

引文格式: 孙俊生, 徐虎, 关常勇, 等. 稀土对激光熔覆 Mo_2FeB_2 金属陶瓷组织和硬度的影响[J]. 航空制造技术, 2022, 65(15): 36-40.

SUN Junsheng, XU Hu, GUAN Changyong, et al. Effect of rare earth content on microstructure and hardness of laser-calded Mo_2FeB_2 cermet[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022, 65(15): 36-40.

稀土对激光熔覆 Mo_2FeB_2 金属陶瓷组织和硬度的影响*

孙俊生¹, 徐 虎¹, 关常勇², 王德柱², 石 彬¹

(1. 山东大学, 济南 250061;

2. 山东索力得焊材股份有限公司, 泰安 271600)

[摘要] 真空烧结工艺制备 Mo_2FeB_2 金属陶瓷存在设备投资大、生产效率低、成本高和工程应用适应性差的弊端。对激光熔覆制备 Mo_2FeB_2 金属陶瓷进行研究, 采用扫描电镜(SEM)、硬度计等手段, 探讨稀土(Rare earth, RE)含量对熔覆金属组织和硬度的影响。结果表明, 相比不加稀土, 添加质量分数 2% RE 的熔覆层硬质相明显细化, 随着稀土添加量的进一步增加, 硬质相开始团聚并相互连接。添加稀土使更多的 Cr 元素置换了 Mo_2FeB_2 的 Fe 元素, 添加 2% RE 时置换较多, 添加 8% RE 时最多, 而添加 4% RE 时置换较少。添加 0、2%、4% 和 8% RE 的熔覆层硬质相面积分数分别为 30.84%、53.74%、71.25% 和 54.92%, 平均显微硬度分别为 627HV、923HV、1008HV 和 742HV。添加稀土的硬质相面积分数和熔覆层硬度明显提高。

关键词: 激光熔覆; 稀土; Mo_2FeB_2 金属陶瓷; 组织; 硬度

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2022.15.036



孙俊生

教授, 博士, 研究方向为焊接材料与增材制造。

三元硼化物 Mo_2FeB_2 金属陶瓷具有高熔点、高硬度、优异的高温稳定性和耐腐蚀性能, 广泛应用于汽车、能源、装备制造、模具制造等领域, 是目前三元硼化物金属陶瓷领域的研究热点^[1]。目前 Mo_2FeB_2 金属陶瓷采用真空烧结工艺制备^[2], 设备投资大、生产效率低、成本高、工程应用的适应性差。采用电弧、激光、等离子等热源, 通过冶金反应原位合成 Mo_2FeB_2 获得的耐磨涂层, 克服了真空烧结工艺的弊端, 许多学者对此进行了研究。

Jin 等^[3] 采用碳弧堆焊工艺制备了 Mo_2FeB_2 陶瓷增强铁基复合材料, 并研究了稀土对堆焊层 Mo_2FeB_2 组织性能的影响。Zhou 等^[4] 通过反应热喷涂法制备 Mo_2FeB_2 陶瓷涂层, 结果表明, Mo_2FeB_2 陶瓷涂层具有优

良的耐磨性及抗热裂性能, 熔覆层的显微硬度可达 1200HV。潘应君等^[5] 以 FeB、Mo、Fe 等粉末为主要原材料, 采用真空液相烧结技术制备了 Mo_2FeB_2 金属陶瓷/钢覆层材料, 所制备的涂层组织致密, 显微硬度可达 1600HV_{0.5}。李文虎^[6] 采用真空液相烧结法在 Q345 钢基体表面制备双面 Mo_2FeB_2 金属陶瓷覆层, 并对熔覆层材料的弯曲强度与硬度进行了测试分析, 结果表明, Mo_2FeB_2 金属陶瓷覆层的洛氏硬度平均值达到 HRA 86.8, 为 Q235 钢基体的 1.94 倍, 弯曲强度为 1168.21 MPa。Wang 等^[7] 通过碳弧堆焊和氩弧堆焊在 Q235 母材上得到 Mo_2FeB_2 合金覆层, 并研究了不同 Mo/B 比对 Mo_2FeB_2 熔覆层组织性能的影响规律, 得出 Mo/B 原子

* 基金项目: 泰安市科技创新重大专项(2021ZDZX020), 山东省重大创新工程(2019JZZY020208)。

比为0.34的熔覆金属磨损重最少。顾建等^[8]在42CrMo钢表面激光熔覆镍基复合合金粉末,获得了成形良好的熔覆层,原位合成的 Mo_2FeB_2 是熔覆层的耐磨相之一,熔覆层的耐磨性达到基体的3倍以上。

