

## 摘 要

通过反应硼化烧结法在 1193℃及 1197℃下真空烧结,利用 FeB、Mo、M2 高速钢粉末、Cr、Ni 成功制备出耐磨性优良的粉末高速钢与三元硼化物陶瓷的复合材料,其中三元硼化物陶瓷颗粒是在烧结过程中产生的。借助光学显微镜、X 射线衍射仪、电子探针及硬度计等手段对这种新型复合材料的组织结构、物相及分布、硬度、耐磨性能等特征进行了分析研究。

分析表明:Mo 粉与硼化物的混合粉末与铁基体在高温下原位反应生成了三元硼化物。同时,原来脆性的 FeB 在反应中被完全消耗掉。在烧结过程中,硼与金属粉末原位反应形成的三元硼化物通过液相烧结在金属与硼化物之间形成共晶熔融体而获得较高的致密度。三元硼化物颗粒产生于基体颗粒的缝隙之间,该复合材料的主要相为三元硼化物陶瓷相  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 、粘结相为  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{M}_6\text{C}$  型碳化物。烧结温度将随着 TBBC 含量的增加而有所增加。陶瓷硬质颗粒细小均匀,克服了传统强化方法中硬质颗粒与基体间缺少化学反应或互扩散、粒子与基体结合差的弊病。摩擦磨损试验表明此种复合材料具有良好的耐磨性,高温阶段尤其优越,而且该材料的耐磨性能随着陶瓷颗粒含量的增加而逐步提高。添加了 15% TB 粉的抗磨损能力较未强化粉末高速钢提高了约 2 倍。研究了 Cr、Ni 等元素以及成型剂的掺加工艺对烧结质量的影响,结果表明,添加了 Cr、Ni 的复合材料的烧结质量较好。烧结制品经过适当热处理后,硬度增长,材料更加均匀。

关键词:粉末高速钢,陶瓷颗粒,三元硼化物,反应烧结,强化

## ABSTRACT

Ternary boride (TB) reinforced powder metallurgy high-speed steel (PM HSS) matrix cermets was developed successfully by reaction vacuum sintering at the temperature of 1193°C and 1197°C using FeB, Mo, Cr, Ni and M2 HSS powder, of which TB particulate was formed during sintering process. The characteristics of the cermets, including microstructure, phase constituents and distribution, hardness, wear resistance, were analyzed by optical and electronic microscope, electro probe, X-ray diffraction and hardness-tester.

Analysis indicated that TB was formed by in-situ reaction of Mo-FeB mixture on M2 PM HSS matrix with FeB removal at high temperature. The high sound TB obtained was attributed to the melt-boride eutectic melt during liquid sintering. The phase constituents were composed of TB  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ , bonding phase  $\alpha$ -Fe  $\text{M}_6\text{C}$  carbide. The sintering temperature increased together with the increase of TB. The multiphase formation was favorable to restraining the crystal abnormal growth with fine uniformly distributed ceramic particulate so as to overcome the difficulties in the failure of particulate bonding with matrix due to lack of chemical reaction or diffusion between particulate and matrix. The cermets exhibited excellent wear resistance especially at high temperature, which increased with ceramic particulate increase. The wear resistance of the new type of composite was as high as twice of M2 PM HSS. Effects of Cr, Ni elements and surfactant addition on sintered quality were investigated. Results indicated that the additives were beneficial to excellently sintered quality with fine grain. The hardness increase and more uniformly distributed structure for the sintered product were presented.

**Key words:** PM high-speed steel, ceramic particulate, ternary boride, reaction sintering, reinforcement

## 第1章 绪论

### 1.1 粉末冶金高速钢及其制造工艺

粉末冶金高速钢是瑞典 60 年代研制成功的, 70 年代初有了商品生产, 十几年来, 对这种高速钢的试验研究较多, 但生产和使用较少。据不完全统计, 粉末冶金高速钢产品在高速钢总产量中少于 5%。粉末高速钢已建立了自己的系列和牌号, 属于高性能高速钢。生产方法以瑞典的 ASP 工艺, 美国的 CPM 工艺为代表。还有 Fuldens 高温烧结工艺<sup>[1]</sup>。

#### 1.1.1 粉末冶金高速钢的特点

在属于高合金钢的高速钢的相图中, 固相线与液相线之间的温度区间宽, 铸造时易出现合金元素和碳化物偏析。加之铸锭中心冷却慢, 易产生宏观的组织 and 成分的不均匀性。为了破坏莱氏体组织中的网状碳化物必须采用大变形量的热加工或电渣重熔, 这必然增加了能耗和制造成本。

粉末冶金高速钢采用预合金钢粉作原料。当用水或惰性气体雾化钢液时, 每个液滴就相当于一个极小的铸锭, 冷却凝固速度很快, 使偏析限制在相当于粉末粒度的尺度内, 一般不超过  $250\ \mu\text{m}$ <sup>[2]</sup>。因此, 用这种粉末制得的高速钢坯, 完全消除了宏观的成分和组织的不均匀性, 碳化物粒子大大减小<sup>[3]</sup>。而且, 粉末高速钢在淬火加热时, 合金元素和细小碳化物重新溶解十分容易, 使成分均匀性明显提高, 从而可缩短加热时间, 减小奥氏体晶粒长大的趋势。预合金粉末所具有的细而均匀的碳化物分布和较高的奥氏体合金含量, 均对粉末钢的最终性能产生良好的影响。粉末高速钢的优异性能表现在材料和加工性能均优于普通高速钢:

(1) 热塑性好, 加工性改善, 并减少缺陷, 提高成材率;

(2) 由于碳化物颗粒细, 如一次碳化物平均尺寸为  $2\ \mu\text{m}$ , 而且不存在宏观偏析, 而使热处理的加热时间缩短, 提高淬硬性和回火后的硬度;

(3) 热处理变形小, 仅为普通钢的 1/10;

(4) 被磨削性能明显改善, 为普通钢的 2~3 倍;

(5) 抗弯强度、冲击韧性和红硬性均提高;

(6) 切削性能和刀具寿命可提高 2~4 倍。

粉末冶金制造高速钢的另一重要特点是利用了雾化制粉快速凝固的工艺特点, 扩大了合金元素的选择性及合金元素的用量, 能够生产不同于普通高速钢的新钢种和新牌号, 例如提高 V、Co、C 的含量, 推出高钒、高钴和高碳的超硬粉末高速钢, 甚至还可以添加 WC、TiC 等难熔化合物, 故明显地提高了钢的红硬性和耐磨性<sup>[1]</sup>。

粉末高速钢常常由粉末直接成形为最终产品, 如铣刀、钻头、铰刀、齿轮滚刀等以及各种异型耐磨零件<sup>[5]</sup>。目前, 粉末高速钢的成本约比 IM 钢高 50%, 但性能往往提高得更多, 所以用途仍不断扩大。它主要用于切削工具, 特殊成型模具和耐磨零件上。

## 1.1.2 高速钢的致密化工艺

高速钢预合金粉末的致密化工艺有: CIP—HIP、粉末包套热挤压、粉末预成形坯锻造以及真空烧结。七十年代末, 还应用了控制喷射沉积、快速均向压制(ROC)、大气压成形(CAP)、注射成型和 STAMP 等新的致密成形工艺。下面主要介绍三种典型工艺<sup>[7]</sup>。

### 1.1.2.1 ASP 工艺

ASP 是 ASEA—Stora Process 的简称。其工艺路线是氩(或氮)气雾化制取预合金粉末—冷等静压成形—热等静压致密化。热等静压制粉末高速钢锭可达 1 吨重( $\varnothing 60\text{cm} \times 300\text{cm}$ )。雾化球形粉经干燥、过筛后, 装入圆筒包套内, 振动至尽可能紧密。加热抽真空后封口并焊接包套。在 400MPa 压力下冷等静压制; 最后在 1100—1150℃ 和 100MPa 热等静压制 1 小时至全致密。粉末钢锭可用普通锻造和轧制方法加工成所需尺寸。

ASP 高速钢的碳化物分布均匀, 无偏析, 且不论材料尺寸多大、合金元素含量多少, 钢的组织均是相同的, 不存在冶金缺陷, 因此, 韧性和屈服强度明显改善。碳化物尺寸小使钢的可磨削性和热处理后的尺寸稳定性均得到改善。

ASP 高速钢共有三个牌号: ASP23, ASP30 和 ASP60。后一种属于高碳、高钒牌号, 仅能用粉末冶金方法制造。其成分和应用范围见表 1-1。

表 1-1 SAP 高速钢的牌号、成分和应用

牌号	成分 (%)						应用范围
	C	Cr	Mo	W	V	Co	
ASP23	1.27	4.2	5.0	6.4	3.1	—	红硬性不作为主要要求的多数切削工具和冷加工用模具
ASP30	1.27	4.2	5.0	6.4	3.1	8.5	要求红硬性好的切削工具。适于加工多数不锈钢和高温合金；适于作高速切削工具和磨损严重的冷加工用模具
ASP60	2.30	4.0	7.0	6.5	6.5	10.5	要求红硬性和耐磨性极好的切削工具。特别适于高韧性材料—高硬的钛材和钢锻件的切削

ASP 高速钢的热处理工艺如图 1-1 所示。

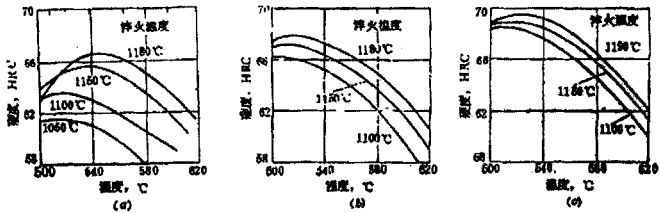


图 1-1 ASP 高速钢淬火-三次回火后的硬度随加热温度的变化  
(a) ASP23, 油淬 (b) ASP23, 油淬 (c) ASP23, 分级淬冷

### 1.1.2.2 CPM 工艺

美国 Colt 坩埚公司于 1967 年公布了被称为 Crucible Particle Metallurgy (CPM) 制造粉末高速钢的工艺。CPM 高速钢有两大类，一类属于普通高速钢的成分，另一类是专用粉末高速钢成分。

表 1-2 优质粉末高速钢的成分 (%)

牌号	C	Cr	W	Mo	V	Co
CPMRcx76/6v	2.2	4.0	10.0	5.3	6.5	8.5
ASP60	2.30	4.25	6.5	7.0	6.5	10.5

CPM 粉末高速钢的一切优良性能均归结为它的细而均匀的碳化物分布。图 1-2 是用定量金相法测定的碳化物尺寸分布。可见，CPM T15 钢的 MC 型碳化物的尺

寸分布宽度小于  $3\mu\text{m}$ ，并且多数低于平均尺寸  $1.4\mu\text{m}$ ；而普通 T15 钢的碳化物中有一半超过  $6.2\mu\text{m}$ ，最大为  $34\mu\text{m}$ ，特别是 MC 型的 VC 在大尺寸(达  $34\mu\text{m}$ )的碳化物中占多数<sup>[8]</sup>。

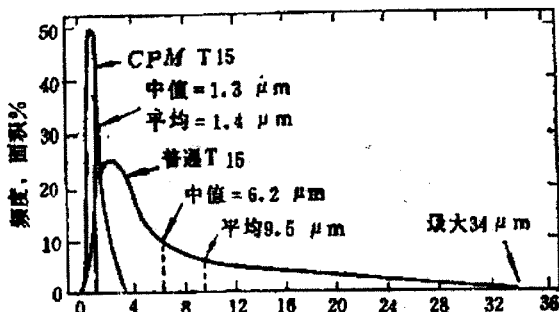


图 1-2 原始碳化物断面尺寸,  $\mu\text{m}$

### 1.1.2.3 Fuldens 工艺

直到 Fuldens 的高温烧结工艺问世，才使廉价地大量生产粉末高速钢的复杂刀具得以实现。Fuldens 粉末高速钢的工艺流程包括水雾化制取合金粉，CIP 或模压加真空烧结。水雾化预告金粉末具有不规则的颗粒形状，显微组织为马氏体，质硬而脆，不适于直接冷压成形。粉末要先经过高温软化退火，温度同普通工具钢相同。退火粉末颗粒表面平整，光亮，有碳化物析出，平均粒度大约为  $0.4\mu\text{m}$ 。退火粉末含氧量降低到 1000ppm 以下，压制性很好，不规则粒形又有助于提高压坯强度。压坯致密度一般可达到 80% (理论密度为  $8.11\text{克}/\text{cm}^3$ )。模压的形状精确，但模具费用较高。

Fuldens 粉末高速钢的牌号和成分如表 1-3 所示。

表 1-3 Fuldens 高速钢的名义成分 (%)

牌 号	烧结温度 $^{\circ}\text{C}$	C	Cr	W	Mo	V	Co
M2	1245	0.85	4.50	6.30	5.05	1.85	—
M3-2	1255	1.20	4.10	6.00	5.00	3.00	—
M4	1260	1.28	4.50	5.50	4.50	4.00	—
M35	1225	0.02	4.15	6.35	4.95	1.85	4.75
M42	1220	1.10	3.75	1.50	9.50	1.15	8.00
T15	1265	1.57	4.00	12.5	0.50	5.00	5.00

