

# 合金元素对 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 基金属陶瓷 组织及性能的影响\*

严孟凯<sup>1)</sup> 季根顺<sup>1)</sup> 马文林<sup>2)</sup> 孟军虎<sup>2)\*\*</sup>

1) (兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730000)

2) (中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

**摘要:** 采用反应烧结法制备了  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  基金属陶瓷, 研究了添加石墨、Cr 和 Ni 等合金元素对金属陶瓷显微组织及性能的影响。结果表明: 不同合金元素的添加对复合材料的微观结构的改变不尽相同, 但由于细化晶粒或粘结相强度变化等因素, 金属陶瓷的硬度及抗弯强度均能得到不同程度的提高; 合金元素的添加能有效改善  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  的摩擦磨损性能, 其中添加石墨的复合材料因为晶粒拔出最小从而具有最优的摩擦学性能。  
**关键词:** 合金元素;  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ; 显微组织; 力学和摩擦学性能

## Effect of elements on the microstructure and properties of $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ based cermets

Yan Mengkai<sup>1)</sup>, Ji Genshun<sup>1)</sup>, Ma Wenlin<sup>2)</sup>, Meng Junhu<sup>2)</sup>

1) (College of Materials Science and Engineering of Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730000, China)

2) (State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:**  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  cermets were prepared by the method of reactive sintering. Then, the effects of graphite, chromium and nickel on the microstructure and the mechanical and wear properties of the cermets were investigated. The results show that alloying elements are effective in the modification of microstructure. Due to grain refinement and strength changing of the bonding phase, the hardness and bending strength of the cermets are both enhanced. The friction and wear properties of the cermets are also improved significantly. The graphite-containing cermet has best tribological properties because of its least pull-out of grains.

**Key words:** Alloying elements; Microstructure of  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ; Mechanical and tribological properties

三元硼化物基金属陶瓷的研究始于 20 世纪 80 年代<sup>[1]</sup>, 由于其良好的耐磨、耐腐蚀和耐高温性能, 以及较高的硬度和导电率, 作为模具加工材料和耐腐蚀以及高温材料有着巨大的潜力和广阔的应用前景<sup>[2]</sup>。同时, 因其与有色金属不反应, 可作为加工有色金属的工具材料, 已用于制罐工具、注射成型机的零件、钢丝冷热拉模等<sup>[3]</sup>。

近年来, 在  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷的制备、烧结机理以及力学性能的研究方面<sup>[1, 4, 5]</sup> 已经取得了很大进展。如何通过材料组分的调整和设计, 进一步提高  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷的性能, 成为目前研究人员比较关注的一个方向。Takagi<sup>[6-7]</sup> 和 Rao 等<sup>[8]</sup> 人的研究发现, 通过添加适量的合金元素 Cr 并调整 Mo、B、Cr 的摩尔比可以改善  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  基金属陶瓷的组织结

\* 中国科学院“百人计划”资助项目; 国家自然科学基金资助项目(51105351)

\*\* 通信作者: 孟军虎(1975 -), 男, 研究员。E-mail: jhmeng@licp.cas.cn

收稿日期: 2014-04-11

构,提高其力学性能。李玉柱等<sup>[9]</sup>研究 Ni、Cr 合金添加量对  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  基金属陶瓷抗氧化性的影响发现,随着金属 Ni 质量分数增加,抗氧化性能恶化,而金属陶瓷中添加 Cr 后,抗氧化能力先升后降。这些研究证明合金元素的添加可有效提高  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷的力学性能,改变其抗氧化性能,但关于合金元素对金属陶瓷摩擦磨损性能影响的研究很少。本文重点研究合金元素石墨、Cr、Ni 对  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  组织力学性能及摩擦学性能的影响。