由于激光熔覆的熔池温度高,原位合成的 Mo_2FeB_2 金属陶瓷在液态熔池金属中容易长大,使得 Mo_2FeB_2 粗大,难以承受冲击载荷,耐磨性能差。有效调控激光熔覆 Mo_2FeB_2 的尺寸、形状和分布,成为激光熔覆制备 Mo_2FeB_2 金属陶瓷的关键。稀土在降低堆焊金属夹杂物含量、球化夹杂物、细化晶粒、提高基体的硬度和耐磨性方面起着重要作用^[9]。本文选用稀土Mg-Si合金,研究了其加入量对激光熔覆层组织和硬度的影响。

1 试验材料和方法

采用感应熔炼气雾化法(EIGA)制备激光熔覆用 Mo_2FeB_2 金属陶瓷粉末。粉末的粒度为45~138 μm ,主要成分为47% Mo、6% B、10% Cr(质量分数),余量为Fe,稀土Mg-Si加入量为0.2%、4%和8%(质量分数)。试板为Q235,尺寸为80 mm \times 10 mm \times 200 mm。选用FL-DLight3-6000型Nd:YAG激光器,输出最大功率6000 W,激光波长为1064 nm,光斑尺寸为24 mm \times 2 mm。激光熔覆的工艺参数见表1,送粉方式为预置粉末法。

在激光熔覆试件上用线切割切取尺寸为10 mm \times 10 mm \times 10 mm的金相试样,并对金相试样进行砂纸打磨、抛光,采用混合酸溶液(体积分数为HF 20%、HCL 30%、HNO₃ 50%)腐蚀12~14 s。

采用JSM-6600V扫描电子显微镜及其附带的能谱(EDS)进行微观组织和相成分分析,采用DHV-1000显微维氏硬度计测量显微硬度,载荷为500 g,加载时间为10 s。利用Rigaku-D/MAX-RC型X射线衍射

仪对熔覆金属进行物相分析。

2 试验结果及讨论

2.1 稀土添加量对熔覆层微观组织的影响

图1为加入4%稀土的熔覆层XRD物相分析结果,可见熔覆金属

的物相主要为 Mo_2FeB_2 、 M_3B_2 (M为Mo、Fe、Cr等)、Fe-Cr,另外还有CrB和MoB二元硼化物。XRD分析结果表明,通过熔池的冶金反应,原位合成了耐磨硬质相 Mo_2FeB_2 。图2为不同稀土RE添加量的熔覆层微观组织。可见熔覆层主要由硬