Fuldens 工艺的材料利用率为 85~95%，而普通高速钢的材料利用率仅 20~50%，因此，该工艺具有明显的经济效益。

高速钢粉末的烧结温度十分接近固相线，有的高于固相线 5.5~11℃，为的是生成液相，促进烧结。烧结过程中，除致密化之外，还发生游离碳的溶解、碳化物的溶解、成分均匀化以及颗粒长大、孔隙收缩和最后消失。下面着重分析合金元素对烧结过程的作用。

(1) 碳 增加碳含量使合金固相线温度降低，故应相应地降低烧结温度。尽管碳溶解速度快，高于 980℃扩散和均匀化十分迅速，但当混合物中剩碳量超过 0.15~0.2%时，会引起碳分布不均匀和烧结密度不均匀。

(2) 氧 氧会造成合金烧结时脱碳。真空烧结时，脱碳反应使氧含量降低到 200ppm 以下。

(3) 形成碳化物元素 随着钢中 W、Mo、V 的含量提高，碳含量也必须增加，其中尤以 V 最明显。因为 VC 最稳定，在烧结温度下不溶于基体，故 VC 能有效地阻止烧结的颗粒的长大。因此，在提高 V 含量并相应有与之相平衡的碳含量存在时，对烧结是有利的。含 3%或更高 V 的高速钢(M3/2 和 T15)，能烧结至全致密，而且保持细晶粒组织。Cr 由于其碳化物不如 W、Mo、V 的碳化物稳定，对烧结过程影响不大。Cr 的碳比物仅在退火钢中形成。

真空烧结的典型工艺制度如图 1-4 所示，它包括一次低温保温和一至多次高温保温。

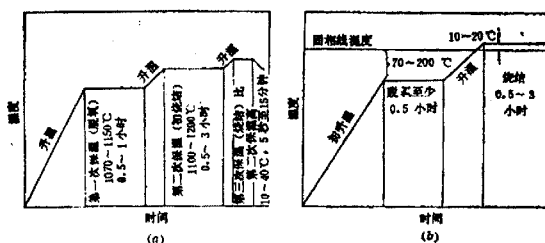


图 1-3 全致密烧结高速钢的烧结制度

(a) 英国专利 (b) 美国专利

第一次保温(脱氧)前的升温速度不甚重要。为缩短烧结时间，可提高初升温速

度。对于间歇作业的真空炉,可充人情性气体或氢气(压力可达到 46kPa),这也有助于加热均匀。

脱氧是靠碳与氧生成 CO 被抽走而完成的。氧、氮和其它吸附气体必须在烧结坯内形成闭孔之前排净,否则会使产品鼓泡。脱氧保温阶段也有使物料受热均匀的目的,要求炉内温度变化不超过 $\pm 9^{\circ}\text{C}$ <sup>[10]</sup>。

第二次升温至烧结温度要求缓慢,应严格控制在  $0.5\sim 5.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

烧结保温阶段包括等温烧结和极缓慢的升温过程( $3\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )。

烧结后冷却通常是愈快愈好。为此,向真空炉内充人情性气体或采用强制对流冷却,以减少炉子工作时间。气体强制冷却后的高速钢的硬度值一般为  $50\sim 60\text{HRC}$ ,低于热处理后的硬度( $55\sim 65\text{HRC}$ )。因为前者有过剩的残留奥氏体保留下来。

通过金相组织检查来鉴别高速钢的烧结质量。烧结态的显微组织应比奥氏体化的组织更均匀,碳化物更细,不出现晶界上的网状碳化物,而且没有孔隙或仅有极小的孔隙存在。将烧结态高速钢进行退火并加热到奥氏体温度淬火,很容易获得更细的显微组织。烧结质量差的高速钢的明显标志是晶界上出现大的块状碳化物,如果烧结温度过高,还会产生局部熔化现象,冷却后生成共晶体<sup>[11]</sup>。

## 1.1.2 粉末高速钢的热处理特性

粉末高速钢的热处理同普通高速钢无太大的差别,在成分相同时,淬硬性也大致一样。

由于粉末高速钢的碳化物细、分布均匀,淬火前加热所得奥氏体的晶粒也细小和均匀得多,所以加热时间可相应缩短,淬透性好,同时热处理后的变形也小。

粉末高速钢的热处理工艺制度的制定,仍以钢的化学成分作为主要依据。为消除加工后的应力和软化组织便于进一步的加工,必须进行退火。标准的 W18Cr4V 粉末高速钢退火是加热至  $850^{\circ}\text{C}$  保温  $1\sim 2$  小时后随炉降至  $750^{\circ}\text{C}$  再保温 3 小时,再随炉冷至  $500^{\circ}\text{C}$  出炉<sup>[12]</sup>。

粉末高速钢同普通钢回火的二次硬化峰值均在  $540^{\circ}\text{C}$  附近,而含氮粉末高速钢则在  $550^{\circ}\text{C}$  附近,且回火硬度超过  $\text{HRC}66$ <sup>[13]</sup>。

回火温度取决于对性能的要求,在  $540\sim 550^{\circ}\text{C}$  范围内。M2、M35 和 T15 粉末高速钢热处理后的性能如表 1-4 所示。



表 1-4 热处理后的性能

性 能	牌 号		
	M2	M35	T 15
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	8.05~8.20	8.05~8.20	8.15~8.30
$\sigma_b$ (MPa) <sup>①</sup>	750~800	770~820	770~830
$\delta$ (%)	12~14	6~9	3~6
$\sigma_s$ (MPa) <sup>②</sup>	750~2000	770~2000	770~2000
硬度 (HRC)	62~65	63~66	64~67

① 完全退火；② 取决于热处理制度。

## 1.2 粉末高速钢的强化方法概述

粉末高速钢克服了冶金方法生产时产生的粗大的莱氏体共晶碳化物偏析组织，具有较高的强度、硬度和红硬性，并兼有适宜的塑性和韧性，广泛用于切削工具材料。但是，高速钢成分和组织结构决定了其耐磨性是有限的，难以用于要求抗磨性较高的模具材料。为了扩大粉末高速钢的应用领域，提高制品的使用寿命，许多生产厂家或科研单位在粉末高速钢中添加了陶瓷颗粒以增强基体的耐磨性。

### 1.2.1 传统的粉末高速钢强化方法

添加碳化物、氧化物、氮化物等硬陶瓷颗粒来提高钢的耐磨性，已广泛地用于制备硬质合金，如 Fe—TC、钢结 NbC、WC、MoC、VC 等<sup>[14]</sup>。同样，硬陶瓷颗粒也容易加入高速钢中，用粉末冶金工艺制备金属基复合材料，这种材料的成分和结构是传统的工艺方法无法达到的。添加碳化物于高速钢粉中的工作已有大量的科技工作者进行了研究，主要成果可归为三大类：热力学不稳定的碳化物，如 SiC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>，在烧结时易溶解在钢基体中，即并不保留离散硬颗粒。中间碳化物，包括高速钢合金元素的碳化物，如 WC、Mo<sub>2</sub>C、NbC、VC，它们会与钢的基体反应生成类似于高速钢初始碳化物的新碳化物相，如 M<sub>6</sub>C 型的 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C、Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>C 和富 V、Nb 的 MC 型碳化物。热力学稳定的碳化物，如 TiC，它会或多或少地保留其原始状态，且有利于在钢基体中和钢与 TiC 界面处形成 MC 型碳化物，在某些钢中 MC 型碳化物完全取代了 M<sub>6</sub>C 型碳化物<sup>[15]</sup>。

TiC 添加剂在烧结高速钢中被保留并与钢基体化学反应良好联结，故明显地

提高烧结高速钢的耐磨性。但 TiC 加入将降低钢的烧结性能,使致密烧结温度有所提高,故 T15、M2、T42、M3/2 的 TiC 加入量应严格控制在 10%vol 以内。若降低 TiC 加入至 6%vol,由于烧结中基体吸收碳,可改善 T15 合金的烧结性能。大多数作者报导,添加 TiC 使高速钢的抗弯强度下降,硬度略有提高。加入少量 TiC 粒子时硬度增加不大,而抗弯强度却有所降低,这是因为脆性 TiC 粒子作为疲劳源,受力容易开裂所致。但偶然加 TiC 后强度也会有所提高,这就与孔隙一样。加 VC、NbC 使高速钢的硬度、耐磨性、切削性均得以改善,但粉末混匀难度增大。细小的 NbC 或 VC 粒子会聚集成团束,必须用球磨、制粒之类工艺来破坏。虽然 NbC、VC 加入也使强度下降,但明显低于 TiC 加入的影响。NbC 在回火时使高速钢基体二次硬化,故热处理后硬度增加明显。球磨工序使组织细化,这也使材料的硬度和抗弯强度增高。

约 5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子也成功地加入高速钢基体中,加相当低的磨粒粉末则效果更好。烧结热处理后,该复合材料耐磨性能提高,抗弯强度与真空烧结高速钢相当(2GPa)。最近研究发现,当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量提高时,材料耐磨性能提高,但抗弯强度降低。这可能是陶瓷粒子作为裂纹源、或是粒子和基体脱粘、或是陶瓷粒子内部裂纹引起的。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与钢基体间缺少化学反应或互扩散,粒子与基体结合差,这被认为是这类复合材料强度值偏低的主要原因,特别是较粗 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒与高速钢粉简单混合时<sup>[17]</sup>。如 M2 高速钢加 0~10%vol 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,再加 Cu、P 烧结,其抗弯强度从 1.45GPa 降至 0.9GPa。类似的结果在 M3/2 高速钢中也得到证实。烧结前,用化学气相沉积工艺在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷原粒表面涂复 TiN,可使高速钢基复合材料的抗弯强度和硬度明显地改善。这表明,涂有 TiN 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子与基体发生了良好的结合,一种富 V 的 MC 型碳化物(或碳氮化物)界面层在涂层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与基体的界面处形成。随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加,材料耐磨性也逐渐提高,用涂 TiN 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末效果更佳<sup>[18]</sup>。

添加 TiN 粒子对烧结高速钢的影响也已经被研究。添加 TiN 会提高烧结温度、降低抗弯强度。大量试验表明,TiN 通常可使烧结热处理高速钢的硬度从 HRC69 提高到 HRC73<sup>[19]</sup>。热处理后,加 2%和 4%的 TiN 的工具的切削性能和寿命将分别提高 8%和 35%。有限的试验结果也证明,添加陶瓷颗粒对断裂韧性没有影响。事实上少量的陶瓷颗粒,并不会通过基体与粒子的反应来改变高速钢的成分和基体硬度。

## 1.2.2 利用制备金属陶瓷的方法强化粉末高速钢

金属陶瓷，是一种由金属或合金同一种或几种陶瓷相所组成的非均质的复合材料，其中后者约占 15%~85%(体积)，同时在制备的温度下，金属和陶瓷相之间的溶解度相当小<sup>[20]</sup>。它既保持有陶瓷的高强度、高硬度、耐磨损、耐高温、抗氧化和化学稳定性等特性，又有较好的金属韧性和可塑性，是一类非常重要的工具材料和结构材料。其用途极其广泛，几乎涉及到国民经济的各个部门和现代技术的各个领域，对工业的发展和生产率的提高起着重要的推动作用，对金属陶瓷的研究已成为材料研究领域中的一个非常重要的研究课题。

金属陶瓷(Cermets)是由陶瓷(Ceramics)中的词头 Cer 与金属(Metal)中的词头 Met 结合起来构成。由于“金属陶瓷”和“硬质合金”两个学科术语没有明确的分界，所以具体材料也很难划分界线。从材料的组元看，“硬质合金”应该归入“金属陶瓷”。

研究金属陶瓷的目的是要制取具有良好综合性能的材料，而这些性能是仅用金属或仅用陶瓷所不能得到的。WC—Co 基金属陶瓷作为研究最早的金属陶瓷，由于具有很高的硬度(HRA80~92)，极高的抗压强度(600kg/mm<sup>2</sup>)，已经应用于许多领域<sup>[21]</sup>。但是由于 W 和 Co 资源的短缺，促使了无钨金属陶瓷的研制与开发，迄今已历经三代。第一代是二战期间，德国以 Ni 粘结 TiC 生产金属陶瓷；第二代是 60 年代美国福特汽车公司发明的，它添加 Mo 到 Ni 粘结相中改善 TiC 和其它碳化物的润湿性，从而提高材料的韧性；第三代金属陶瓷则将氮化物引入合金的硬质相，改单一相为复合相，又通过添加 Co 和其它元素改善了粘结相。近十年来，金属陶瓷研制的一个新方向是硼化物基金属陶瓷。硼化物陶瓷由于具有很高的硬度、熔点和优良的导电性、耐腐蚀性，从而使硼化物基金属陶瓷成为最有发展前途的金属陶瓷<sup>[22]</sup>。

为了使金属陶瓷同时具有金属和陶瓷的优良特性，首先必须有一个理想的组织结构，要达到理想的组织结构，就得注意以下几个主要原则：(1)金属对陶瓷相的润湿性要好。金属与陶瓷颗粒间的润湿能力是衡量金属陶瓷组织结构与性能优劣的主要条件之一，润湿力愈强，则金属形成连续相的可能性愈大，金属陶瓷的性能愈好。(2)金属相与陶瓷相应无剧烈的化学反应。金属陶瓷制备时如果界面反应剧烈，形成化合物，就无法利用金属相改善陶瓷抵抗机械冲击和热震动的性能。