## 1 试验

本文涉及的复合材料共有 4 种,其成分分配比如表 1 所示。材料制备所需的原始粉末包括:羰基 Fe 粉(粒度  $\leq 3 \mu\text{m}$ 、纯度  $\geq 98.5\%$ )、羰基 Mo 粉(粒度  $\leq 3 \mu\text{m}$ 、纯度  $\geq 99.9\%$ )、FeB 粉(粒度  $\leq 75 \mu\text{m}$ 、纯度  $\geq 99\%$ )、胶体石墨(粒度  $\leq 2 \mu\text{m}$ 、纯度  $\geq 99.5\%$ )、Ni 粉(粒度  $\leq 74 \mu\text{m}$ 、纯度  $\geq 99.9\%$ )、Cr 粉(粒度  $\leq 60 \mu\text{m}$ 、纯度  $\geq 99.2\%$ ),原料粉经行星式球磨机湿混 24 h(转速 150 r/min),经恒温干燥箱中充分干燥后,在 100 MPa 压力下冷压成生坯。用真空碳管炉对压坯烧结,烧结温度分别为 1 200  $^{\circ}\text{C}$ 、1 250  $^{\circ}\text{C}$  和 1 300  $^{\circ}\text{C}$ ,保温时间均为 30 min,烧结时真空度保持在  $10^{-1} \sim 10^{-2}$  Pa。

使用游标卡尺对烧结试样尺寸进行测量,并计算其收缩率。使用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分析其物相组成和微观组织。用 HR-150 洛氏硬度计测定其硬度,使用 WDW-200 型控制电子式万能试验机测定其抗弯强度。在 SRV-IV 摩擦磨损实验机上进行球-盘接触式往复摩擦实验, $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  作盘,对偶为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球,频率 20 Hz,载荷为 20 N,实验环境为大气环境,相对湿度 34%~43%。摩擦因数由软件自动换算并记录,使用三维表面轮廓仪(Nanomap-500LS)测量材料的磨损体积,并换算为磨损率。

表 1  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷中原始粉末的质量分数

Table 1 Contents of raw powders in different

样品	$\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ cermets						%
	Mo	FeB	Fe	C	Ni	Cr	
A: $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	48	30.50	21.50	0			
B: $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + 1\%$ Gr(石墨)	48	30.50	20.50	1.0			
C: $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + 1\%$ Gr + 3% Ni	48	30.50	17.50	1.0	3		
D: $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + 1\%$ Gr + 3% Cr	48	30.50	17.50	1.0		3	

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结温度对 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 复合材料成分及显微组织的影响

烧结温度是控制  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  基复合材料显微结构的关键参数,因此我们对烧结温度分别为 1 200  $^{\circ}\text{C}$ 、1 250  $^{\circ}\text{C}$  和 1 300  $^{\circ}\text{C}$  下烧结的复合材料显微组织进行观察,以确定该材料的最佳烧结温度。图 1 给出了不添加任何合金元素的 A 样品在不同烧结温度下的显微组织形貌。可以看出,当温度在 1 200  $^{\circ}\text{C}$  时,液相可以填充孔隙缺陷,但由于毛细管力作用导致颗粒重排不够,通过对样品尺寸的测量,发现试样的宏观收缩率较小,仅为 16.9%,同时出现明显的液相偏聚如图 1(a) 箭头指示处所示。从图 1(b) 可以看出 1 250  $^{\circ}\text{C}$  下材料的气孔率有所降低,硬质相分布均匀,此时的收缩率为 18.1%。该温度已进入烧结液相 L2 阶段<sup>[10]</sup>,在此温度下  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒在液相中的溶解度很大,根据溶解-析出理论<sup>[11]</sup>, $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒在烧结过程中发生溶解、析出,并通过溶解-析出使晶粒有所长大,晶粒析出长大大会产生晶粒间的桥接,这种桥接会给液相的粘性流动增加阻力,因此需要通过进一步的溶解-析出,来消除残留气孔,增大致密化程度。由图 1(c) 可见经过 1 300  $^{\circ}\text{C}$  烧结,晶粒长大十分明显,并且已经开始有聚集的趋势,说明硬质相  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒的溶解-析出过程已经充分进行。样品只有少数的微小孔隙,其收缩率达到 18.8%。综合考虑组织均匀性、样品收缩率和晶粒长大状况等因素,我们认为 1 250  $^{\circ}\text{C}$  为  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  基复合材料的最佳烧结温度。