表1 激光熔覆工艺参数

Table 1 Process parameters of laser cladding

激光功率/W	熔覆速度/(mm \cdot min ⁻¹)	光斑大小/mm	搭接量/mm	预置粉末厚度/mm
4000	400	16 \times 2	6	3

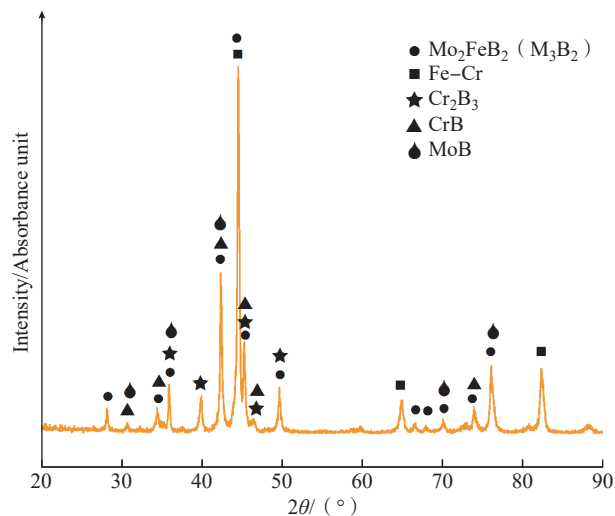


图1 加入4% RE 稀土的熔覆层 XRD 分析

Fig.1 XRD analysis of rare earth claddings with 4% RE added

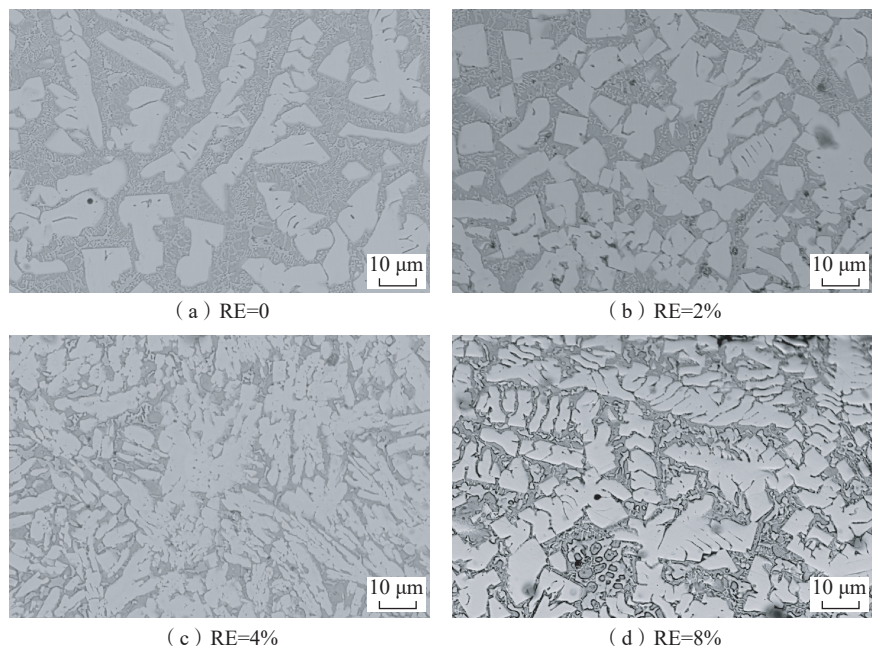


图2 不同稀土含量的熔覆层显微组织(SEM)

Fig.2 Microstructure of claddings with different rare earth contents (SEM)

质相、共晶组织和基体组成,图2中灰白色的为硬质相 Mo_2FeB_2 ^[9]。不添加稀土熔覆层的硬质相呈长条状和短轴状,添加稀土后转变为块状,且生成量明显增加。添加2% RE时,熔覆层的硬质相比不加稀土的明显细化;加入4% RE和8% RE时,硬质相团聚并相互连接,这是因为熔池中 Mo_2FeB_2 的形核率随着稀土加入量的增加而提高^[10]。根据溶解扩散机制^[11],熔池液态金属中的 Mo 和 B 通过扩散积聚于 Mo_2FeB_2 表面,达到生成 Mo_2FeB_2 的浓度后就逐渐长大并相互连接。添加4% RE时,硬质相开始连接生长,但比较细小,且分布较均匀;添加8% RE时,硬质相大部分聚集在一起,变得较为粗大且分布不均匀,细化效果与添加4% RE的相比明显降低。

靳军^[9]用电子探针(EPMA)的分析结果表明,稀土 Mg-Si 合金中的稀土元素 Y 主要分布于 Mo_2FeB_2 硬质相的内部和表面。基于该结果,对稀土细化硬质相的作用机理解释如下:熔池中通过液相直接析出 $\text{L} \rightarrow \text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 和发生反应 $2\text{MoB} + \text{Fe} \rightarrow \text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 两种方式形成 Mo_2FeB_2 晶核,熔池液态金属的稀土 Y 元素迅速扩散到该晶核表面,在固-液界面形成表面活化膜,阻碍了液态金属中 Mo、Fe、B 原子向 Mo_2FeB_2 晶核扩散,从而限制了 Mo_2FeB_2 晶粒的生长。此外,稀土 Y 作为表面活性元素可降低固-液界面张力(σ_{LS}),进而降低比表面能,使得 Mo、B、Fe 原子容易富集在含 Y 的 Mo_2FeB_2 晶核表面,从液相中析出的 Mo_2FeB_2 晶核也容易富集在此处。当 Mo_2FeB_2 晶核表面的成分起伏,能量起伏和结构条件等要求满足时,MoB 与 Fe 反应生成 Mo_2FeB_2 ,新生长的 Mo_2FeB_2 表面再次富集含 Y 的活化膜而限制 Mo_2FeB_2 的生长。 Mo_2FeB_2 硬质相重复上述生长过程,直到液态金属冷却至共晶温度后,所有剩余的液相都

转化为 Mo_2FeB_2 、MoB、CrB 和 FeCr 基体。当稀土添加过量时,稀土元素易于在熔池中偏聚,降低了其向 Mo_2FeB_2 晶核表面扩散的趋势,使得抑制晶粒长大的效果减弱^[12]。

