物和金属间化合物, 使陶瓷的强度降低。

为了研究添加元素 Cr、V 对性能的影响机制, 改变烧结温度 (773~1573 K), 对不同温度下的烧结产物进行 XRD 分析。主体粉末体系不变, 分别添加 10%Cr 和 12.5%V。未添加元素的粉末体系在 1053 K 时形成斜方晶 Mo_2NiB_2 , 1253 K 时转变为液相, 温度升高至 1530 K 时晶体结构都未发生改变。添加 Cr 和 V 后, 在 1333 K 转变成液相烧结, 其晶体结构发生变化即由斜方晶转变为四方晶。力学性能测试表明^[13-14]添加 12.5% 的 V 其 TRS 可达 2.5 GPa, 硬度可达 90.5HRA。烧结机制及组织变化趋势见图 3。

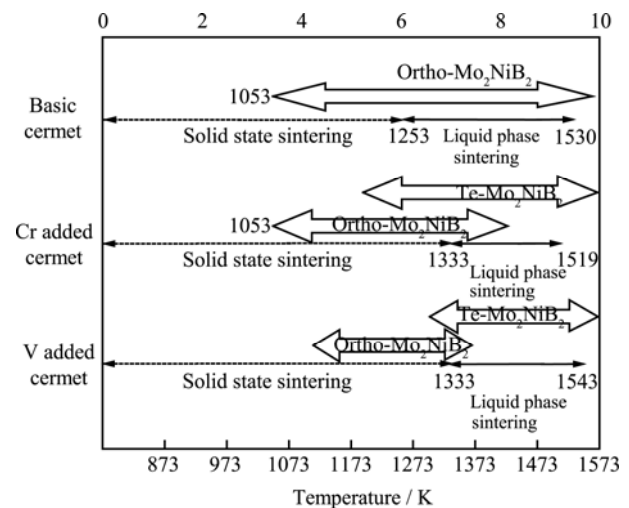


图 3 添加 Cr、V 后烧结机制

Fig.3 Mechanism of sintering after Cr and V are added

添加 Cr 和 V 后, 改变 Mo/B 原子比对三元硼化物陶瓷的力学性能及结构也会产生影响。粉末体系为 $\text{Ni}-5\%\text{B}-x\%\text{Mo}-3.5\%\text{Cr}-11.5\%\text{V}$, Mo/B 原子比从 0.8 增至 1.5。XRD 实验分析^[15]见表 1, 随着原子比的增大斜方晶向四方晶转变, 比例为 1.1 之后斜方晶消失, 1.3 之后会出现不稳定的新相四方晶 M_3B_3 和未知相。从 XRD 分析结果可知, 最佳的力学性能应该出现在比例为 1.1 和 1.2 时, 实验测试表明, 原子比为 1.2 时 TRS 最大, 为 2.95 GPa, 硬度为 89.6HRA。

表 1 不同 Mo/B 原子比 XRD 分析
Tab.1 X-ray diffraction results of cermets

Cermet	A	B	C	D	E	F	G	H
Mo/B ratio	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Orthorhombic M_3B_2	S	M	VW					
Tetragonal M_3B_2	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS
Tetragonal M_5B_3						W	M	W
Ni	S	S	S	S	S	S	M	W
Unknown						W	M	S

注: S, strong; M, medium; W, weak; V, very.

前期的研究表明,单纯地添加 Mn 元素对最终形成的晶体结构及性能几乎没有影响,在添加 V 再添加 Mn 元素后发现,其含量对陶瓷的力学性能和微观结构有较大的影响^[16-17]。粉末体系为 Ni-4.5%B-46.9%Mo-12.5%V- x %Mn (x 为 0~10)。Mn 含量与力学性能密切相关,当 Mn 质量分数为 2.5%时 TRS 达到 3.5 GPa,硬度达 87.4HRA。Mn 的主要作用是使 Mo_2NiB_2 粒子细化并均匀重置。

添加 V 后再添加 Mn 对三元硼化物陶瓷的力学性能及结构有影响,而此时采用的体系与单纯添加元素体系的 Mo、B 含量不同,因此引起性能变化的原因有可能来自 Mo/B 的含量变化。改变体系中 Mo/B 原子比研究陶瓷性能,粉末体系为 Ni-5%B- x %Mo-12.5%V-2.5%Mn, Mo/B 为 1.0~1.3,结果表明^[18-20]原子比为 1.2 时获得最大的抗弯强度 3.25 GPa,硬度 89.6HRA。硬度与原子比呈线性增加的关系。原子比增加到 1.2 时,四方晶 Mo_2NiB_2 均匀分布在 Ni 基固溶体中。原子比再增大会因 Mo 含量多,形成 Mo 和 V/Mn 金属间化合物,造成力学性能下降。XRD 的分析见图 4。