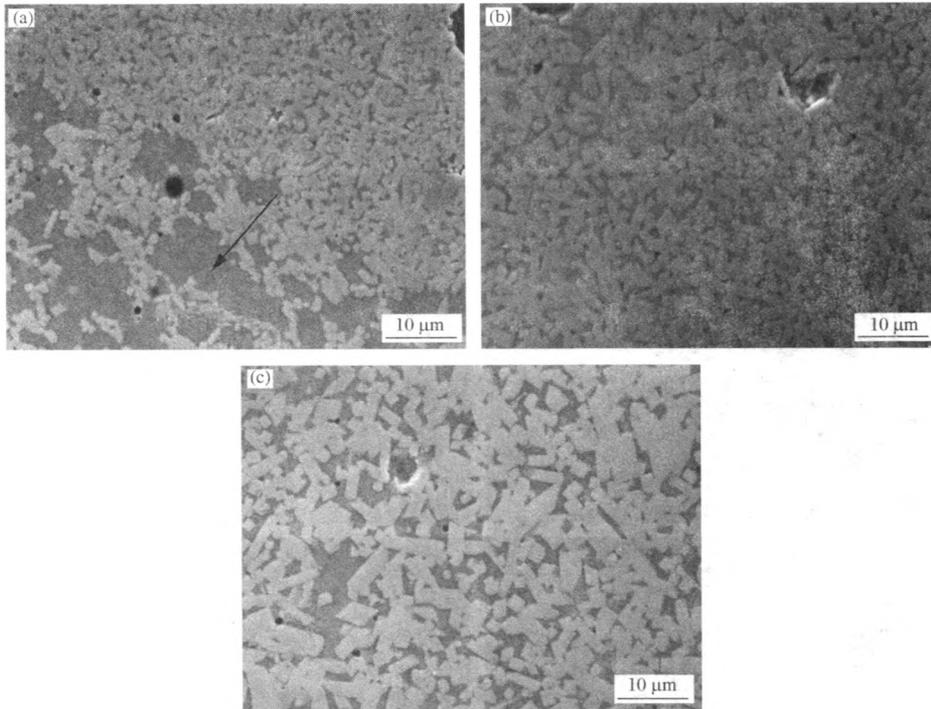
对 1 250  $^{\circ}\text{C}$  下烧结的 A 试样(不添加任何合金元素)做 XRD 分析(图 2)发现,其成分主要是由  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  和 Fe 两相组成,无其它杂质相。本研究中其它添加合金元素石墨、Ni 和 Cr 的金属陶瓷材料的烧结均在 1 250  $^{\circ}\text{C}$  下进行。

### 2.2 添加不同合金元素对 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 复合材料组织的影响

添加不同合金元素后, $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  复合材料的主要组成相没有发生变化,仍由硬质相  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  和 Fe 基粘结相组成(如图 3 所示),但两相衍射峰的相对强度有所变化。对比图 2 可以看出,添加石墨和 Ni 后,硬质相的相对强度增加,而 Cr 的加入却导致了硬质相相对强度降低。这可能是因为 XRD 测量的是物质的某一个晶面,添加 Cr 元素后,由于 Cr 改变硬质相颗粒  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  的晶格参数,Cr 原子部分替代

$\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  中的 Mo 原子,使 XRD 测量的晶面发生改变。由于 X 射线的相对衍射强度与其含量成正

比<sup>[12]</sup>,因此合金元素的添加改变了硬质相与粘结相的含量,这可能对材料性能造成影响。



(a) 1 200 °C ;(b) 1 250 °C ;(c) 1 300 °C

图 1 不同烧结温度下  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  复合材料(A 试样)的显微组织

Fig. 1 Microstructure of  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  cermets (specimen A) sintered at different temperature

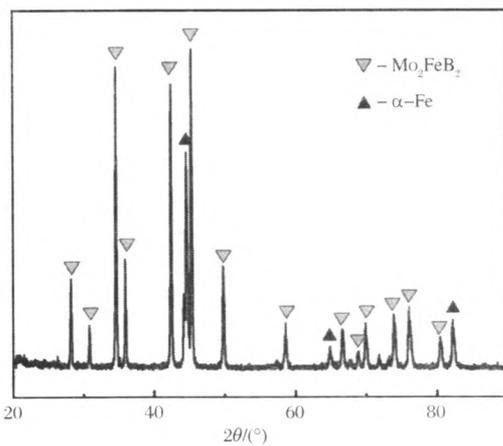


图 2  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  复合材料(试样 A)的 XRD 衍射图谱(1 250 °C 烧结)