2.2 稀土添加量对熔覆层成分的影响

硬质相和共晶组织的 EDS 点分析结果如表2所示,硬质相的合金元素主要为 Mo、Fe、B 和 Cr,共晶组织除了以上4种元素外,还含有 Si。表3为由表2计算得到的 Mo 和 Fe 原子个数比。由表3可见,Mo/Fe 比值均大于2,加入稀土元素后,硬质相 Mo/Fe 原子比值均有所增加。Mo/Fe 比值大于2时,比值越大表明 Mo_2FeB_2 中更多的 Fe 原子被 Cr 置换,变为 $\text{Mo}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{B}_2$,引起较大的晶格畸变。随着稀土加入量的增加,硬质相的 Mo/Fe 比值均有所增大,添加8% RE 时增加最大,2% RE 次之,而4% RE 最小。共晶组织中的 Mo/Fe 值变化趋势与硬质相的相同。这说明添加稀土能使更多的 Cr 元素置换 Mo_2FeB_2 的 Fe 元素,添加2% RE 时置换较多,添加8% RE 时最多,而添加4% RE 时置换较少。

2.3 稀土添加量对熔覆层硬质相面积分数的影响

利用不同稀土添加量熔覆层 SEM 照片,采用 Imagepro plus 软件

计算硬质相所占面积分数,经统计分析得到熔覆层硬质相面积分数的平均值。图3(a)是经过二值化处理和阈值分析得到的熔覆层硬质相分布的示例(其中黄色代表的是硬质相,灰色代表的是基体)。图3(b)是不同稀土添加量熔覆层硬质相面积分数的统计结果。可见,当稀土加入量为0、2%、4%和8%时,熔覆层硬质相面积分数分别为30.84%、53.74%、71.25%和54.92%,标准差分别为4.02%、3.25%、2.87%和3.93%。与不添加稀土的相比,加入稀土后,硬质相面积分数明显提高。添加4% RE 时,硬质相面积分数可达71.25%,比不加稀土显著提高;标准差最小,这说明添加4% RE 生成硬质相的数量比较稳定、分布均匀,即熔覆层的硬度等性能指标波动小。添加8% RE 时,熔池中的稀土元素因为过量而聚集,削弱了稀土的作用,使 Mo_2FeB_2 的形核率降低, Mo_2FeB_2 长大所需的 Mo、B 元素需要扩散较远的距离,考虑到激光熔覆熔池的冷却速度较快,该扩散不充分,从而减少了 Mo_2FeB_2 的生成量,导致硬质相面积分数降低。添加4% RE,熔池中的稀土不聚集, Mo_2FeB_2 的形核率较高, Mo、B 元素的扩散距离较小,有利于 Mo_2FeB_2 的生成,硬质相面积分数较高。

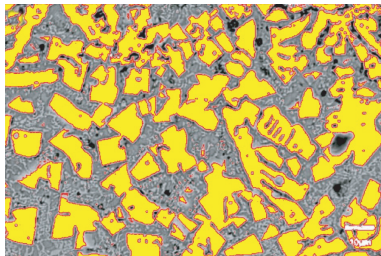
表2 不同稀土加入量的熔覆层中合金元素(质量分数)

Table 2 Mass fraction of alloying elements in claddings with different rare earth additions %

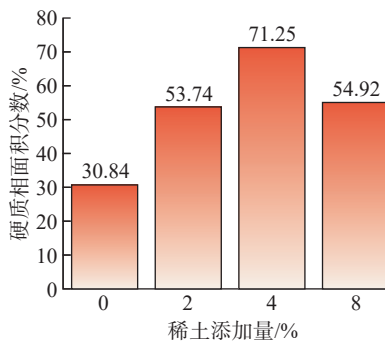
试样号	测试部位	Mo	Fe	B	Si	Cr
11 (0 RE)	硬质相	53.87	14.66	25.26	—	6.21
	共晶组织	22.40	46.89	25.65	—	5.06
22 (2% RE)	硬质相	49.30	12.14	28.38	—	7.28
	共晶组织	32.20	56.16	—	1.14	10.49
23 (4% RE)	硬质相	51.09	13.61	30.07	0.04	5.19
	共晶组织	18.45	41.92	27.65	1.08	11.23
24 (8% RE)	硬质相	59.34	12.32	21.70	—	6.64
	共晶组织	33.27	38.63	—	1.00	27.10

表3 不同稀土加入量熔覆层的 Mo/Fe 比值
Table 3 Mo/Fe ratio of claddings with different rare earth addition amount