(3) 金属相与陶瓷相的膨胀系数相差不可过大。金属陶瓷中的金属相和陶瓷相的膨胀系数相差较大时,会造成较大的内应力,降低金属陶瓷的热稳定性。

金属陶瓷中陶瓷相通常是由高熔点氧化物(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{MgO}$  等)、碳化物(如  $\text{TiC}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{WC}$  等)、硼化物(如  $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{CrB}_2$  等)、氮化物(如  $\text{TiN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{TaN}$  等)。而硅化物的熔点虽高,但易与金属反应,所以在金属陶瓷的配方中很少采用<sup>[23]</sup>。作为金属粘结相的原料可由各种元素组成,例如  $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$  等,它们可以单独或组合起来使用,也可以是其它金属材料,如不锈钢、青铜或高温合金。

根据金属陶瓷中主要非金属相的种类,金属陶瓷可分为五种类型:氧化物基、碳化物基、碳氮化物基、硼化物基和含有石墨或金刚石状碳的金属陶瓷<sup>[24]</sup>。

## 1.3 三元硼化物的特性与应用

### 1.3.1 硼化物的特性

硼化物及其相关的物质,具有高熔点、高硬度、优良的导电性、化学稳定性和热传导性。但是它与氧化物、碳化物等相比,其研究与应用的进展还较为缓慢。其主要原因是硼化物难烧结、难还原,若无适当的烧结助剂易与某些结合金属反应生成脆性第三相<sup>[25]</sup>。

硼化物,特别是金属硼化物,按照 Hagg 经验法则,由于硼原子与金属原子的半径比通常大于 0.59,因此与其说它是间隙化合物,莫如说它是一种结构简单而又复杂的置换型化合物。硼在孤立状态下的价电子配位为  $\text{S}^2\text{P}$ ,形成硼化物则由  $\text{S} \rightarrow \text{P}$  变为稳定的  $\text{SP}^2$  配位,若再从相邻原子中接受一个电子,可始成更加稳定的  $\text{SP}^3$  配位。在元素周期表中,包括碱土族金属、过渡族金属和稀土金属在内。有 50 种以上元素可与硼形成化合物,即使不包括二元硼化物,硼化物的种类也可达到 150 种以上。其化学构成可以从  $\text{M}_2\text{B}$  到  $\text{MB}_{12}$  集合。其中易与金属形成硼化物的是  $\text{M}_2\text{B}$ 、 $\text{MB}$ 、 $\text{MB}_2$ 、 $\text{MB}_4$ 、 $\text{MB}_6$ 、 $\text{MB}_{12}$  等六种。工业上用的较多的是  $\text{MB}_2$ 、 $\text{MB}_6$  两种<sup>[26]</sup>。

金属硼化物除前述优良特性外,尚有优良的热电子散射特性,对熔融金属的良好抗腐蚀特性,优良的磁性特性以及对中子吸收截面大等诸多优良特性。因此,人们将它广泛用作钢铁材料的渗硼处理,真空镀膜用粘合材料,研磨抛光材

料, 电子器件材料, 磁性材料, 热电转换材料, 中子控制材料等<sup>[27]</sup>。

尽管硼化物陶瓷和金属陶瓷已部分进入工业性应用, 但欲使其具有与典型的高硬材料—WC 基硬质合金相媲美的力学性能, 尚有一段距离。最近, 三元复合硼化物金属陶瓷的出现, 从某个角度讲, 缩短了这一距离。

### 1.3.2 三元复合硼化物金属陶瓷

硼化物在烧结过程中与金属结合相在反应中易生成脆性第三相, 寻求适宜的结合金属比较困难, 采用反应硼化烧结法可以解决这一问题。

以铁、钼为金属结合相, 利用反应硼化烧结法获得高强度三元硼化金属陶瓷, 其三元复合硼化物为  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 。

### 1.3.3 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 复合硼化物金属陶瓷

典型的  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷的电镜组织中, 明灰色的硬质相 ( $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  复合硼化物粒子) 均匀分布于铁基结合相中。在实用合金中, 为提高金属陶瓷的耐腐蚀性能, 添加铬、镍等元素。硬质相固溶于  $(\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Fe})_3\text{B}_2$  复合硼化物中, 铬、镍等的固溶类似于不锈钢的情况<sup>[28]</sup>。这种组织的产生, 是由于合金的组成引起铁素体、马氏体和粗大的莱氏体发生了变化。

#### 1.3.3.1 分类及力学性能

$\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷分为 V、C、H 三类<sup>[29]</sup>。V 类用作一般耐磨材料, C 类用作耐磨耐蚀材料, H 类用作高温耐磨耐蚀材料。依 V、C、H 的排列顺序, 合金中铬、镍等元素含量逐渐增多。显微组织大体依 V、C、H 的排列顺序由马氏体向奥氏体变化, 其中 H 类为非磁性。

典型的  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷的物理和力学性能见表 1-5。其抗弯强度、硬度几乎与硬质合金相同, 密度近似钢铁材料而为硬质合金的 3/5, 纵弹性模量是硬质合金的 1/2, 热膨胀率近似钢铁材料<sup>[30]</sup>。

表 1—5 典型的  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  复合硼化物系金属陶瓷的性能

类别	V30	V50	C50	C70	H50	H70
密度 / ( $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	8.2	8.3	8.30	8.30	8.1	8.1
硬度 / (HRA)	89	85	86	83	83	80
抗弯强度 / (GPa)	2.05	2.25	2.15	2.25	1.70	1.75
纵弹性模量 / (GPa)	350	300	330	290	340	305
断裂韧性 / ( $\text{MN} \cdot \text{m}^{1/2}$ )	19.2	30.0	18.2	29.5	18.2	23.0
热膨胀率 / ( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	8.5	10.5	11.1	10.20	11.0	13.9

### 1.3.3.2 接合性

在硬质合金、陶瓷等材料与金属材料的接合中，为缓和两者因热膨胀系数的差别而引起较大的热应力，一般是在两者之间植入其它金属，以形成热应力缓和层。而  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷不但可与钢材进行钎焊，而且可以将烧结体置于接合材料上，通过炉中加热达到直接扩散结合，实现一次性烧结接合。把粉末成型薄片或淤浆状原料置于接合材料上进行烧结结合，在接合材料表面可形成数百  $\mu\text{m}$  到 1mm 的金属陶瓷层<sup>[31]</sup>。

### 1.3.3.3 抗腐蚀性

对  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷的耐蚀性能从电化学的角度进行了研究。采用酸、碱溶液浸蚀的方法评定了其抗腐蚀性能，结果表明  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷的抗蚀性最佳，其 C 类与 H 类金属陶瓷在腐蚀液中的抗蚀性优于硬质合金，而与不锈钢 S440 相同或者更高。

硼化物基金属陶瓷用于需要非常耐热和耐蚀的条件下，如在与活性热气体和熔融金属接触的场合。可用来粘结硼化物的主要金属有 Fe、M、Co、Cr、Mo、B 或者它们的合金<sup>[32]</sup>。

日本东洋 Kohon 公司的研究人员发现，FeB—Mo 基金属合金不仅可提高其耐磨性能和耐腐蚀性能，这种金属陶瓷使用一种称之为“硼化反应烧结法”的方法制取的。作为硬质相的三元硼化物是在烧结过程中形成的，这与普通的金属陶瓷生产工艺明显不同<sup>[33]</sup>。

Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷的断裂韧性高，热膨胀系数与钢相近，而普通的金属陶瓷热膨胀系数是钢的一半。Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷的耐磨性相当于甚至优于粉末冶金高速钢及普通金属陶瓷，借助于SEM和XRD研究发现：Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷高速磨擦时，在磨损面上形成了诸如MoO<sub>3</sub>、少量B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的低熔点氧化物，这些氧化物可起到防止粘着磨损的作用。而普通金属陶瓷则不会形成这些氧化物。此外，Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷在各种介质中如有机酸、无机酸、碱溶液中有很好的耐腐蚀性；在熔融的树脂和像Zn、Al之类的熔融的有色合金中也显示出很好的耐腐蚀性。驹井正雄等人对Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>基金属陶瓷进行了详细的报道，发现其具有和Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷相近的性能。

由于多元硼化物基金属陶瓷所具有的优异性能，目前，这种材料在日本已经用于制作冲压易拉罐的模具、铜的热挤压模、钢丝冷热拉模、锅炉热交换器的保护零件、汽车气门热锻模等<sup>[34]</sup>。

## 1.4 烧结工艺途径及控制

### 1.4.1 烧结工艺及设备

烧结是粉末冶金生产工艺的最后一道主要工序。烧结的目的是使多孔疏松的粉末压坯变成具有一定组织和性能的合金。合金的组织 and 性能固然取决于烧结之前的许多工艺因素（如原料的粒度、纯度及分布等），但在某些情况下，烧结工艺对烧结产品的组织和性能有着重大的、甚至是决定性的影响。

#### 1.4.1.1 氢气烧结

氢气烧结可以在碳管电阻炉中进行，也可以在钼丝刚玉管炉中进行。氢气烧结虽然在长时期内被采用，但经过长期的生产实践，人们发现它存在很多不足之处。碳管电阻炉虽然具有炉子的结构简单、升温速度快、工作温度高等优点，但是炉子的功率大，温度波动大、炉子寿命短，炉内气氛不稳定，产品容易渗碳和产生“起皮”废品。而且炉温控制不准、炉内气氛变化大、产品容易渗碳等，这些都是其难以克服的缺点。不管是碳管电阻炉，还是钼丝刚玉管炉，其烧结过程均在正压力下进行，产品内部的孔隙不能得到充分消除，一些氧化物杂质也不能挥发排除。

## 1.4.1.2 真空烧结

真空烧结始于 30 年代, 目前被世界上许多硬质合金生产厂商采用, 正逐步取代氢气烧结。其主要特点是: 对有气相参加的反应, 可以使其平衡向反应产物中气体分子数增加的方向移动, 因此有利于氧化物的还原, 以及烧结体内气体的解吸和排除。该方法大大减少气相与固相之间的反应, 即大大缩小了气体介质的影响, 工艺上比较容易控制<sup>[45]</sup>。

(1) 粉末的表面氧化物可以在较低温度下被还原, 有利于在出现液相以前胶结金属和碳化物之间的扩散。特别是, 烧结体出现液相的温度在真空下可能降低, 同时胶结金属在出现液相前后有较大的表面张力, 因而烧结体内的小孔更容易被填充, 收缩速度快。这样, 就使得烧结过程可以在较低的温度和较短时间内完成。与氢气烧结比较, 真空烧结的温度大约可降低 50~100℃。

(2) 真空烧结有利于反应  $TiO+2C=TiC+CO$  的平衡向生成 CO 的方向进行, 因而有利于复式碳化物补充增碳, 改善合金质量。

(3) 在真空状态下, 合金中的氧等气体杂质容易排除, 因而残留孔隙较氢气烧结的少。另外, 炉内氢气稳定, 产品不易渗碳和脱碳。

(4) 由于以上的特点, 产品质量提高, 使用寿命延长。

## 1.4.1.3 烧结+热等静压

尽管多年来, 人们在真空烧结工艺及装备上作了大量的研究和改进, 合金内部仍有少量的残余孔隙和缺陷, 对于此人们一直在进行研究, 并用热等静压技术解决这一问题。

热等静压技术是将烧结好的产品再在压力为 80~150 兆帕、惰性气体为加压介质、温度为 1320~1400℃的热等静压机中处理一段时间。实践证明, 经热等静压处理的产品孔隙度 (0%~0.0001%) 较传统烧结的产品孔隙度 (0.06%~1.0%) 低得多, 甚至可以完全消除。

## 1.4.1.4 烧结—热等静压

尽管烧结+热等静压技术能改善和提高合金的性能, 但随着实践的深入, 人们发现它还是存在如下的缺陷:

(1) 热等静压设备的压力高, 使用费用高, 维护难度大, 操作复杂。



(2) 由于使用的压力很高,引起液相钴的运动,被挤压填充到合金的孔隙内,形成“钴池”,造成粘结相在合金内部分布不均匀现象。

(3) 虽然热等静压处理时的温度比传统烧结温度要低,但实际对产品来说却是第二次烧结。因此在液相温度处,WC 将重结晶而长大,导致合金内部 WC 颗粒大小分布不均匀。粗大的 WC 颗粒还起着断裂源的作用,使合金强度降低。

烧结—热等静压较烧结+热等静压有很多优点:“钴池”可以减少到很小的程度,甚至完全消除。合金的组织结构均匀,无粗大的 WC 颗粒,碳平衡容易得到控制。因此,产品的物理性能得到显著改善。

不仅如此,采用烧结—热等静压技术,由于使用压力低,设备投资较烧结+热等静压低得多,能耗减少,操作工序缩短,因此成本相应较少。

#### 1.4.1.5 电弧等离子烧结法

其加热方法与热压不同,它在施加应力同时,还施加脉冲电源在制品上,材料被初化同时也致密化。实验已证明此种方法烧结快速,能使材料形成细晶高致密结构,预计对纳米级材料烧结更适合。但迄今为止仍处于研究开发阶段,许多问题仍需深入探讨。