在单纯添加 V 和 Cr 时, V 的作用与 Cr 类似,而体系中同时加入 V 和 Cr 后,发现元素对陶瓷性能的影响是综合性的。粉末体系设置为 Ni-5%B-51%Mo-(17.5- x)%Cr- x %V (x 为 0~10),实验结果表明^[21-24],随着 V 含量的增加,TRS 和硬度都呈线性增加,最大达 2.94 GPa 和 87.2HRA。说明 V 对性能的影响是一个强作用,微观组织分析表明,随着 V 含量的增加,平均粒径和接触率都减小。XRD 分析表明,当 V 的质量分数为 10%时检测到 M_5B_3 但是峰值不强,因此对 TRS 影响不大。耐腐蚀性能与力学性能并不成线性关系,在熔融含氟聚合物腐蚀实验中, V 的质量分数为 5%时

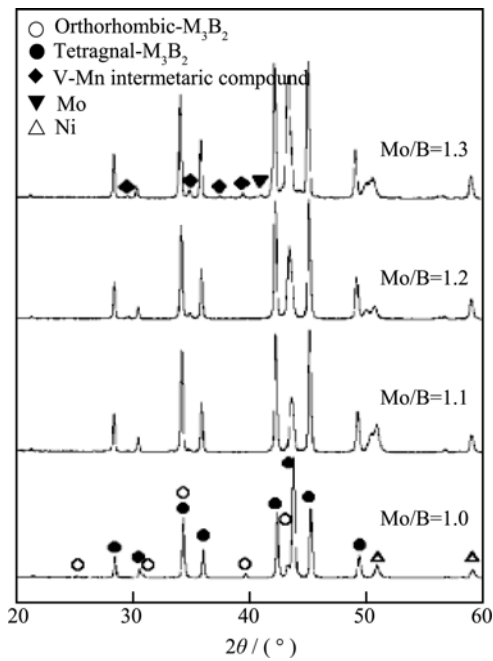


图 4 添加 Cr、V 后烧结温度 1573 K 时 XRD 峰值图谱
Fig.4 X-ray diffraction patterns of Cr, V cermets sintered at 1573 K

粉末的耐蚀性能最佳。在含 V 的体系中, Mn 元素可以起到细化组织晶粒的作用,因此在耐蚀性能最佳的粉末体系中添加 Mn 元素可提高材料的力学性能。在该体系中添加(0~3)%Mn, 其 TRS、硬度和耐蚀性能都有显著提高。

同时添加 Cu、Cr 和 W 元素对 Ni- M_3B_2 硼化物陶瓷的耐磨性和弯曲强度有较大影响。研究表明^[25]最佳配比为 Ni-3.6%B-29.3%Mo-15%Cr-2%Cu-18.7%W, 其弯曲强度达到 1.81 GPa,在体积分数为 6% HNO_3 和 10% HCl 水溶液中的耐蚀性比传统 Ni 基合金的分别高 70 倍和 7 倍,但与 V、Mn 相比, Cu 和 W 的影响较弱。

采用纯质粉末球磨后进行真空烧结也可获得 Mo_2NiB_2 -Ni 三元硼化物陶瓷^[26-30],其反应机制与直接以二元硼化物为反应物有所不同,XRD 分析表明,低温时形成的 Mo_2NiB_2 粒子会成为后续硼化物陶瓷颗粒的晶种即 $Mo_2NiB_2+2Mo+Ni+2B=2Mo_2NiB_2$ 。该烧结方法获得陶瓷的最大弯曲强度和硬度分别为 1.85 GPa 和 85.7HRA。直接烧结方法制备的陶瓷力学性能相对较差。

添加元素对陶瓷性能的影响是综合性的,各种元素的含量对陶瓷的最终性能都有影响。对 Ni-Cr-Mo-B 系进行喷雾造粒,粉末造粒后 150 μm 过筛,在 1073~1473 K 温度范围内进行 7.2 ks 真空

热处理。热处理对陶瓷性能的影响研究表明^[31—33]，当 B 含量小于 2%时，造粒后不进行热处理只发现 Ni 基；当 B 含量达到 2%时，发现有四方晶 M_3B_2 ，随着 B 含量的增加四方晶 M_3B_2 峰值变强。对 B 含量为 1.5%的样品进行热处理，生成四方晶 M_3B_2 ，随着温度的升高，四方晶 M_3B_2 向四方晶 M_5B_3 转变。B 含量为 2%的样品，热处理后随着温度的升高，四方晶 M_3B_2 峰值增强，未发现其他相；含量为 3%和 5%的样品，热处理后四方晶 M_3B_2 向斜方晶 M_3B_2 转变，且随着 B 含量和温度的增加其峰值增强。热处理前，B 含量对硬度的影响较大，含量为 2%时硬度最大超过 1000HV；热处理后，硬度普遍降低，且 B 含量对硬度的影响不大，热处理温度高则硬度下降很快，1473 K 时硬度降到 500HV 左右。实验表明，热处理会促使四方晶向斜方晶转变。改变体系中 Cr/Mo 的原子数之比，发现在出现四方晶 M_5B_3 后，热处理达到一定温度时，其会向 M_3B_2 转变，温度越高转变越多。总之，热处理对硬度的影响很大，高温处理后硬度最低可降到 300HV，但是其可以抑制 M_5B_3 相的产生。