Fig. 2 XRD pattern of  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  cermet (specimen A) sintered at 1 250 °C

合金元素的添加对材料微观组织影响较大,图 4 为添加不同元素后  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷的显微组织。图中颗粒状和长条状为硬质相  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,深灰色连续部分为粘结相。从图 4(a)可以看出未添加

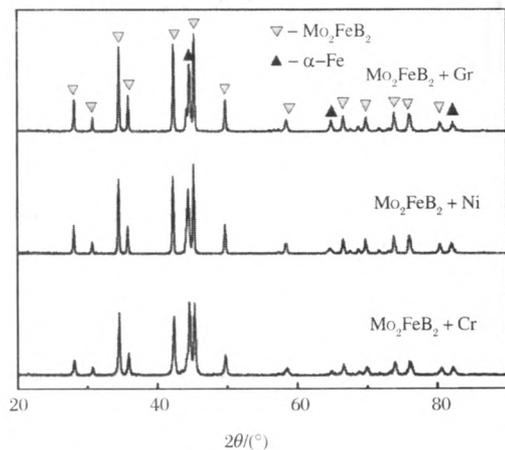
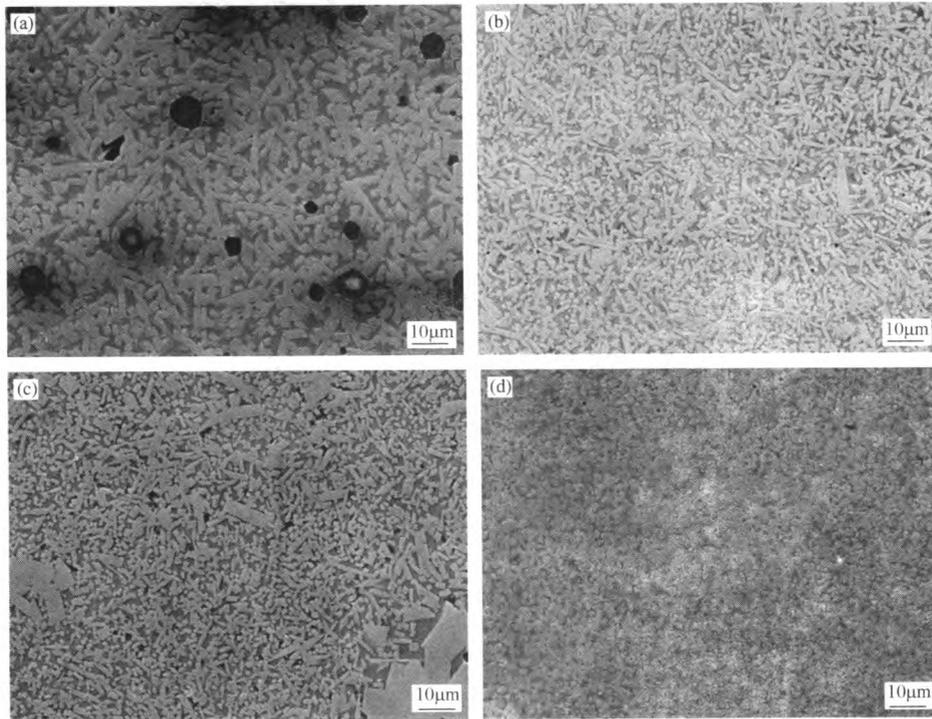


图 3  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  复合材料的 XRD 衍射图谱  
Fig. 3 XRD patterns of  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  cermets

合金元素时, $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  晶粒尺寸较大,存在组织不均匀现象,局部出现粘结相聚集和孔洞缺陷。由图 4(b)可以看出添加石墨后, $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  显微组织中的粘结相与硬质相分布均匀,孔洞缺陷明显减少,这是由于在铁中加入一定数量的碳,有利于在较慢的加热速度和较低的烧结温度下形成液相<sup>[13]</sup>,从而增