#### 1.4.1.6 发展趋势

由于烧结—热等静压是目前硬质合金致密的最先进技术,因而国内外厂商都在大力发展并加以应用,以提高产品的质量和竞争能力。可以预期,今后在刀具和结构材料方面将获得很大发展。我们可以借助该技术,在保持原产品的强度或略高于原产品强度的前提下,适当降低粘结金属钴(属战略物质)的含量,这将使合金获得更高的耐磨性,并大大降低产品成本。

### 1.5 国内外的相关研究及进展情况

瑞典 Stora 钢厂和美国 Crucible 钢厂均于 1970 年起步进行研究粉末冶金高速钢,并分别于 1973 年和 1975 年将 PM HSS 投入商业性生产,从而开辟了高速钢的新纪元,迄今已有 20 余年的历史<sup>[36]</sup>。

该两公司采用的工艺均为将熔融的高速钢钢液,经高压气雾化成微细的钢粉。在过筛、分选后装罐摇实,抽真空密封,再在高温高压下热等静压(HIP)成钢锭。

此粉末冶金高速钢钢锭再经过锻造、轧制、拉拔，成为粉末冶金高速钢钢材。

## 1.5.1 PM HSS 的产量

全世界粉末冶金工具钢的产量无确切统计数字，但有下列数据可供参考。

(1) 根据文献报导，近年全世界气雾化高速钢粉末产量在 1 万吨左右<sup>[37]</sup>。从粉末到钢材，主要在锻造、退火、轧制、机械加工扒皮中有一定损失，估计全世界可产 PM HSS 8000 吨左右。此外，英国、印度还生产不少水雾化烧结 PM HSS。

(2) 1995 年 Erasteel 厂负责 ASP 系列产品生产的经理 Lras Svensk(瑞典人)在北京宣称，全世界 PM HSS 钢材产量超过 100 吨/年的有 9 家，它们是：

瑞典属 Erasteel 公司的 Soderfors 厂和属 ABB 集团的 Powdermet 厂，两家产量之和约为 3000~5000 吨/年；

美国 Crucible 厂约 2000 吨/年；

日本 Hitachi(日立金属)约 1000 吨/年；

日本 Daido(大同)约 500 吨/年；

日本 Kobe(神户制钢)约 2000 吨/年；

奥地利 Bohler(伯乐)厂

上述 9 家 PM HSS 钢材的产量之和为 7000~9000 吨/年。

(3) 据 Erasteel 厂的统计资料，欧州、日本、美国(不包括中国和俄罗斯)的常规冶炼高速钢钢材总产量在 1993 年为 62060 吨，在 1994 年为 74000 吨。粉末冶金高速钢的产量在欧美几乎占其常规冶炼高速钢产量的 1/6~1/7，可见其应用与发展之迅速<sup>[38]</sup>。

## 1.5.2 我国粉末冶金高速钢在刀具上的应用

由于 PM HSS 的单价远高于普通冶炼的高速钢，迄今在我国几乎没有成熟的应用经验。以往国内有 2~3 个工具厂有零星试用少量 PM HSS 的情况，上海大众汽车厂使用德国 Lorenz 厂插齿刀<sup>[39]</sup>。近年正常生产中使用 PM HSS 只有下面三例。

(1) 1994 年福建莆田金田工具工业公司使用奥地利伯乐钢厂 S390PM 钢，生产直径  $\varnothing 6\text{mm}$  的模具雕刀。全部销往香港，反应良好，其韧性优于当地市场上国外进口的 ASP2060 钢制同类产品。

(2) 韶关工具厂使用奥地利伯乐钢厂的 S690PM 钢做双金属带锯齿形铣刀已两

年多，热处理硬度为 HRC65.5~66，用户满意。

(3)为使小轿车刀具国产化，重庆工具厂对用于一汽一大众汽车厂的齿轮刀具（齿轮滚刀、插齿刀、剃齿刀）全面订购 PM HSS 进行试制。使用 ASP 2030 制造的径向剃齿刀，在充分发挥该钢性能的条件下，在上海大众汽车厂进行切削试验获得优良的效果。

我国已到了要使用 PM HSS 的阶段。如一汽一大众汽车厂的齿轮滚刀、插齿刀和剃齿刀皆要求供应 PM HSS 的。为使汽车刀具国产化，重庆工具厂已进口 ASP2030，ASP 2030 钢进行试生产。此外日益增多的 NC，CNC 机床也要求高档刀具。

模具历来是我国机械制造的一个薄弱环节。模具制造业更应研究和应用粉末冶金耐磨工具钢，以提高模具质量和制造水平。采用如 CPM 10V，CPM 15V 来替代某些硬质合金模具是很值得进一步实践和探讨的问题<sup>[40]</sup>。我国已建立几家设备极其现代化的模具加工厂，粉末冶金耐磨冷作工具钢板有可能在这些模具厂获得应用，其应用量也将会迅速增加。

### 1.5.3 金属陶瓷的发展趋势

21 世纪是高科技世纪，高科技的发展促进了金属陶瓷复合材料的发展。目前，金属陶瓷的发展主要集中在以下几个方面：

(1)新材料的研究与开发。工业技术的快速发展，对金属陶瓷提出了更高的要求，根据不同的使用环境各国科学家正在积极从事金属陶瓷新材料的研制开发活动，主要包括三个方面：硬质相正在向多样化方向发展，致力于开发新型硬质相和复合硬质相等；作为粘结相的金属或合金的种类不断增多，以资源丰富的金属代替资源短缺的金属（如用 Fe 和 Ni 代替 Co）；相成份范围逐渐拓宽，硬质相和粘结相的含量不断地突破以前研究的范围。

(2)超细晶粒和纳米级金属陶瓷。近年来，从长期的生产经验和最新的研究发现，在金属陶瓷的成份中，当粘结相不变时，决定其力学性能的关键因素主要是材料中的硬质相的晶粒度。由于超细晶粒和纳米级金属陶瓷比常规金属陶瓷具有更高的强韧性、硬度、耐磨性等综合性能，因此受到了世界各工业大国（美、瑞、日、德、英、俄等）的广泛关注，不少科学工作者正以极大的热情研制和开发这种新型金属陶瓷<sup>[41]</sup>。

(3)梯度金属陶瓷的应用开发。由于一些金属陶瓷制品在使用时，不同工作部

位往往有着不同的性能要求，若采用现有的耐热金属、陶瓷或金属陶瓷等单一材料都难以满足这种工作条件，而采用陶瓷金属层状结构又会引起界面处的热应力集中，这就需要开发热应力缓释型金属陶瓷，即梯度金属陶瓷，它是一种由于组织连续变化引起性能缓变得功能复合材料。这种材料可用作航天飞机的热防护材料、核反应堆的内壁材料、汽车发动机的燃烧室材料和梯度刀片材料等<sup>[42]</sup>。

(4)金属陶瓷回收再利用问题。近年来，受环境保护和资源利用意识的影响，金属陶瓷回收再利用问题的研究在不断地扩大和深入，但也存在着一些问题，例如有些国家利用回收再生料制造的金属陶瓷产品质量低劣，所以采用现代化技术和大规模生产模式实现资源的充分利用和经济效益的统一已经成为金属陶瓷发展中不可忽略的问题。

(5)基础研究的发展。限制金属陶瓷更深发展的主要问题在于相关的基础研究相对滞后，许多涉及材料本质的问题没有解决。近年来有关的研究已得到重视，相关理论也有了长足的发展。主要的研究热点有：材料制备工艺过程机制；通过控制工艺获得具有特定结构的材料；材料结构形成机制；制备工艺与性能的相互关系；金属与陶瓷的润湿性问题；界面结构研究等一系列问题。

## 第2章 立论目的及途径设计

### 2.1 立论目的

切削加工是现代制造业应用最广泛的加工技术之一。据统计,国外切削加工在整个制造加工中所占比例约为80%~85%,国内则达到90%。刀具是切削加工中不可缺少的重要工具,无论是普通机床,还是先进的数控机床、加工中心和柔性制造系统,都必须依靠刀具才能完成切削加工。刀具的发展对提高生产率和加工质量具有直接影响。材料、结构和几何形状是决定刀具切削性能的三要素,其中刀具材料的性能起着关键性的作用。国际生产工程学会在一项研究报告中指出,由于刀具材料的改进,允许的切削速度每隔10年几乎提高一倍<sup>[43]</sup>。

随着制造技术向高精度化、自动化、多功能化、高生产率化方向的发展,要求切削刀具具有耐高温、耐磨损、耐腐蚀、适应高速、超高速等特点。众所周知,当前新材料不断涌现,其中,增加了Ni、Cr、Co、Mo、W等合金元素,使材料的各方面性能发生了巨大的变化,加工难度更加突出。这对切削刀具提出了更高的要求。

常规刀具材料分为高速钢、硬质合金、陶瓷三大类。高速钢具有较高耐热性,良好的韧性和成形性,可用于制造几乎所有品种的刀具,但是,高速钢存在耐磨性、耐热性不足的缺陷,难以满足现代切削加工对刀具材料越来越高的要求。与高速钢相比,硬质合金具有较高的硬度、耐磨性和红硬性,良好的综合性能,得到了广泛的应用,目前国外90%以上的车刀、55%以上的铣刀均采用硬质合金材料制造<sup>[44]</sup>。但硬质合金刀具材料的耐磨性和强韧性不易兼顾,用于高速切削加工时耐磨性不足。与硬质合金相比,陶瓷材料具有更高的硬度、红硬性和耐磨性,加工钢材时,陶瓷刀具的耐用度为硬质合金刀具的10~20倍,其红硬性比硬质合金高2~6倍,而且化学稳定性、抗氧化能力等均优于硬质合金<sup>[45]</sup>。在新材料世界里,陶瓷已成为新材料的发展中心,与金属材料、有机高分子材料形成三足鼎立之势。其中,特种陶瓷的发展尤其受到世界各国的高度重视。但陶瓷材料的缺点是脆性大、横向断裂强度低、承受冲击载荷能力差。由于陶瓷材料的强度和韧性低,在许多加工条件下易于因破损而失效,这大大限制了它的应用范围,尤其是在自动加工领域,陶瓷刀具由于可靠性太差,很少在自动化加工设备中使用。尽管陶瓷材料可以通过一些增

韧和补强的方法来提高其强度和断裂韧性，如颗粒增韧、相变增韧和晶须增韧等，但提高的幅度十分有限。

本课题主要是针对高速钢刀具存在的不足，通过材料复合技术，采用粉末冶金方法，制备强韧结合的三元硼化物陶瓷强化相的粉末高速钢刀具材料。研究复合材料的成分分布、结构、组织性能特点，研究成型和烧结工艺及机理，建立粉末烧结三元硼化物陶瓷强化相的新型复合刀具材料的质量控制方法，获得硬度高、韧性好、耐磨性好的新型切削刀具材料。对于促进高效机床及高速切削和干式切削技术的发展及推广应用具有重要的意义。

## 2.2 实验方案

资料表明，高硬度、高强度和耐磨性能相结合，在切削是与金属接触没有粘附作用。三元硼化物陶瓷抗弯强度、硬度几乎与硬质合金相同，其密度近似钢铁材料而为硬质合金的  $3/5$ ，纵弹性模量是硬质合金的  $1/2$ 。其热膨胀率近似钢铁材料。它不但可与钢材进行钎焊，而且可以将烧结体置于接合材料上，通过炉中加热达到直接扩散结合，实现一次性烧结结合。

抗磨的硬质颗粒需要具有较高硬度的基体材料与之相配套，因为软的基体材料会因快速磨损或是强度过低而失去对硬质颗粒的有效支撑作用。烧制三元硼化物陶瓷是以铁、镍作为粘结剂的。我们的设计思想是以 M2 粉末高速钢替代铁作为三元硼化物陶瓷的粘结相，以三元硼化物陶瓷作为硬质相，以高速钢作为基体材料（粘结相），强强结合，强韧结合，充分发挥  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  基金属陶瓷的断裂韧性高，热膨胀系数与钢相近的优良特性。

### 2.2.1 粉末反应生成陶瓷与直接加入陶瓷相对比可能具有的优点

增强材料与基体材料之间的相容性的控制往往影响到复合材料在高温下制备和高温应用中的性能及性能的稳定性。如果增强材料（纤维、颗粒或晶须）能从基体中（即原位）直接生成，则上述相容性问题将得到很好的解决。因为原位生成的增强相与基体界面之间结合良好，生成相的热力学稳定性好，也不存在增强相与基体的湿润和界面反应等问题。这里通过反应制取 TBBC 就是处于这种考虑。此外，还有下述特点：

(1) 这种原位反应生成的陶瓷相分布均匀，颗粒细小，可以减小应力集中，进而减少裂纹倾向。

(2) 由于陶瓷相是在反应过程中生成，所以陶瓷相与粘结金属可以在微观区域内相互渗透，犬牙交错，从而获得良好的结合强度，而且陶瓷相和金属相分布均匀。

(3) 可以方便地通过改变反应物量，控制陶瓷相的比例。

## 2.2.2 以 M2 粉末高速钢替代铁作为粘结相的优势

烧制三元硼化物陶瓷是以铁、镍作为粘结剂的。耐磨高硬的硬质颗粒需要具有较高硬度和强度的基体材料与之相配套，因为软的基体材料会因快速磨损或是强度过低而失去对硬质颗粒的有效支撑作用。以 M2 粉末高速钢替代铁作为粘结相将很好地支撑住硬质颗粒，发挥其优良的耐磨特性。