在喷雾造粒后采用热等静压法烧结制备的 Mo_2NiB_2 陶瓷可获得较高的 TRS^[34]。改变 Cr/Mo 原子数之比发现烧结后陶瓷的物相与粉末物相相似。硬度随着 Cr/Mo 原子数之比的减小而增大，最大可达 50HRC，弯曲强度在 Cr/Mo 原子数之比为 34/16 时最大，约 3 GPa。Cr/Mo 原子数之比为 22/26 时的耐磨性能及耐蚀性能最佳。

各种研究表明了元素比例及添加元素的作用。因此可根据实际需求控制粉末体系的成分比例，实现控制材料性能的要求，如添加 V、Mn 可提高材料的 TRS。控制 Mo/B 原子数之比和 Cr 的含量可获得非常好的耐蚀性能，如 Ni-5%B-(15~17.5)%Cr-51%Mo 和 Ni-5%B-15%Cr-(48.8~53.2)%Mo(Mo/B 原子数之比为 1.1~1.2) 的体系中获得耐熔融含氟聚合物腐蚀的优秀性能^[35—37]。

控制粉末体系中的反应可根据热力学计算的反应式来控制元素含量。Masao Morishita 等^[38—39]研究了 Ni-Mo-B 系中 B 含量少于 50mol%时的热力学计算，得出了三个三元共晶点和三个三元包晶点。

E_1 :L(1365 K,71.5mol%Ni-6.0mol%Mo-22.5mol%B)=(Ni)+Ni₃B+NiMo₂B₂

E_2 :L(1355 K,62.5mol%Ni-2.5mol%Mo- 30.5mol%B)=Ni₃B+Ni₂B+ NiMo₂B₂

E_3 :L(1445 K,42mol%Ni-30.6mol%Mo-10.3mol%B)=(Ni)+NiMo+ NiMo₂B₂

P_1 :L(1812 K,34.9mol%Ni-42.3mol%Mo-22.8mol%B)+MoB=Mo₂B+NiMo₂B₂

P_2 :L(1633 K,42.3mol%Ni-40.4mol%Mo-17.3mol%B)+Mo=Mo₂B+NiMo₂B₂

P_3 :L(1478 K,53.5mol%Ni-33.7mol%Mo-12.8mol%B)+Mo=NiMo+NiMo₂B₂

V. Z. Kubliy 等^[40]总结了 Mo-Ni-B 系在接近熔化温度下的相平衡，见表 2。得出了 Mo-Ni-B 系的液相和固相投影图。图 5 为液相投影图，图 6 为固相投影图。

表 2 Mo-Ni-B 共晶平衡

Tab.2 Invariant reactions in Nickel-rich alloys of the Mo-Ni-B system

Equilibrium	Symbol	Coordinates of invariant point L			
		T/ °C	Composition(at)/%		
			Mo	Ni	B
$L \Leftrightarrow (Ni)+MoNi+Mo_2NiB_2$	E_1	1160	33	56.5	10.5
		1172	30.6	59.1	10.3
		1231	33	57	10
$L \Leftrightarrow (Ni)+ Ni_3B+Mo_2NiB_2$	E_2	1080	9	72	19
		1090	6	71.5	22.5
		1077	—	—	—
$L \Leftrightarrow (Ni)+Mo_2NiB_2$	e_{2max}	1270	25	65	10
		1260	22	67	11
$L \Leftrightarrow Ni_3B+Mo_2NiB_2$	e_{3max}	1116	3	71	26
$L+(Mo) \Leftrightarrow MoNi+Mo_2NiB_2$	U_1	1205	33.7	53.5	12.8
		1285	—	—	—
$L+(MoB) \Leftrightarrow Mo_2B+Mo_2NiB_2$	U_2	1539	42.3	34.9	22.8
$L+(Mo) \Leftrightarrow Mo_2B+Mo_2NiB_2$	U_3	1360	40.4	42.3	17.3