加粘结相的液相流动性,更易填充到孔隙中,并促进生坯内气体的排出,提高致密度。图4(c)显示继续添加合金元素 Ni 后,硬质相晶粒有部分团聚长大,这可能是由于 Ni 元素加入降低液相生成温度,使液相 L2 烧结阶段提前出现,增加  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒在 L2 液相中的溶解-析出。图4(d)为添加合金元素 Cr

后金属陶瓷的显微组织,可以观察到硬质相晶粒呈现等轴晶形貌。这是由于 Cr 元素部分替代  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  中的 Mo 原子,使晶体结构发生畸变<sup>[14]</sup>,提高了硬质相颗粒  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  的晶格参数 c/a 值,降低了硬质相颗粒各向异性,促使其向等轴晶转变。



(a)  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ; (b)  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + 1\% \text{Cr}$ ; (c)  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + 1\% \text{Cr} + 3\% \text{Ni}$ ; (d)  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + 1\% \text{Cr} + 3\% \text{Cr}$

图4  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 复合材料的显微组织

Fig. 4 Microstructure of  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  cermets

### 2.3 添加不同合金元素对 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 力学性能的影响

4种  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  复合材料的硬度及抗弯强度如表2所示。不同合金元素的加入均能提高  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  硬度和抗弯强度,但增强原因可能不同。添加石墨后的 B 样品,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  试样的晶粒尺寸明显减小、致密度提高、样品的孔洞缺陷较少;在此基础上添加 Ni 元素的 C 样品,粘结相会由铁素体先向马氏体转变,这使得样品整体力学性能得到了提高,但液相生成温度的降低会导致硬质相晶粒增大;添加 Cr 元素后,硬质相从棒状晶向等轴晶转变并且晶粒尺寸相比未添加合金元素的 A 样品明显减小。

### 2.4 添加不同合金元素对 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 试样摩擦性能的影响

图5给出了复合材料的摩擦因数与磨损率。合金元素的加入大大减小了复合材料的摩擦因数,磨

损率甚至降低了2~3个数量级。不同合金元素加入后导致的摩擦因数和磨损率下降程度并不相同,其中仅添加石墨后的 B 试样具有最低的摩擦因数(约0.56)和磨损率( $7.65\text{E-}7 \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )。在此基础上添加 Ni、Cr 后的 C、D 样品,摩擦因数和磨损率均有不同程度增加。

表2  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  复合材料的硬度及抗弯强度

Table 2 Hardness and bending strength of  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  cermets

样品	洛氏硬度/HRA	抗弯强度/MPa
A	81.10	723.99
B	83.86	979.69
C	88.24	1 238.5
D	86.82	1 143.82

图6给出了4种复合材料的磨损面形貌。观察发现,材料摩擦磨损性能与磨损面晶粒剥落的严重

程度有很大关系。未添加合金元素的 A 样品由于其组织不均匀、晶粒粗大等导致磨损表面晶粒剥落最为严重如图 6(a) 所示,晶粒脱落后在摩擦界面上产生三体磨粒磨损,使得未添加合金元素的 A 样品具有较高的摩擦因数和磨损率;而添加石墨后的 B 样品,其磨损面虽然也有犁沟痕迹,但整体较平整,并且几乎看不到晶粒拔出的痕迹,这也使得该样品表现出最好的摩擦磨损性能。在此基础上添加 Ni 元素的 C 样品虽然具有最好的力学性能,但由图 4(c) 可见,由于其晶粒的团聚长大较严重,在磨擦过程中更容易发生晶粒脱落增大其摩擦磨损如图 6(c) 所示;加入 Cr 元素后的 D 样品,由于其等轴晶组织均匀,晶粒较细如图 4(d) 所示,因此磨损面晶粒拔出现象也比较轻微,所以摩擦磨损性能只较 B 样品有所下降。