## 2.3 实验途径设计

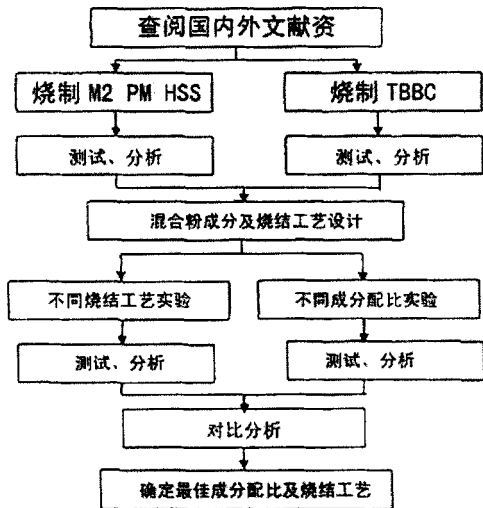


图 2-1 实验途径设计

本项目采用现代技术手段，获得特殊的粉末原料，通过优化调整化学组成，应用科学的成型和硼化烧结方法，合成新型粉末高速钢刀具材料。整个实验途径设计流程示意图如 2-1 所示。

具体实验方案如下：

(1) 广泛查阅国内外有关三元硼化物陶瓷及粉末高速钢的文献资料，制定实验方案。

(2) 粉末原料的制备：采用机械合金化的方法，加入不同的添加剂，在 KQM-X4 型快速球磨机中对粉末进行活化处理，以获得流动性好，活性高的粉末原料。

(3) DTA 分析：用差热分析仪进行混合粉的烧结过程分析。

(4) 成型：分别将制备好的 M2 高速钢粉和 TBBC 粉加入粘结剂，在利用液压机施加一定压力的情况下，使其成型。

(5) 烧结三元硼化物陶瓷：将成型的 TBBC 试样在 HZS-B 型真空烧结炉中进行不同工艺参数的烧结试验。

(6) 烧结 M2 粉末高速钢：将成型的 M2 高速钢粉末试样在 HZS-B 型真空烧结炉中进行不同工艺参数的烧结试验。

(7) 分析：将⑤和⑥的实验结果进行比对，分析两者之间的差异，初步拟定成分配比及烧结工艺。

(8) 烧结三元硼化物陶瓷强化相的粉末高速钢：在 HZS-B 型真空烧结炉中进行不同工艺参数的烧结试验，并确定新型复合材料的最佳成分配比、成型和烧结工艺参数。。

(9) 热处理：对新型复合材料进行最终的热处理，获得预期的实验结果。

(10) 材料结构、组织性能测定：用 X 射线衍射仪、JCSA-733 电子探针、JSM-5610LV 扫描电镜分析材料的组织结构。用 HVS-1000 型显微镜硬度计测定材料断面的显微硬度。用自制仿销—盘式磨料磨损试验机测定材料的摩擦磨损特性。



## 第 3 章 实验内容

### 3.1 实验材料及设备

#### 3.1.1 实验材料

- (1) 陶瓷相反应物: FeB 粉(150  $\mu\text{m}$ )、Mo 粉(3~5  $\mu\text{m}$ )、Cr 粉(56.4  $\mu\text{m}$ )、Ni 粉(3.4  $\mu\text{m}$ )
- (2) 基体材料: M2 高速钢粉 (粒度: -300 目, 浙江飞达粉末公司生产)
- (3) 辅助材料: 石蜡、汽油

表 3-1 M2 的化学成分(单位: wt%)

成分	C	W	Mo	Cr	V	Fe
含量	0.85	6.02	5.1	4.2	1.9	Bal

#### 3.1.2 主要仪器设备

- (1) QM-X4 快速球磨机。  
利用快速球磨机制备混合料。
- (2) WE-30 型液压式万能材料试验机。  
将混合料在一定压力下压制成试样。
- (3) HZS-B 真空烧结炉。
- (4) OLYMPUS 金相显微镜。  
观察断面的组织结构, 并拍摄金相照片。
- (5) HVS-1000 显微镜硬度计  
测量断面的显微硬度。
- (6) AEU-210 电子分析天平。  
称量试样摩擦磨损后的质量损失。
- (7) DZF-6020 干燥箱。
- (8) CRY-2 (P) 差热分析仪
- (9) JCXA-733 电子探针

分析断面中的陶瓷相及元素分布。

(10) SX<sub>2</sub> 箱式电阻炉

对烧结制品进行淬火及回火处理。

(11) 自制仿销—盘式磨料磨损试验机

摩擦磨损试验机由金相抛光机改装(图 3-1)。试样夹具可对称地装上 3 个试样, 其受磨面为紧帖 240 号耐水金相砂纸(湖北金立砂带股份有限公司)的磨盘, 通过夹具上的杠杆机构施加一定的载荷。转盘直径 220 mm, 转速 1400r/min。

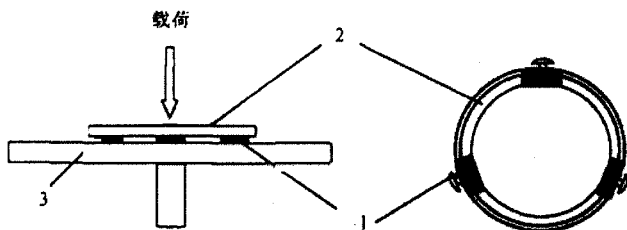


图 3-1 自制仿销—盘式磨料磨损试验机

1-试样 2-试样架 3-转盘

## 3.2 实验过程

### 3.2.1 烧结三元硼化物陶瓷的差热分析 (DTA)

(1) 实验仪器: CRY-2 (P) 型差热分析仪

(2) 样品成分 (表 3-2, 共 30 mg):

表 3-2 烧结样品的化学组成<sup>[4]</sup> (单位: wt%)

成分	FeB	Mo	Cr	Ni	Fe
含量	35	45	2	3	15

(3) 参照样品: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末, 30 mg

(4)气氛保护：氩气 (Ar)

### 3.2.2 烧制三元硼化物陶瓷

(1)烧制三元硼化物陶瓷所用的原料为：FeB 粉、Mo 粉、Cr 粉、Ni 粉、Fe 粉，配比如表 3-2 所示。混合料掺蜡后先球磨 (KQM-X4 球磨机) 15min。经干燥、28 吨力压制成  $\text{O}40 \times 6\text{mm}$  试样后，放入 HZS-B 真空烧结炉内进行烧结。

#### (2) 烧结制度

制备新型复合材料的烧结工艺如下：室温  $\rightarrow 700^\circ\text{C}$ ，升温速度为  $20^\circ\text{C} / \text{min}$ ； $700^\circ\text{C}$  保温 10min； $700^\circ\text{C} \rightarrow 1100^\circ\text{C}$ ，升温速度为  $10^\circ\text{C} / \text{min}$ ； $1100^\circ\text{C}$  保温 10min； $1100^\circ\text{C} \rightarrow 1230^\circ\text{C}$ ，升温速度为  $13^\circ\text{C} / \text{min}$ ； $1230^\circ\text{C}$  保温 10min 后随炉冷却。温度曲线如图 3-2 所示。

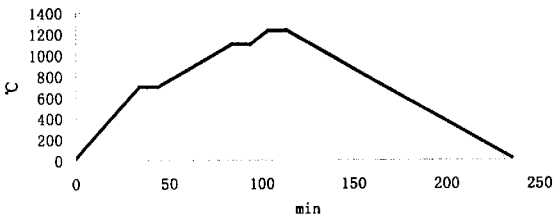


图 3-2 制备三元硼化物陶瓷的烧结曲线

#### (3) 烧结产物

X 衍射 (图 3-3) 表明，原来脆性的二元硼化物 FeB 已经在反应中完全转化了，生成了我们所希望的三元硼化物陶瓷相  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  (明灰色颗粒点)，获得了含有三元硼化物陶瓷相的粉末高速钢。陶瓷材料的主要组成相有三元硼化物陶瓷相  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  和粘结相。

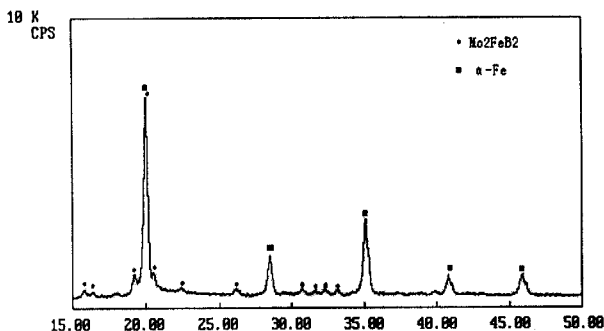


图 3-3 X 衍射图样

### 3.2.3 烧制 M2 粉末高速钢

(1)原料为 M2 高速钢粉，其成分如表 1 所示。掺蜡，干燥后，28 吨力压制成  $\varnothing 40 \times 6\text{mm}$  试样并经放入 HZS-B 真空烧结炉内进行烧结。

(2)M2 高速钢粉末退火处理 用于制造粉末冶金高速钢零件的原料是两种不同的雾化粉末：气体雾化和液体雾化。即用高压氯气、水或油（9~20MPa）去击碎熔融的金属流。雾化粉末的性质随雾化介质不同而不同。气体雾化粉末具有球形颗粒，相对摇实密度约 65%；而水雾化粉末具有不规则形状，相对摇实密度 < 10%。水雾化粉末易被氧化，其含氧量高达 3000ppm，有些颗粒表面完全为氧化层。故水雾化粉末必须在真空或氢气中退火，以还原氧化物，使氧含量 < 1000ppm，并降低其硬度（从 600~700HV 降至 250~300HV）。否则，水雾化中形成的淬硬粒子难于压制，高的氧含量会影响其烧结性能。退火后的水雾化粉末易于模压，当压制压力 800mpa 下就可获得约 85% 相对密度的压坯<sup>[46]</sup>。就真空脱氧而言，其过程为金属氧化物与碳反应，使其还原。退火工艺如图 3-4。



图 3-4 水雾化高速钢粉末的退火

(3) M2 粉末高速钢的烧结制度 制备新型复合材料的烧结工艺如下：室温→340℃，升温速度为 12℃/min；340℃保温 20min；340℃→1100℃，升温速度为 12℃/min；1100℃保温 10min；1100℃→1180℃，升温速度为 12℃/min；1180℃保温 30min 后随炉冷却（图 3-5）。

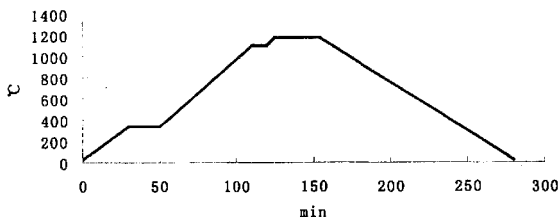


图 3-5 制备 M2 粉末高速钢的烧结曲线

### 3.2.4 新型粉末高速钢的制备工艺流程图

反应烧结法制备三元硼化物陶瓷强化相粉末高速钢材料的制备过程如图 3-6 所示。混料球磨后真空干燥：用 300 目的筛子过筛，即制得所需试验粉末。掺蜡（石

蜡加汽油), 用 28 吨压力压制出坯体, 在 1290℃15℃下真空烧结即可得到新型复合材料。

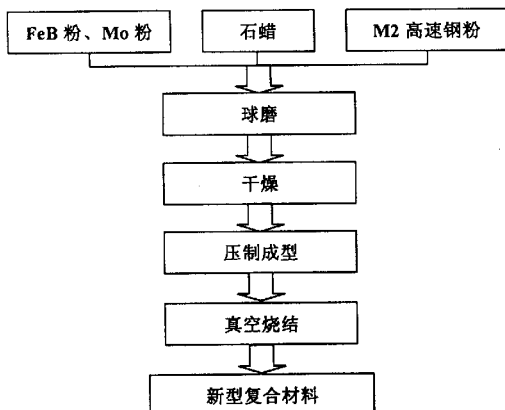


图 3-6 复合材料的制备工艺过程示意图

### 3.2.5 制备复合材料用粉料的配制

反应硼化烧结法制备新型复合材料所用的原料为: FeB 粉、Mo 粉、M2 高速钢粉, 三种实验方案的配比分别如表 3-3、3-4、3-5、3-6 所示。混合料先球磨(KQM-X4 球磨机) 30min, 过筛(300 目), 掺蜡(3%), 干燥后 28 吨力压制成  $\varnothing 40 \times 6\text{mm}$  试样, 最后放入 HZS-B 真空烧结炉内进行烧结。

表 3-3 方案 1 的化学组成(单位: wt%)

成分	FeB	Mo	M2
含量	2	3	95

表 3-4 方案 2 的化学组成(单位: wt%)

成分	FeB	Mo	M2
含量	4	6	90

表 3-5 方案 3 的化学组成(单位: wt%)

成分	FeB	Mo	M2
含量	6	9	85

表 3-6 方案 4 的化学组成(单位: wt%)

成分	FeB	Mo	Cr	Ni	M2
含量	3.7	4.8	1	0.5	90

### 3.2.6 掺蜡工艺

反复的实验证明, 掺蜡工艺的适当与否对于最终的烧结质量的影响巨大。经过不断调整, 我们确定了如下掺蜡工艺:

将蜡块尽可能捣细小→称量(3%)→放入量杯→倒入溶剂汽油(石蜡汽油溶液浓度约 20%)→不断搅拌, 直到完全溶解→掺入已配好的复合粉末→搅拌均匀→在干燥箱中经 45℃干燥 3 小时。

### 3.2.7 烧结制度

制备新型复合材料的烧结工艺如下: 室温→160℃, 升温速度为 10℃/min; 160℃保温 20min; 160℃→350℃, 升温速度为 10℃/min; 350℃保温 20min; 350℃→1050℃, 升温速度为 12℃/min; 1050℃保温 20min; 1050℃→1193℃, 升温速度为 9℃/min; 1193℃保温 20min 后随炉冷却。烧结曲线如图 3-7 所示。

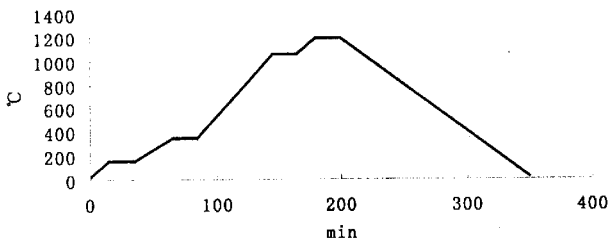


图 3-7 制备新型复合材料的烧结曲线

### 3.2.8 摩擦磨损实验

将四种方案在 1193℃下的烧结制品(掺加 15%的在 1197℃下烧结)在自制仿销—盘式磨料磨损试验机上进行磨损实验。实验条件为: 试样尺寸  $\varnothing 40 \times 6\text{mm}$ , 载

荷 20 牛顿。所有磨损件试样先粗磨、精磨，最后抛光、洗净，等其干燥后待用。选用干摩擦方式，分别在磨损 10min、15min、20min、25min 和 30min 后用 AEU-210 电子分析天平称量，计算试样的磨损量。对比材料为 M2 粉末高速钢。

### 3.2.9 烧结制品的热处理

(1) 淬火 淬火温度采用 1100℃的淬火温度<sup>[47]</sup>。

(2) 回火 高速钢淬火后，回火过程中析出十分弥散的碳化物，产生二次硬化。因此，淬火后残留奥氏体量较多。为了消除淬火应力，得到弥散、强化、稳定的回火马氏体及使残留的奥氏体最大限度的转化为二次马氏体，使 M2 高速钢具有高的硬度和耐磨性，我们采用 550℃回火<sup>[48]</sup>三次，每次 25 分钟。

### 3.2.10 样品制备

#### (1) 金相样品制备

纵向切取烧结样品，按常规方法制备金相样品。由于三元硼化金属陶瓷具有很好的耐腐蚀性，这里必须采用深度腐蚀的办法，既在适当提高腐蚀剂中硝酸含量（由 3%增至 4%）的同时，大大延长腐蚀时间。对于电子探针样品，每次观测前，用稀盐酸除去表面氧化层，清水清洗后用无水乙醇脱去残余水分。

#### (2) 磨损实验样品制备

分别切取按照方案 1、2、3、4 烧制的样品及 M2 粉末高速钢制备磨损实验样品（以 5 个样品中最小摩擦面积为准，对其余 4 个样品的摩擦面进行切割、磨削，保证摩擦面积相等），对称地装在上述自制仿销一盘式磨料磨损试验机上，在相同实验条件下进行磨料磨损实验。



## 第 4 章 实验结果及分析

### 4.1 烧结机理

当预合金粉末被加热至液固线之间的某一温度时，液相烧结就出现了，即在粒子和晶粒间形成了液相。由于毛细管作用，使粒子重排、溶解、析出等，致密化过程发生。这个过程一旦液相开始形成是非常迅速的。液相烧结是粉末高速钢在烧结温度下致密的主要原因。由于所需要的组织结构和性能往往是在很窄的温度区间里获得的，故必须严格控制温度。

#### 4.1.1 三元硼化物液相烧结机理

三元硼化物液相烧结过程大致上可以划分为 3 个界限不十分明显的阶段<sup>[49]</sup>。

图 4-1 表示其相应的示意图。

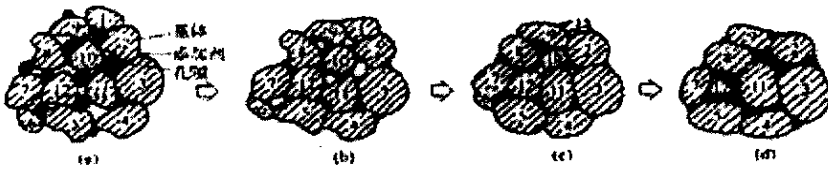


图 4-1 液相烧结的典型阶段

(a) 混合粉末；(b) 液相的生成与颗粒的重新排列阶段；(c) 固相的溶解—再沉淀阶段（固相扩散）；(d) 固相骨架的形成阶段（孔隙消失，晶粒长大）

#### (1) 液相的生成与颗粒的重新排列阶段

起初，混合粉末被加热到生成液相的温度，随着液相的生成，固相颗粒在液相内近似悬浮状态，受液相表面张力的推动而发生移动，因而液相对固相颗粒湿润和有足够的液相存在是颗粒发生移动的重要前提，并且从而发生快速致密化。颗粒间孔隙中液相所形成的毛细管力以及液相本身的黏性流动，使颗粒调整位置、重新分布以达到最紧密的排列。重新排列所引起的压坯致密化程度取决于液相的数量、固相颗粒尺寸和固相颗粒在液体中的溶解度。通常，较细的颗粒有助于重新排列。通过重新排列达到全致密往往需要占烧结体体积 35% 的液相量。固体颗粒在液相中的溶解度和扩散速率也是重新排列期间致密化的主导因素。

在该阶段，虽然孔隙的消除和颗粒的重新排列进行得很迅速，致密化的速度很快，但由于颗粒靠拢到一定程度会形成拱桥，对于液相的流动阻力增大，因此，在该阶段不可能达到完全致密。完全致密的完成尚需要以下两个阶段。

## (2) 固相的溶解—再沉淀阶段

固相在液相中有一定的溶解度和扩散转移是溶解—再沉淀的必要条件。该过程的一般特征是显微组织的粗化，或者称为 Ostwald 熟化。固相在液相中的溶解度随温度和颗粒的形状、大小而变化。小颗粒的溶解度高于大颗粒，因此，小的颗粒优先溶解，颗粒表面的棱角和凸起部分(具有较大的曲率)也优先溶解。在这种情况下，小的颗粒趋向减小，颗粒的表面趋向平整光滑；相反，溶液中一部分过饱和的原子在大颗粒表面沉析出来，使大颗粒趋于长大。这就是固相溶解和析出即通过液相的物质迁移过程。

溶解和析出过程的结果是，颗粒的外形逐渐趋于球形，小颗粒逐渐缩小或消失，大颗粒更加长大。这一过程使颗粒更加靠拢，整个烧结体发生收缩。在溶解—析出阶段，致密化速度已显著减慢，因为此时气孔已基本上消除，颗粒间距离更加缩小，使液相流进孔隙更加困难。

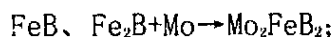
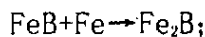
## (3) 固相骨架的形成阶段

经过前面的两个阶段，颗粒之间互相靠拢、接触、粘结并形成连续骨架，剩余液相充填于骨架的间隙。在该阶段，由于固相骨架的存在，固相骨架的刚性阻碍了颗粒更进一步地重新排列，因此该阶段的致密化速率明显减慢。当液相不完全湿润固相或液相数量较少时，该阶段将表现得更为突出。

固相骨架形成后的烧结过程与固相烧结相似。在该阶段，扩散作用导致了固体颗粒之间的接触长大，因此，大多数液相烧结材料的性能将随着该阶段烧结时间的延长而降低，所以，在该阶段推荐使用较短的烧结时间。

### 4.1.2 三元硼化物与粉末高速钢的烧制差异

$\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  硬质颗粒是在烧结过程中反应产生的，因为原料中并不含有任何的陶瓷粒子。同时，有些物质在烧结过程中消失了，如脆性的  $\text{FeB}$ 。在制备三元硼化物陶瓷的过程中，在不同的温度阶段将发生如下化学反应：



第一个液相反应  $\text{Fe} + \text{FeB} \rightarrow \text{L1}$ ;

第二个液相反应  $\text{Fe} + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 \rightarrow \text{L2}$ 。

硬质颗粒是  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ，而粘结相主要是 Fe 和 Ni。而 M2 粉末高速钢中的硬质颗粒（碳化物）在制粉阶段产生，这是它同烧结 TBBC 相比的最大不同之处。另外，前者的烧结温度为  $1230^\circ\text{C}$ ，而 M2 粉末高速钢的烧结温度要低，约为  $1180^\circ\text{C}$ 。

### 4.1.3 DTA 图样分析

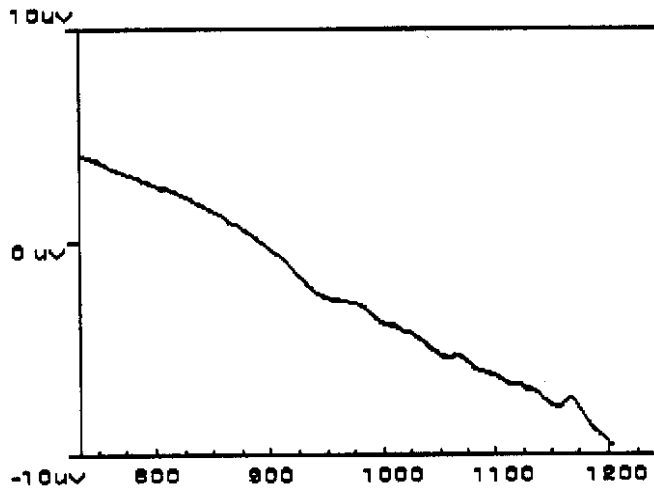
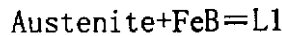


图 4-2 烧结 TBBC 的 DTA 图样

从图 4-2 可以看出，在  $1060^\circ\text{C}$ ，烧结体中发生初期熔化，产生液相 L1。液相 L1 由  $\gamma\text{-Fe}$  和 FeB 在有少量 Mo 的存在下通过以下反应产生：



在  $1152^\circ\text{C}$  以上继续升温形成了新的液相 L2，将使  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  溶解进入 L2，并导致  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  的溶解—析出过程<sup>[50]</sup>。这是第二阶段液相烧结的特征。

$1060 \sim 1152^\circ\text{C}$  时 L1 的存在，通过施加毛细管力使固相 ( $\gamma\text{-Fe}$  和  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ) 颗粒重排，这将有利于坯体致密化。奥氏体逐渐溶入 L1 将加速初始致密化阶段的颗粒重排。通过固相反应形成的  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒并没有被 L1 充分润湿，因为大多数的  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒仍然与奥氏体紧密接触，因此  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒在 L1 中粗化的机会不多。 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  在 L1 中的低溶解度也阻止了它在 L1 中的颗粒长大。因此，L1 引起的初始致密化

可以看作是以颗粒重排为特征的初期液相烧结阶段。

尽管 L1 对初始致密化的贡献很大,但它对  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  低的溶解度不仅阻碍了  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  的充分长大,而且阻碍了完全致密化所需要的其它过程,如奥氏体/ $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  聚集体的渗透和碎裂以及  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒的重排和溶解—析出。后一过程主要依靠 1152℃ 以上形成的 L2 进行。L2 的作用是部分促进初始液相烧结阶段和主要促进第二液相烧结阶段的进行。

上述  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  基复合材料的液相烧结过程可简单归纳为:

(1) 烧结体结构中,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  通过以下两个反应,即  $2\text{Mo}+2\text{Fe}_2\text{B}=\text{Mo}_2\text{FeB}_2+3\text{Fe}$  和  $2\text{Mo}+2\text{FeB}=\text{Mo}_2\text{FeB}_2+\text{Fe}$ , 先于液相的产生而形成。

(2) 液相 L1 在 1060℃ 以上通过奥氏体和 FeB 之间的共晶反应形成。如此形成的 L1 施加毛细管力促使固相(即奥氏体和  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ )的颗粒重排,在液相烧结的初期阶段提供快速致密化。

(3) 1152℃ 以上,奥氏体、 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  和 L1 液相之间反应导致新液相 L2 的形成。L2 对于  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  具有高的溶解度,并通过对奥氏体/ $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  聚集体的渗透和碎裂以及  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒在 L2 中的均匀弥散分布而促进完全致密化。

#### 4.1.4 烧结的推动力

粉末压坯的密度和强度与压制压力相关。但是一般烧结时并没有施加外力。那么烧结的推动力是什么呢?