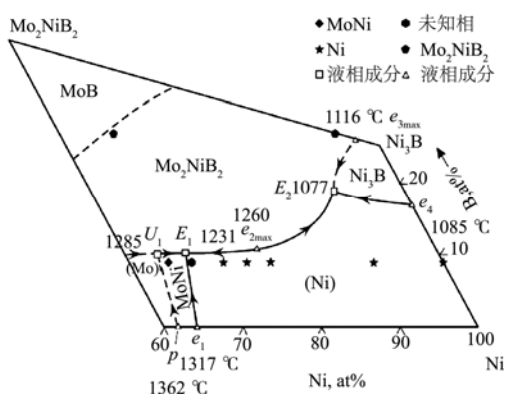


图5 Mo-Ni-B液相投影

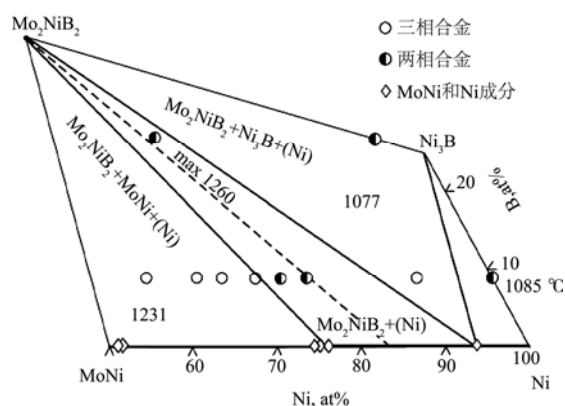
Fig.5 Projection of Mo-Ni-B liquidus surface in the Mo-Ni-Mo₂NiB₂-Ni₃B-Ni region

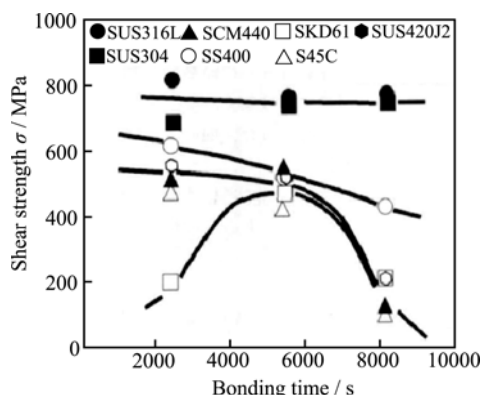
图6 Mo-Ni-B固相投影

Fig.6 Projection of Mo-Ni-B solidus surface in Mo-Ni-Mo₂NiB₂-Ni₃B-Ni region

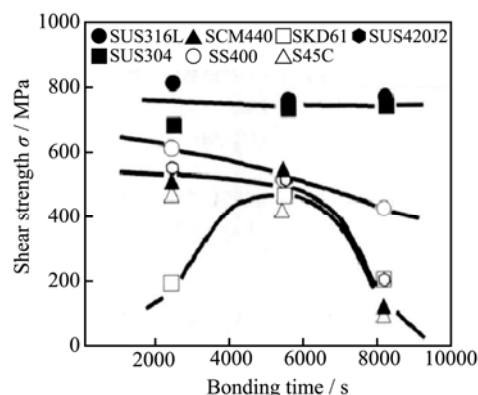
2 Mo-Ni-B 硼化物陶瓷其他制备方法

三元硼化物陶瓷常用于表面涂层,因此通常使用高温烧结的方法将陶瓷层烧结在基体上,再次烧结时陶瓷涂层内的组织可能会再次发生变化,而其与基体结合的强度是影响零件性能的因素之一。

采用 MoB、Cr、Ni 粉烧结,形成 Mo₂NiB₂后,其 TRS 达到 2.5 GPa,硬度达 82HRA。高温下将其与不同钢材烧结在一起,烧结温度、表面粗糙度、烧结时间对结合强度都有影响。研究表明^[41]陶瓷与 JIS S45C、SCM440、SUS420J2 钢材在 1533 K 下结合后的剪切强度超过 400 MPa,与 JIS SUS316L、SCM304 钢材在 1503 K 下结合后的剪切强度超过 700 MPa。高温结合时间保持 300 s 即可保证高强度的结合,见图 7。当将三元硼化物陶瓷与钢板进行液相烧结时,也可获得较高的结合强度,三点弯曲法、拉伸法和单边剪切法测定得出结合强度最大分别可达 740.38、320.95、242.21 MPa^[42]。



a 温度



b 时间

图7 烧结温度与时间对结合强度的影响

Fig.7 Effect of bonding temperature and time on shear strength

反应热喷涂法、等离子喷涂、氩弧熔覆法、激光熔覆反应法可直接在基体表面生成三元硼化物陶瓷层,陶瓷层与基体会形成冶金结合,克服了烧结后再烧结时结合强度不够的问题。

以 Mo、Ni、Cr、Fe 与 FeB 为原料,先做成适合于反应火焰喷涂的团聚复合粉末,然后用反应喷涂技术在 45 号钢表面制备三元硼化物 Mo₂FeB₂ 金属陶瓷涂层。研究表明^[43-44],涂层经过 980 °C 感应加热后,金属陶瓷层组织无变化,由 Mo₂FeB₂ 硬质相和 α-Fe 基体相组成。涂层的显微硬度达到 1200HV_{0.1},具有较高的耐磨性。余俊等^[45]采用烧结破碎法研发了 MoB_x-CoCr 复合粉末,用超音速火焰喷涂技术制备了 MoB_x-CoCr 金属陶瓷涂层。陈泉等^[46]利用低压等离子喷涂(LPPS)技术制备了 MoB-CoCr 金属陶瓷涂层。