稀土添加量 /%	硬质相	共晶组织
0	2.14	0.28
2	2.37	0.33
4	2.19	0.26
8	2.81	0.50



(a) 硬质相



(b) 硬质相面积分数统计结果

图3 不同稀土加入量熔覆层硬质相面积分数的统计结果

Fig.3 Statistical results of hard phase area fraction of claddings with different rare earth addition amount

2.4 稀土添加量对熔覆层显微硬度的影响

图4为不同稀土添加量的熔覆层平均显微硬度。稀土添加量为0、2%、4%和8%时,熔覆层的平均显微硬度分别为627HV、923HV、1008HV和742HV,稀土添加量为4%时硬度最高。与不添加稀土相比,添加一定量稀土后,熔覆层的硬度明显提高。因为加入稀土后,降低了硬质相 Mo_2FeB_2 的临界形核半径,提高了形核率,使得 Mo_2FeB_2 生成量增加,并使组织均匀细化,提高了熔覆层硬度。当稀土添加量达到

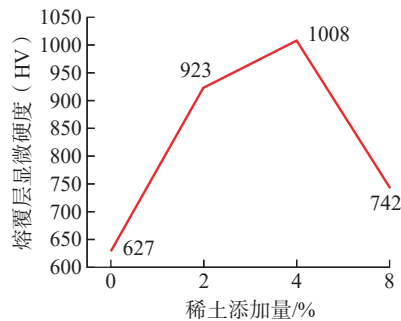


图4 不同稀土添加量的熔覆层平均显微硬度(HV)

Fig.4 Average microhardness (HV) of claddings with different rare earth additions

4%时,熔覆层的硬质相面积分数达到了71.25%,因此熔覆层平均硬度最高。但是,只有加入适量稀土时才能提高硬度,当加入的稀土过量时,熔覆层的硬度反而会降低。添加8% RE的硬度比添加4% RE的降低了266HV,只有742HV,仅比不添加稀土时高115HV,这是因为添加8% RE,硬质相面积分数下降,因此熔覆层的平均硬度也随之下降。

3 结论

(1) 稀土的加入量影响激光熔覆 Mo_2FeB_2 金属陶瓷组织。不添加稀土熔覆层的硬质相呈长条状和短轴状,添加稀土后转变为块状,且生成量明显增加。与不添加稀土相比,添加2% RE的熔覆层硬质相明显细化,随着稀土添加量的进一步增加,硬质相开始团聚并相互连接。

(2) 添加0~8% RE的熔覆层硬质相,其Mo/Fe比值均大于2, Mo_2FeB_2 中更多的Fe原子被Cr置换。加入稀土元素后,硬质相Mo/Fe原子比均有所增加,添加稀土能使更多的Cr元素置换 Mo_2FeB_2 的Fe元素,添加2% RE时置换较多,添加8% RE时最多,而添加4% RE时置换较少。

(3) 添加0、2%、4%和8% RE的熔覆层硬质相面积分数分别为30.84%、53.74%、71.25%和54.92%。

与不添加稀土的相比,加入稀土后,硬质相面积分数明显提高。添加4% RE时,硬质相面积分数可达71.25%,比不加稀土时显著提高,且硬质相生成量稳定,分布均匀。

(4) 添加0、2%、4%和8% RE的熔覆层的平均显微硬度分别为627HV、923HV、1008HV和742HV,添加4% RE时硬度最高。与不添加稀土的相比,添加一定量稀土的硬度明显提高。

参考文献

- [1] 李延凤,余海洲,刘文俊,等. CeO_2 对 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷组织和性能的影响[J]. 硬质合金, 2022, 39(1): 21-27.
LI Yanfeng, YU Haizhou, LIU Wenjun, et al. Effect of CeO_2 on structure and properties of Mo_2FeB_2 -based cermets[J]. Cemented Carbides, 2022, 39(1): 21-27.
- [2] 魏祥,彭广威,鱼宏斌,等. 硼含量对 $\text{Fe}_2\text{B-Mo}_2\text{FeB}_2$ 基金属陶瓷微观组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(10): 58-64.
WEI Xiang, PENG Guangwei, YU Hongbin, et al. Effect of boron content on microstructure and mechanical properties of $\text{Fe}_2\text{B-Mo}_2\text{FeB}_2$ -based cermets[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(10): 58-64.
- [3] JIN J, SUN J S, WANG W M, et al. Effect of rare earth on microstructure and wear resistance of in-situ-synthesized Mo_2FeB_2 ceramics-reinforced Fe-based cladding[J]. Materials, 2020, 13(16): 3633.
- [4] ZHOU X P, HU X B, XU Y S. 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, 97-101: 1321-1327.
- [5] 潘应君,徐金龙,周青春. Mo_2FeB_2 金属陶瓷-钢覆层材料的制备及性能研究[J]. 热加工工艺, 2007, 36(2): 1-3, 6.
PAN Yingjun, XU Jinlong, ZHOU Qingchun. Study on preparation and properties of Mo_2FeB_2 cermets-steel clad material[J]. Hot Working Technology, 2007, 36(2): 1-3, 6.
- [6] 李文虎. Mo_2FeB_2 金属陶瓷覆层材料组织与性能的研究[J]. 陶瓷, 2008(8): 18-20.
LI Wenhui. Study on structure and properties of Mo_2FeB_2 cermet cladding material[J]. Ceramics, 2008(8): 18-20.