(1) 表面能 由于粉末高度分散,而且粉末颗粒外表面凸凹不平,故粉末体与致密金属和烧结后的制品比较,具有很大的比表面(即单位重量粉末具有的总表面积)。

(2) 畸变能 粉末颗粒是由晶体组成的,即原子排列比较整齐。但在制造过程中,由于各种加工(如球磨),使粉末颗粒内部的晶格发生畸变,产生了各种缺陷。另外,在制造过程中,由于粉末颗粒变形,在颗粒内部及颗粒间的接触处产生相当大的点阵畸变(晶格歪曲),使粉末压坯储存了大量的畸变能<sup>[51]</sup>。

上述两方面的能量,使得压坯内粉末颗粒的原子处于不稳定状态。粉末颗粒越细,比表面越大,以及结构缺陷越多,则处于不稳定状态的原子也就越多,粉末越不稳定。烧结时,粉末颗粒表面的原子和因晶格畸变处于不稳定状态的原子,

都趋向于把自己的能量降低下来。从压坯整体来看，当粉末颗粒相互结合起来，就可以减小压坯内部的总表面积，也就降低了系统的总表面能。能量降低的过程是一种自发的过程。因此，压坯内部颗粒之间力图结合起来也是一种自发过程。这也是烧结过程能够进行的内在原因。

## 4.2 烧结质量的主要影响因素

我们在这里主要分析烧成制度、掺蜡工艺及元素含量对烧结质量的影响。

### 4.2.1 烧成制度的影响

烧成制度包括烧成温度、保温时间及保温气氛等。它对于制品的质量具有决定性影响，好的烧成制度是制品质量的保证，而不当的烧成制度将不可避免地产生废品。

(1) 升温速率的影响 当温度上升时，坯体挥发性物质排除，吸附的气体逸出后，颗粒之间仅仅有点接触，坯体强度很低。尽管坯体收缩很小，但必须严格控制升温，使粘结剂、气体等缓缓排除，否则会造成成型剂急剧气化，从而导致坯体变形、开裂或滞蜡鼓泡。因此在低温阶段（ $1060^{\circ}\text{C}$ 以下）升温要缓慢。

在中温阶段（ $1060^{\circ}\text{C}\sim 1152^{\circ}\text{C}$ ），由于坯体开始烧结，坯体会发生体积收缩，这时较易引起坯体的开裂和变形（图 4-3a），因此必须使升温速度适当慢些，使得坯体各部分的温差减小，以使坯体均匀收缩，避免发生较大的变形。

(a)

(b)

图 4-3 复合材料的缺陷形貌 (a 裂纹, b 孔洞)

高温阶段（ $1152^{\circ}\text{C}$ 以上），由于第二阶段内物质迁移的结果，颗粒间的孔隙已基本被填满，气孔也大部分消除，故而坯体的收缩也不大。在这一阶段中，工艺上的目的是进一步排除坯体中的气孔（图 4-3b），获得最高的致密度，所以升温

可以快些。

(2) 烧成温度的影响 一般把坯体收缩最大的温度定为烧成温度。当烧结温度偏低(欠烧)时, 烧结密度降低(图 4-4), 孔洞较多。当烧结温度过高时, 能使烧结件的碳化物长大, 且分布不均匀。因此, 必须严格控制烧结温度及其保温时间。

在 3000 倍的放大倍数下, 由电镜扫描形貌我们能够清楚地可以观察到, 三元硼化物陶瓷颗粒(明灰色)主要产生于高速钢粉末的颗粒(灰黑色)缝隙之间。在 1193℃下, 添加了 15%TB 粉的复合材料显然欠烧, 烧结密度不够, 应将其烧结温度适当提高。

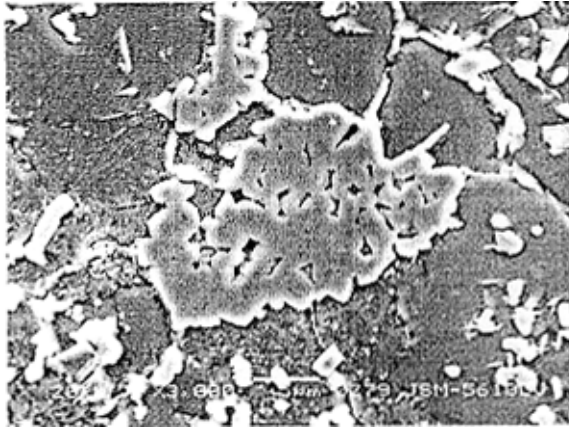


图 4-4 1193℃烧制的试样 SEM 照片 (×3000)

摩擦磨损实验表明, 欠烧材料(1193℃下烧结)的机械性能降低, 耐磨性变差(图 4-5), 下降了约 10%。

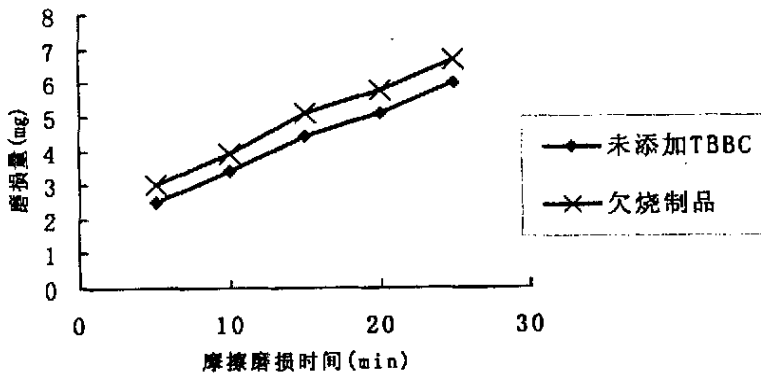


图 4-5 磨损量随时间的变化

这是由于  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒比基体材料的硬度高，在摩擦磨损过程中首先发生流失的是基体合金，基体的流失将使  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒逐渐暴露出来。抗磨的硬质颗粒需要具有较高硬度的基体材料与之相配套，因为软的基体材料会因快速磨损或是强度过低而失去对硬质颗粒的有效支撑作用。当欠烧制品中的基体因强度过低而不足支撑陶瓷颗粒时， $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒直接脱离基体而发生流失。

方案 3 调整后的新的烧结曲线如图 4-6 所示（烧结温度为  $1197^\circ\text{C}$ ，其它参数不变）。结果表面光洁，内部致密，烧结质量良好。

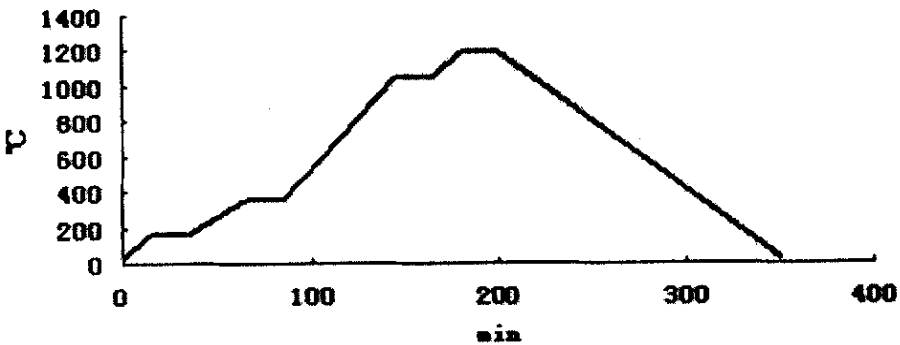


图 4-6 调整后的烧结曲线

(3) 保温时间的影响 保温时间的长短，主要取决于制品的大小。大而厚的制品要求较长的保温时间，小而薄的则可适当缩短。如果保温时间太短，会使制品欠烧，产生黑芯；保温时间太长，会使制品发生成分上的变化（如脱碳、金属过分挥发等）。保温时间的延长，对扩散过程和重结晶过程的完成都是有好处的。但又能促进结晶长大或二次重结晶，对机械性能的影响反而是不利的。在一般情况下，制品的保温时间可用成品的最小有效尺寸与热透率来计算：

$$\tau = D \cdot t$$

式中  $\tau$  —— 制品所需保温时间，分；

$D$  —— 制品直径或最小有效尺寸，毫米；

$t$  —— 热透率，通常取  $t=1.5$  分/毫米。

## 4.2.2 掺蜡工艺的影响

石蜡汽油溶液与混合料掺和不均时，一部分料由于掺和过多而往往太湿，另一部分则可能没有粘上蜡而根本不结团，结果过筛后所得料粒必然太细，流动性

差，因而容易导致压坯分层。所以掺蜡时应尽量均匀。

蜡的粒度的大小对于烧结质量影响很大。如果仅仅是将蜡块捣碎成小颗粒然后直接混入混合粉中进行烧结，那么在制品中将出现大量孔洞（图 4-7 中的大块黑色区域），硬度下降，严重影响最终烧结质量。

如果将蜡块尽可能捣细小，然后倒入溶剂汽油不断搅拌，直到完全溶解再掺入已配好的复合粉末，最后在干燥箱中经 45℃ 充分干燥数小时后再压制成型，则烧结制品的致密度要明显高于前者，而且制品的变形量相对较小。

以掺加 10%TB 粉的烧结制品为例，石蜡用汽油溶解与否的硬度（同一试样随机检测三个点）如表 4-1 所示：

表 4-1 宏观硬度的对比

石蜡不用汽油溶解	HRA54	HRA50	HRA57
石蜡用汽油溶解	HRA79	HRA78	HRA80

可见，石蜡不用汽油溶解的烧结制品的宏观硬度值低，并且跳跃性大；而用汽油溶解的烧结制品的宏观硬度值明显要高，并且硬度均匀。

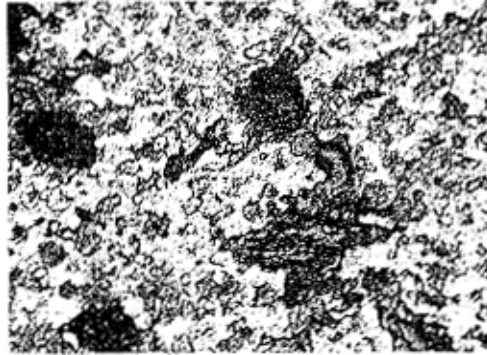


图 4-7 复合材料的孔洞（×200）

### 4.2.3 加入 Cr、Ni 的影响

加入适量的 Ni，将有效地减少气孔的数量和尺寸，裂纹的产生也得到很好的控制。而且随着 Ni 含量的增加，材料的气孔率和裂纹有进一步降低的趋势。这主要因为 Ni 熔点低，冷却收缩时不剧烈，加入后可以产生更多的液相，流动性好，



容易渗入颗粒缝隙之间，将气体排出，烧结质量较高。添加了 Ni 的复合材料（如图 4-9 所示）的致密度及光洁度明显要好于未添加 Ni 的复合材料（图 4-8）。而由于 Ni 的存在，材料在冷却时，避免了过大的热应力和剧烈的收缩，材料的韧性有一些提高。但是，由于 Ni 含量增加，使得材料的硬度等指标有所减小，抗磨损性能下降。

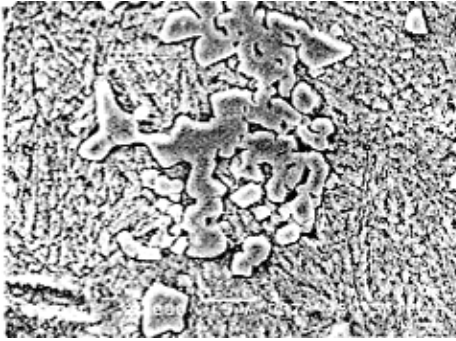


图 4-8 未添加 Cr、Ni 的 SEM 照片（×3000）

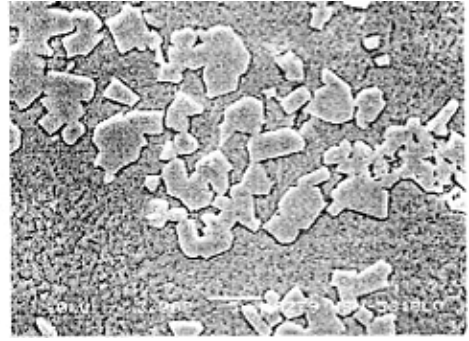


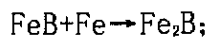
图 4-9 添加了少量 Cr、Ni 的 SEM 照片（×3000）

Cr 为中强碳化物形成元素，当其含量较少时，多半溶入渗碳体中，形成合金渗碳体；当其含量较多时，则可能形成特殊碳化物，它在回火时弥散析出，产生二次硬化效应，显著提高钢的红硬性、硬度和耐磨性。同时，Cr 能提高基体的电极电位，减少微电池数目，可有效提高材料的耐蚀性。

另外，Cr、Ni 是合金元素，他们的存在将起到一定的细化晶粒的作用。图 4-9 中的颗粒要小于图 4-8 中的颗粒。

### 4.3 复合材料的组织特征

复合材料烧结制品的 X 射线衍射图样（图 4-10）表明，原来脆性的二元硼化物 FeB 已经在反应中完全转化了，而  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  原来是没有的，那么它必定是在烧结过程中反应生成的。化学反应式如下：



我们制得了新型三元硼化物陶瓷强化相的粉末高速钢。该复合材料的主要相为三元硼化物陶瓷相  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 、粘结相为  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{M}_n\text{C}$  型碳化物。