氩弧熔覆原位反应法是采用纯质 Mo 粉、Ni 粉、B 粉和 Cr 粉为熔覆粉末,镍基高温合金为基体,先将粉末球磨,然后用 Ni 箔将复合粉末包覆形成粉末焊芯,将焊芯熔覆在基体表面。实验表明^[47]反应界面不受污染,界面结合较好。熔覆层主要由白色

不规则块状三元硼化物 M_3B_2 硬质相和 Ni、Mo 等金属(合金)构成的粘结相组成。熔覆层的显微硬度为 700~800HV, 为基体的 2.5 倍左右。熔覆层的腐蚀深度在 0.19~0.93 $\mu\text{m}/\text{h}$ 之间, 耐蚀性为 1 级且当 Mo 与 B 的摩尔数比为 1.0 时, 熔覆层表现出最好的耐腐蚀性能。

李文戈等^[48—50]开发了一种新的制备方法称之为激光熔覆反应方法, 其结合激光熔覆技术和原位合成技术, 可保证涂层与基体间有良好的结合、涂层内部增强体与基底间有良好的结合。采用纯质 Mo 粉、Ni 粉、B 粉和 Cr 粉作为熔覆粉末, 先将粉末进行球磨, 之后用粘结剂将其涂在 Q235 碳钢基体上, 然后用高能激光对其进行扫描。该方法下 Mo_2NiB_2 陶瓷涂层直接在基体(碳钢)表面形成。Mo/B 原子比、激光工艺参数对性能及微观组织皆有很大的影响。XRD 分析表明, 反应形成的 Mo_2NiB_2 分布在 Ni 基中, 涂层与基体形成冶金结合。当原子比为 1、激光功率为 2500 W、扫描速度为 1.5 mm/s 时, 涂层硬度达到最大值, 为 1187.9HV。在 3.5%NaCl 溶液和 HCl 溶液中的腐蚀实验表明, 陶瓷涂层具有良好的耐蚀性能, 超过 304SS 不锈钢, 见图 8。摩擦磨损实验表明, 陶瓷涂层耐磨性能远远超过了基体的耐磨性, 见图 9。