[7] WANG H Q, SUN J S, LI C N, et al. Microstructure and mechanical properties of molybdenum-iron-boron-chromium cladding using argon arc welding[J]. Materials Science and Technology, 2016, 32(16): 1694-1701.

[8] 顾建, 李冬青, 王开明. 42CrMo 钢表面激光熔覆镍基复合熔覆层组织和性能的研究 [J]. 热加工工艺, 2019, 48(24): 111-114.

GU Jian, LI Dongqing, WANG Kaiming. Study on microstructure and properties of laser coated Ni-based composite coating on 42CrMo steel[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(24): 111-114.

[9] 靳军. Mo₂FeB₂ 三元硼化物堆焊金属组织与性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2020.

JIN Jun. Study on the microstructure and properties of Mo₂FeB₂ ternary boride surfacing metal[D]. Jinan: Shandong University, 2020.

[10] 冯巧, 王存山, 韩立影, 等. 38CrMoAl 钢表面激光合金化 WC/Co-Y₂O₃ 涂层的组织和性能 [J]. 中国激光, 2015, 42(8): 92-98.

FENG Qiao, WANG Cunshan, HAN Liying, et al. Microstructure and properties of WC/Co-Y₂O₃ coating fabricated by laser alloying on 38CrMoAl steel substrate[J].

Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(8): 92-98.

[11] LÜ W J, ZHANG D, ZHANG X N, et al. Growth mechanism of reinforcements in in-situ synthesized (TiB+TiC)/Ti composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2001, 11(1): 67-71.

[12] 张雪辉, 周亮亮, 李晓闲, 等. Y₂O₃ 对 W-4.9Ni-2.1Fe 合金摩擦磨损行为的影响 [J]. 材料工程, 2017, 45(11): 115-121.

ZHANG Xuehui, ZHOU Liangliang, LI Xiaoxian, et al. Effect of Y₂O₃ on friction and wear behavior of W-4.9Ni-2.1Fe alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(11): 115-121.

Effect of Rare Earth Content on Microstructure and Hardness of Laser-Caldded Mo₂FeB₂ Cermet

SUN Junsheng¹, XU Hu¹, GUAN Changyong², WANG Dezhu², SHI Bin¹

(1. Shandong University, Jinan 250061, China;

2. Shandong Solide Welding Materials Co., Ltd., Taian 271600, China)

[ABSTRACT] The preparation of Mo₂FeB₂ cermet by vacuum sintering technology causes a large initial investment for equipment, low production efficiency, high cost and poor adaptability for engineering applications. In order to overcome these disadvantages, the Mo₂FeB₂ cermet can be prepared by laser cladding. In this paper, the effects of RE (Rare earth) mass fraction on the microstructure and properties of cladding metal were studied by means of scanning electron microscope (SEM) and hardness tester. It was found that the hard phase of the claddings with 2% RE addition was obviously refined compared with that without the addition of rare earth. With the further increase of rare earth addition, the hard phases began to agglomerate and connect with each other. Adding rare earth can make more Cr element replace Fe element in Mo₂FeB₂. The replacement is more at addition of 2% RE, is the most at the addition of 8% RE, and is less at the addition of 4% RE. As for the claddings with 0, 2%, 4% and 8% RE added, the area fractions of the hard phase were 30.84%, 53.74%, 71.25% and 54.92%, respectively, and the average microhardness were 627HV, 923HV, 1008HV and 742HV. These results suggest that the area fraction of the hard phase and the hardness of the claddings are significantly improved with the addition of RE.

Keywords: Laser cladding; Rare earth (RE); Mo₂FeB₂ cermet; Microstructure; Hardness

(责编 逸飞)