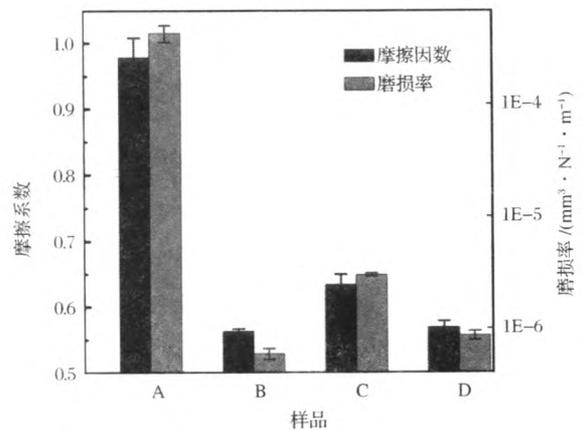
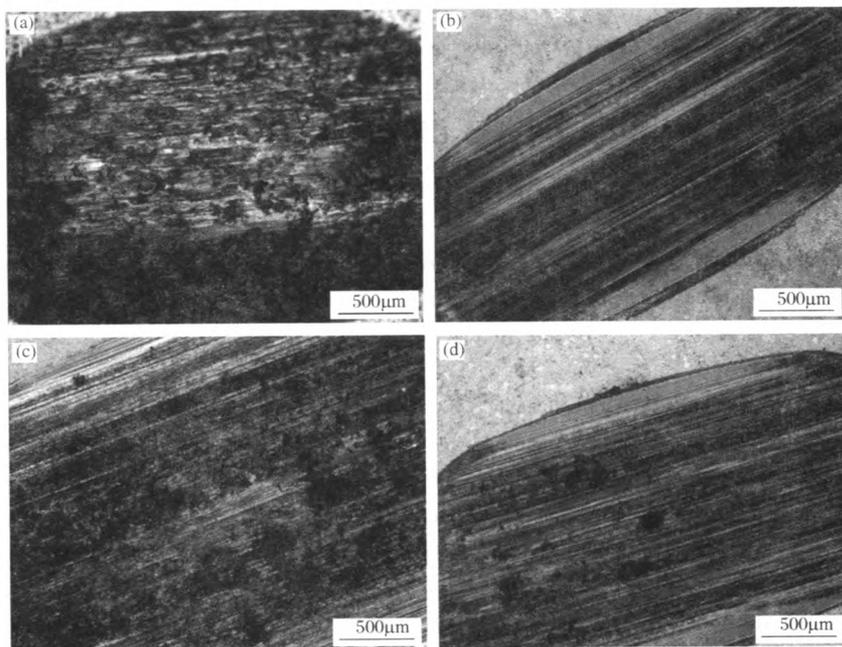


图 5  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  复合材料的摩擦因数与磨损率

Fig. 5 Friction coefficient and wear rate of  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  cermets



(a)  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ; (b)  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + 1\% \text{Gr}$ ; (c)  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + 1\% \text{Gr} + 3\% \text{Ni}$ ; (d)  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + 1\% \text{Gr} + 3\% \text{Cr}$

图 6 添加不同元素后 MFB 复合材料的摩擦面照片

Fig. 6 Worn surface morphologies of  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  cermets

### 3 结论

1) 从液相均匀程度、晶粒尺寸、相组成等方面考察了烧结温度对  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  基金属陶瓷微观组织的影响,发现  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  为最佳烧结温度。

2) 合金元素的添加均能提高  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  基金属陶瓷的组织均匀程度并降低晶粒尺寸。其中,添加石墨后晶粒细化明显,而添加 Cr 元素会导致向等轴晶的转变。

3) 不同合金元素的加入均能有效提高复合材料的力学性能,其中既有晶粒细化的原因,也有粘结相强度改变的因素。

4) 合金元素的添加能够明显改善  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷的摩擦磨损性能。晶粒脱落及其造成的三体磨粒磨损是 4 种复合材料共同的磨损机理。只添加石墨的复合材料具有最低的摩擦因数和磨损率。

(下转第 276 页)

### 3 结论

通过实验结果分析与讨论,得出石英质多孔材料气孔率随着烧结温度的升高而升高,随着保温时间的延长,多孔材料的气孔率降低,线收缩率小幅度上升,抗压强度明显降低。通过优化得出75%石英砂,20%高岭土,4%烧结助剂为配料比的配方,在1100℃温度烧结1h,可以制备得到性能较佳的石英质多孔材料。其中 $\phi 80$ 样品的气孔率为54.4%,线收缩率为10.7%,抗压强度为5.3 MPa。