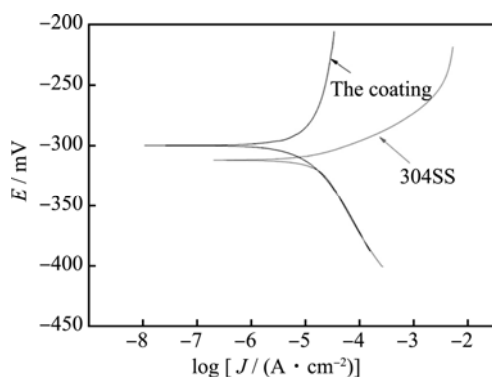


图 8 HCl 中浸泡 60 d 的极化曲线

Fig.8 Polzaization curves of studied alloy exposed to HCl solution for 60 days

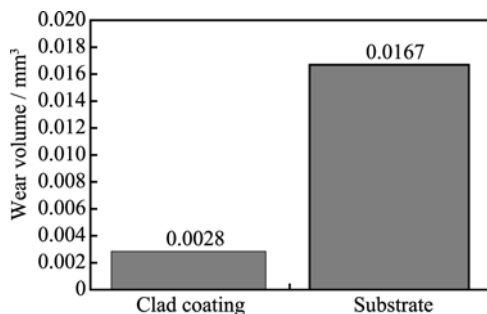


图 9 摩擦磨损性能

Fig.9 Wear and friction results of coating and substrate

3 结论

1) 反应烧结法制备 Mo_2NiB_2 , 是将 Ni_2B 、MoB 等二元硼化物粉与纯金属粉 Mo、Ni、Cr 等混合球磨后进行干燥制坯, 然后进行高温烧结。添加不同元素(如 Cr、V、Mn)及同时添加这些元素以及改变 Mo/B 原子比会对陶瓷的力学性能(如抗弯强度、硬度)、微观组织(如平均粒径、收缩率、形成晶系)、耐磨耐蚀性能产生影响。单纯添加 Cr 和 V 作用类似, 即促使斜方晶 M_3B_2 向四方晶转变, 并且 V 的作用要强于 Cr, 单纯地添加 Mn 元素几乎无影响, 添加 Cr 和 V 后逐渐提高 Mo/B 原子比也会促使斜方晶向四方晶转变, 但是原子比达到 1.3 以后会出现 M_5B_3 相, 再提高会有未知相产生, 原子比为 1.1 和 1.2 可获得较好的性能。添加 V 之后再添加 Mn, 发现 Mn 有细化晶粒的作用。 Mo_2NiB_2 在烧结过程中会因烧结温度、添加的元素不同等形成四方晶 M_3B_2 、 M_5B_3 , 斜方晶 M_3B_2 、 M_5B_3 等, 而这些物相与最终的性能密切相关。影响陶瓷性能的因素很多, 并且是综合性的, 归根结底陶瓷涂层中以存在细化的四方晶 M_3B_2 时性能最佳。

2) 激光熔覆反应法可以在基体表面直接制备耐蚀性超过 304SS 不锈钢的复合陶瓷涂层, 其硬度可达 1100 HV 以上。制备工艺参数如激光功率、扫描速度、粉末体系中原子比以及添加其他元素(如 Cr)对涂层的微观组织、硬度、耐磨、耐蚀性能都有较大影响。激光熔覆等其他制备方法比烧结法的优势在于可直接在空气中合成, 并且是在基体表面直接形成涂层, 不需要进行再次烧结。

3) 国内的研究与国外同类材料相比, 其性能还存在一定差距, 同时, 国外开发的三元硼化物陶瓷在拥有高强韧性时不能保持相对高的硬度, 从理论上来说硼化物基金属陶瓷应该具有的高硬度没有得到充分发挥。在材料学理论和发展趋势来看, 三元硼化物金属陶瓷还有很多需要研究之处, 如硼化物涂层的寿命和耐高温锌铝液腐蚀能力。激光熔覆反应法制备过程中材料是一个快速熔化和凝固的过程, 因此它的机制有别于烧结法。涂层的微观组织结构与烧结法制备法有所不同, 其非平衡的相变过程、组织演变、制备工艺及提高性能的添加元

素都亟待研究。

参考文献

- [1] ZHANG S C, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G. Pressureless Densification of Zirconium Diboride with Boron Carbide Additions [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(5): 1544—1550.
- [2] CHAMBERLAIN AL, FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE. et al. High-strength Zirconium Diboride-based Ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(6): 1170—1172.
- [3] CHAMBERLAIN A L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Pressureless Sintering of Zirconium Diboride[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(2): 450—456.
- [4] KUBALOVA L M, FADEEVA V I. Solid State Interaction in Ni-Mo-B System during Mechanical Alloying and Annealing[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2012, 33(3): 176—180.
- [5] ANDRZEJEWSKI B. Superconductivity in the $\text{Mo}_2\text{Re}_3\text{B}$ Compound[J]. *Cryogenics*, 2008, 48: 478—482.
- [6] KAZUO H, YASUO S, MITUMASA S. Thermal Spraying of Mo_2NiB_2 -Ni Cermets [C]//Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, 1997.
- [7] TAKAGI K, KOMAI M. Effects of Mo/B Atomic Ratio on the Properties and Structure of Chromium Adding Iron-molybdenum Complex Boride Base Hard Alloys [J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1989, 36(4): 321—327.
- [8] KOMAI M, YAMASAKI Y, TAKAGI K, et al. Effects of Cr on the Mechanical Properties and Phase Formation of Mo_2NiB_2 Boride Base Cermets[C]//Proceedings of the 1992 Powder Metallurgy World Congress, 1992.
- [9] YAMASAKI Y, UCHITOMI H, ISOBE Y, et al. Sintering Mechanisms of Cr-containing Mo_2NiB_2 Base Hard Alloys [J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1994, 41(9): 23—32.
- [10] YAMASAKI Y, NAKANO K, TAKAGI K, et al. Effect of W Content on the Properties and Structure of Cr-containing Mo_2NiB_2 Base Hard Alloys[J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1996, 43(4): 344—356.
- [11] TAKAGI K, YAMASAKI Y, KAMAI M. High-strength Boride Base Hard Materials[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 133: 98—106.
- [12] TAKAGI K. Development of High Strength Complex Boride Base Hard Materials Produced by Reaction Boronizing Sintering[J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1998, 45(6): 56—65.
- [13] YAMASAKI Y, YONETSU M, TAKAGI K. Sintering Mechanisms of Mo_2NiB_2 Base Hard Alloys[J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2000, 47(5): 35—44.
- [14] TAKAGI K. High Tough Boride Base Cermets Produced by Reaction Sintering[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 67: 112—120.
- [15] TAKAGI K, YAMASAKI Y. Effects of MoB Atomic Ratio on the Mechanical Properties and Structure of Mo_2NiB_2 Boride Base Cermets with Cr and V Additions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 154: 369—379.
- [16] TAKAGI K. Effect of Mn on the Mechanical Properties and Microstructure of Reaction Sintered Mo_2NiB_2 Boride-based Cermets[J]. *Metals and Materials International*, 2003, 9(5): 36—45.
- [17] YAMASAKI Y, NISHI M, TAKAGI K. Development of Mo_2NiB_2 Complex Boride Base Cermets Which Has the Excellent Mechanical Properties[J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2004, 51(5): 668—678.
- [18] YAMASAKI Y, NISHI M, TAKAGI K. Effect of Mo Content on Microstructures and Mechanical Properties of Mn and V Containing Mo_2NiB_2 Base Hard Alloys [J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2002, 49(4): 132—145.
- [19] TAKAGI K, SHIOTA Y, MOMOZAWA A, et al. Effects of Manganese on the Properties of Mo_2NiB_2 Boride Base Cermets[C]//World Powder Metallurgy Congress and Exhibition, 2010.
- [20] YAMASAKI Y, NISHI M, TAKAGI K. Development of Very High Strength Mo_2NiB_2 Complex Boride Base Hard Alloy[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177: 569—578.
- [21] HIRATA K, IWANAGA K, YAMASAKI Y, et al. Development of Mo_2NiB_2 Base Cermets with High Strength and Excellent Corrosion Resistance for Plastic Injection Molding Machine Parts[J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2006, 53(5): 535—545.
- [22] TAKAGI K. Development and Application of High Strength Ternary Boride Base Cermets [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179: 756—766.
- [23] HIRATA K, IWANAGA K, YAMASAKI Y, et al. Development of High Corrosion Resistant Mo_2NiB_2 Boride Base Cermets for Plastic Injection Molding Machine Parts [J]. *Materials Science*, 2007, 534: 544—556.
- [24] TAKAGI K, YAMASAKI Y, HIRATA K. Development of High Strength Mo_2NiB_2 Ternary Boride Base Cermets Produced by Reaction Boronizing Sintering [J]. *Materials Science*, 2007, 534: 539—543.
- [25] ZHANG Guo-feng, MORISHITA M, KOYAMA K. Wear Resistance and Bending Strength of Ni- M_3B_2 (M=Ni, Mo, Cr, W) Alloys[J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2001, 48(7): 874—889.
- [26] YUAN Bo, ZHANG Guo-jun, KAN Yan-mei, et al. Reactive Synthesis and Mechanical Properties of Mo_2NiB_2 Based Hard Alloy[J]. *Int Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, 18136—45.
- [27] 易善杰, 尹海清, 殷小龙, 等. Mo_2NiB_2 基金属陶瓷的制备与性能[J]. *工程科学学报*, 2015, 37(4): 26—35.
YI Shan-jie, YIN Hai-qing, YIN Xiao-long, et al. Preparation and Properties of Mo_2NiB_2 Based Cermets[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2015, 37(4): 26—35.
- [28] LIU Fu-tian, SONG Shi-xue, YANG Jun-ru, et al. Influence of Alloy Ingredients on Mechanical Properties of Ternary Boride Hard Alloy Clad Materials[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2004, 14: 482—486.
- [29] HUANG Wei-ling, LIU Fu-tian, LI Wen-hu, et al. Research on Properties of Ternary Boride Hard Alloy Materials Added Nickel and Chromium[J]. *Materials Science*, 2006,