#### 参考文献

- [1] Vijayan S, Narasimman R, Prabhakaran K. A urea crystal templating method for the preparation of porous alumina ceramics with the aligned pores. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33: 1929 - 1934
- [2] 宋杰光,叶军,王秀琴. 烧结方式对石英多孔陶瓷的性能影响研究. *粉末冶金技术*, 2013, 31(3): 196 - 200
- [3] Bai J H, Wei C C, Meng F T. Fabrication of porous  $Al_2O_3$ - $MgAl_2O_4$  ceramics using combustion synthesized powders containing in situ produced pore-forming agents. *Materials Letters*, 2011, 65: 1559 - 1561
- [4] Lu Z X, Liu Q, Han H T, et al. Experiment and modeling on the compressive behaviors for porous silicon nitride ceramics. *Materials Science & Engineering A*, 2013, 559: 201 - 209
- [5] Locs J, Cimdina L B, Zhurinsk A, et al. Effect of processing on the microstructure and crystalline phase composition of wood derived porous SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31: 183 - 188
- [6] Zou C R, Zhang C R, Li B. Microstructure and properties of porous silicon nitride ceramics prepared by gel-casting and gas pressure sintering. *Materials and Design*, 2013, 44: 114 - 118
- [7] 宋杰光, 吴伯麟. 黏土含量对石英砂烧结砖的性能影响研究. *新型建筑材料*, 2005(2): 32 - 33

(上接第247页)

#### 参考文献

- [1] 庞旭明,郑勇,承新. 反应烧结法制备  $Mo_2FeB_2$  基金属陶瓷的研究. *硬质合金*, 2008, 25(2): 73 - 77
- [2] 张涛,李兆前,黄传真. 三元硼化物基金属陶瓷的液相烧结及其应用. *无机材料学报*, 2002(1): 17 - 23
- [3] 代宽宽,宋光明. 三元硼化物基金属陶瓷涂层的制备、应用与发展. *科技信息*, 2012(1): 156 - 157
- [4] 贾成科,张鑫,彭浩然,等. 硼化物陶瓷及其复合材料的研究进展. *热喷涂技术*, 2011, 3(1): 1 - 7
- [5] 李文虎,刘福田. 原位反应制备  $Mo_2FeB_2$  基金属陶瓷烧结过程热力学分析. *粉末冶金技术*, 2010, 28(3): 192 - 195
- [6] Takagi K, Komai M, Ide T. Effect of Ni on the mechanical properties of Fe, Mo boride hard alloys. *Powder Metall Inter*, 1987, 23(3): 20 - 23
- [7] Takagi K, Komani M, Watambe T. Effects of Mo and Cr contents on the properties and phase formation of iron molybdenum boride base hard alloys. *Powder Metall Inter*, 1987, 23(3): 30 - 33
- [8] Dhaval Rao, G S Upadhyaya. Sintering of  $Mo_2FeB_2$  layered cermet containing SiC fibers. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 70(3): 336 - 339
- [9] 李玉柱,赵文广. 镍和铬对  $Mo_2FeB_2$  基金属陶瓷高温抗氧化性能的影响. *机械工程材料*, 2011, 35(10): 91 - 94
- [10] 余海洲,刘文俊,张明松,等.  $Mo_2FeB_2$  基金属陶瓷的相变及其显微组织演变研究 II: 组织演变. *硬质合金*, 2011, 28(4): 199 - 205
- [11] 王群,王文忠,张洪绪,等. 金属陶瓷中的颗粒的溶解-析出生长机制动力学. *东北大学学报*, 1996, 17(5): 490 - 493
- [12] 余海洲,刘文俊,张明松,等.  $Mo_2FeB_2$  基金属陶瓷的相变及其显微组织演变研究 I: 相变. *硬质合金*, 2011, 28(3): 137 - 142
- [13] 李晨希,何世海,刘政军,等. 金属材料及其成形性能. 北京: 化学工业出版社, 2007
- [14] 胡兵,潘应君,王嗜芳,等. 添加 Cr、V 元素对  $Mo_2FeB_2$  基金属陶瓷的组织及性能的影响. *金属热处理*, 2011, 36(6): 29 - 32