- 53: 408—411.
- [30] HUANG Wei-ling, LIU Fu-tian, HUANG Chuan-zhen, et al. Study on Mechanical Properties of Cermet Materials Fabricated from Ternary Boride Cladding on Both Sides Surface of Steel Substrate[J]. Key Engineering Materials, 2006, 406—410: 4563—4573.
- [31] SAWADA T, YANAGIMOTO K. Effects of Boron Content and Heat Treatment on Behavior of Complex Boride Forming in Ni-Cr-Mo-B Gas Atomized Powder[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2010, 57(12): 22—32.
- [32] SAWADA T, YANAGIMOTO K. Effects of Chromium and Molybdenum Contents and Heat Treatment on Behavior of Complex Boride Forming in Ni-Cr-Mo-B Gas Atomized Powder[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2011, 58(8): 3336.
- [33] SAWADA T, YANAGIMOTO K. Effects of Boron Content and Heat Treatment on Behavior of Complex Boride Forming in Ni-Cr-Mo-B Gas Atomized Powder with High Corrosion Resistance Matrix[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2013, 60(5): 456.
- [34] SAWADA T, YANAGIMOTO K. Effects of Chromium and Molybdenum Contents on Properties of Ni-Cr-Mo-B Alloy with High Corrosion and Wear Resistance Consolidated by HIP [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2012, 59(4): 321.
- [35] IWANAGA K, HIRATA K, YAMASAKI Y, et al. Development of Mo_2NiB_2 Base Cermets with High Corrosion Resistance for Plastic Injection Molding Parts [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2006, 53(2): 325.
- [36] NAKAJIMA K, KOIKE W, FUJIMA T, et al. Mechanical and Physical Properties of Cr Containing Mo_2NiB_2 Ternary Boride [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2012, 59(8): 456.
- [37] TAKAGI K, KOIKE W, MOMOZAWA A, et al. Effects of Cr on the Properties of Mo_2NiB_2 Ternary Boride [J]. Solid State Sciences, 2012, 14: 569.
- [38] MORISHITA M, KOYAMA K, ZHANG Guo-feng. Calculated Phase Diagram of the Ni-Mo-B Ternary System [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 314: 523.
- [39] KOYAMA K, MORISHITA M, ZHANG Guo-feng. Calculated Phase Diagrams of the Ni-Mo-B and Ni-W-B Ternary Systems on the Basis of the Data Obtained by Thermodynamic Measurement of the Related Materials[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2006, 53(5): 369.
- [40] KUBLIY V Z, BONDAR A A, UTKIN S V, et al. Phase Equilibria in the Nickel Corner of the Mo-Ni-B System at Temperatures Close to Melting[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, 47: 589.
- [41] OZAKI S, YAMASAKI Y, KOMAI M, et al. Bonding Properties of Mo_2NiB_2 Base Hard Alloys with Various Steels[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1993, 40(8): 654.
- [42] 刘福田, 李兆前, 黄传真, 等. 液相烧结金属陶瓷覆层材料界面结合强度的研究[J]. 机械工程材料, 2003, 27(8): 27—30.
- LIU Fu-tian, LI Zhao-qian, HUANG Chuan-zhen, et al. Bonding Strength of Liquid Phase Sintered Cermet Cladding Material[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2003, 27(8): 27—30.
- [43] 周小平, 胡心彬, 王钰. 反应火焰喷涂三元硼化物金属陶瓷涂层的组织和性能[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 7—9.
- ZHOU Xiao-ping, HU Xin-bin, WANG Yu. Microstructures and Properties of Mo_2FeB_2 Cermets Coating by Reactive Flame Spraying[J]. Surface Technology, 2009, 38(2): 7—9.
- [44] ZHOU Xiao-ping, HU Xin-bin, XU Yi-sheng. The Microstructure and Properties of Coating from Mo_2FeB_2 Cermet on Surface of H13 Steel by Reactive Flame Spraying [J]. Advanced Materials Research, 2010, 55: 97—101.
- [45] 余俊. 沉没辊用涂层材料 MoB_x/CrCo 复合粉末研究[D]. 北京: 北京矿冶研究总院, 2007.
- SHE Jun. Research on Coating Material MoB_x/CrCo of Sink Roll[D]. Beijing: Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, 2007.
- [46] 陈泉, 张仁元, 李凤. MoB/CoCr 金属陶瓷涂层的制备、组织结构及性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2009, 38(6): 1516—1521.
- CHEN Xiao, ZHANG Ren-yuan, LI Feng. Research on Preparation Microstructure and Performance of MoB/CoCr Cermet Coatings[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38(6): 1516—1521.
- [47] 刘宗德, 刘辉, 侯世香. 原位反应合成 Mo-Ni-B 系三元硼化物熔覆层的研究[J]. 金属热处理, 2009, 34(7): 71—75.
- LIU Zong-de, LIU Hui, HOU Shi-xiang. In-situ Synthesis of Mo-Ni-B Ternary Boride Cladding[J]. Heat Treatment of Metals, 2009, 34(7): 71—75.
- [48] WU Qian-lin, LI Wen-ge, ZHONG Ning, et al. Microstructure and Properties of Laser-Clad Mo_2NiB_2 Cermet Coating on Steel Substrate[J]. Steel Research Int, 2014, 85: 489.
- [49] 李文静. 激光反应熔覆 Mo-Ni-B 系三元硼化物涂层的研究[D]. 上海: 上海海事大学, 2011.
- LI Wen-jing. Research on Laser Cladding Reaction of Mo-Ni-B Ternary Boride Ceramic Coating [D]. Shanghai: Shanghai Maritime University, 2011.
- [50] 代宽宽, 宋光明, 吴钱林, 等. Mo-Ni-B 系三元硼化物陶瓷涂层激光熔覆制备及其腐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(5): 46.
- DAI Kuang-kuan, SONG Guang-ming, WU Qian-lin, et al. Corrosion Performance of Mo-Ni-B Ternary Boride Ceramic Coating Prepared by Laser Cladding[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(5): 46.