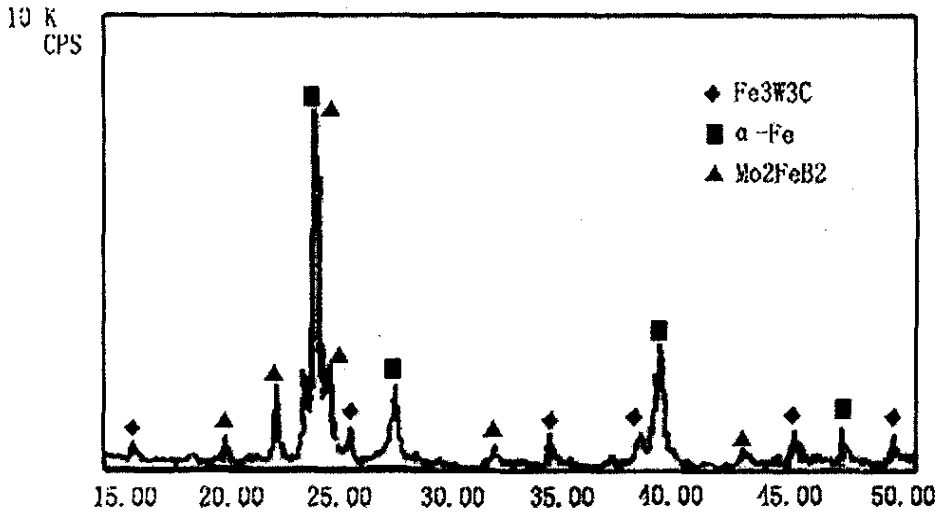


图 4-10 X 衍射图样

#### 4.3.1 烧结态的断面显微结构

烧结态的断面显微组织如图 4-11、图 4-12、图 4-13 所示。从图中可见，陶瓷相  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  分布比较均匀，硬质相（明灰色）与粘结相—高速钢基体紧密相连，整个材料的烧结质量良好，组织结构致密，晶粒细小。随着 TB 含量的增加，陶瓷颗粒的数量也明显相应增加。同时，在添加了 Cr、Ni 的金相（图 4-14）中，颗粒的尺寸要明显较未添加 Cr、Ni 的细小并且分布均匀。说明 Cr、Ni 的存在起到了一定的细化晶粒的作用。

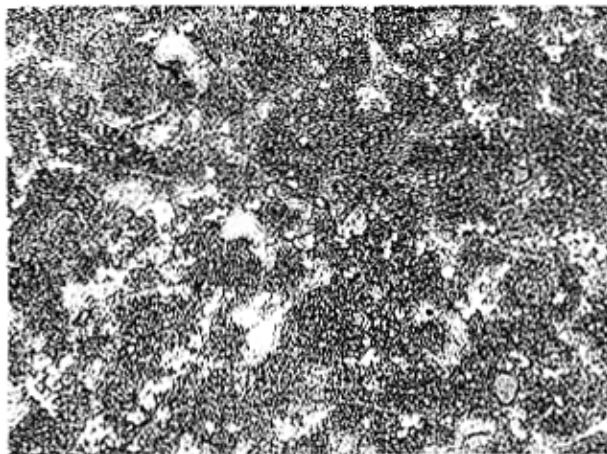


图 4-11 M2 粉末高速钢+5%TB 粉 (×200)

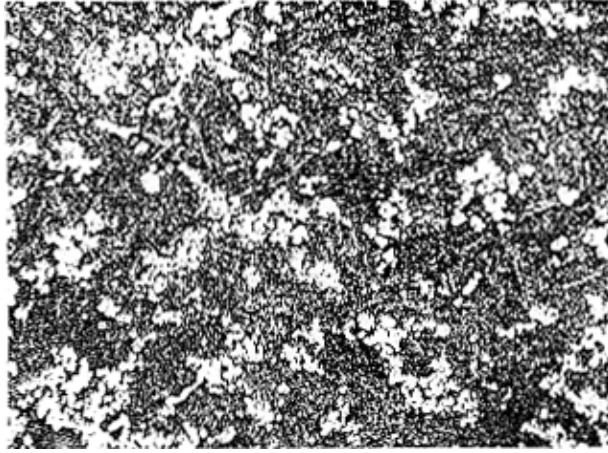


图 4-12 M2 粉末高速钢+10%TB 粉 ( $\times 200$ )

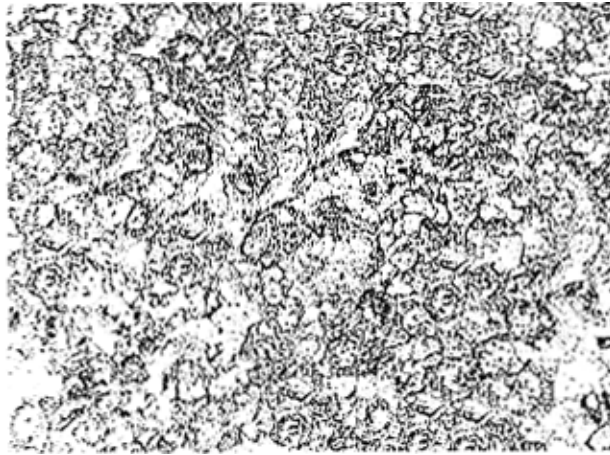


图 4-13 M2 粉末高速钢+15%TB 粉 ( $\times 200$ )

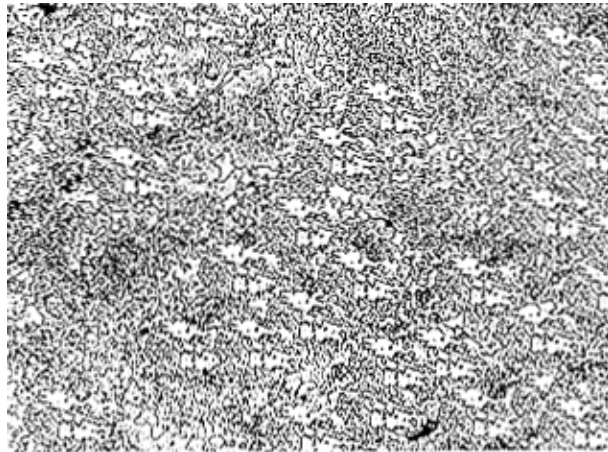


图 4-14 M2 粉末高速钢+10%TB 粉+Cr、Ni ( $\times 200$ )

在 3000 倍的放大倍数下，由电镜扫描形貌我们能够清楚地可以观察到，三元

硼化物陶瓷颗粒主要产生于高速钢粉末的颗粒缝隙之间（图 4-4）。

对于使用陶瓷颗粒来强化高速钢基体的材料来说，陶瓷颗粒与高速钢颗粒界面的结合强度是至关重要的。如果界面结合太弱，在载荷作用下陶瓷颗粒有可能脱落；并且由于陶瓷颗粒与基体的热膨胀系数不一致，在烧结冷却后将在材料中产生残余应力，因此界面结合机制是陶瓷颗粒强化高速钢基体的关键因素之一<sup>[52]</sup>。Kerans 等将界面分为突变型、化合物型和扩散型三种。界面间没有化学反应和元素扩散时，即形成突变界面，在界面附近相互反应形成化合物时，则得到化合物型界面；当两者之间有一定的溶解度时，便形成扩散型界面。从界面结合强度看，突变界面最差，扩散界面较好，化合物界面最好<sup>[53]</sup>。

在烧结过程中，三元硼化物陶瓷先于液相之前产生，粘结相形成液相之后，颗粒在液相表面张力的推动下发生位移，坯体开始致密化，颗粒相表面的原子逐渐溶解于液相，由于移动，颗粒之间开始靠拢、接触，三元硼化物在高速钢颗粒之间形成坚固的固相骨架，剩余液相填充于骨架及高速钢颗粒之间的间隙和空洞中。因此，烧制三元硼化物陶瓷相粉末高速钢时，主要是扩散型界面和化合物型界面，硬质相与粘结相紧密相连，相互锁紧，结合十分牢固（图 4-15）。

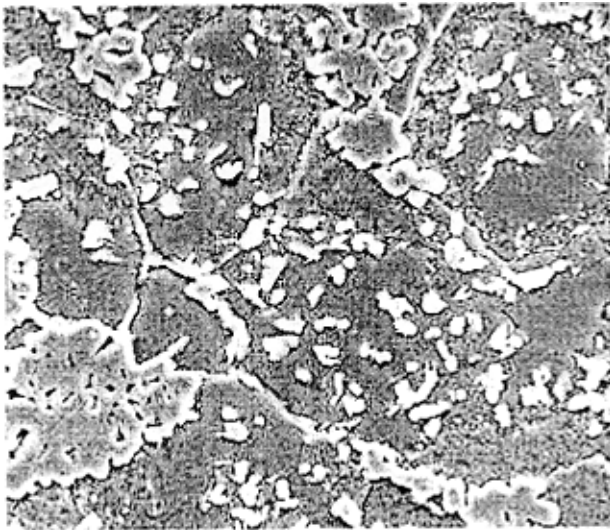


图 4-15 TBBC 生长形貌（×1000）

### 4.3.2 断面的相结构及成分

由断面的扫描电镜照片（图 4-16 至 4-21），结合 X 衍射图样（图 4-10），获

得的新型复合材料的主要组成相有三元硼化物陶瓷相  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 、粘结相为  $\alpha\text{-Fe}$  和高速钢基体。

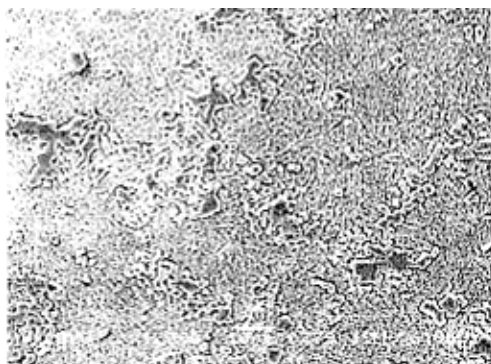


图 4-16 M2 粉末高速钢+10%TB 粉 ( $\times 1000$ )

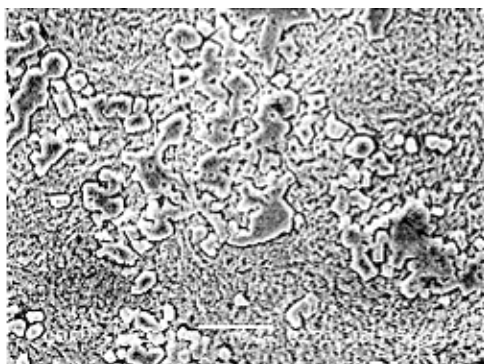


图 4-17 M2 粉末高速钢+10%TB 粉 ( $\times 2000$ )

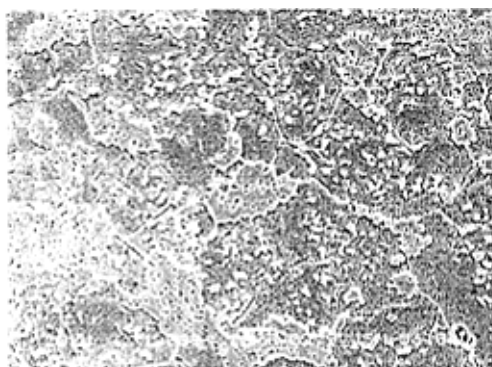


图 4-18 M2 粉末高速钢+15%TB 粉 ( $\times 1000$ )

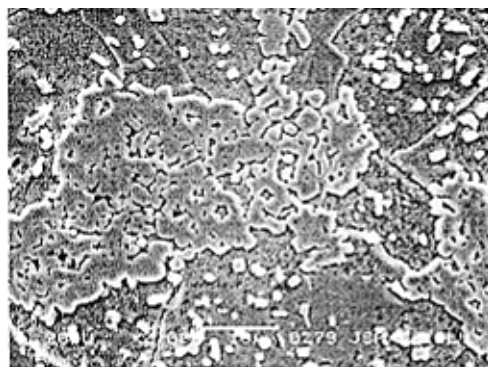


图 4-19 M2 粉末高速钢+15%TB 粉 ( $\times 2000$ )



图 4-20 M2 粉末高速钢+10%TB  
粉+Cr、Ni ( $\times 1000$ )

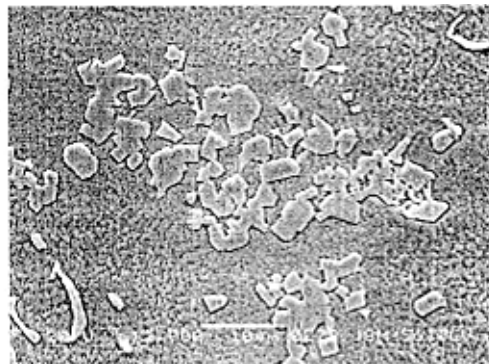


图 4-21 M2 粉末高速钢+10%TB  
粉+Cr、Ni ( $\times 2000$ )

用电子探针对断面进行面扫描分析, 获得关键元素 B、Mo 的分布, 如图 4-22、4-23 所示。

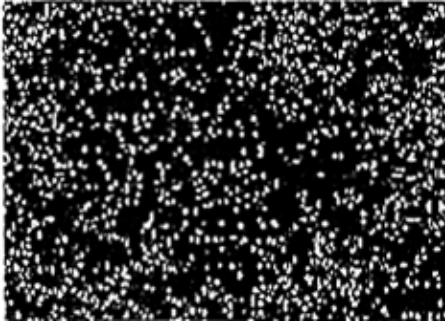


图 4—22 B 的元素分布(×780)

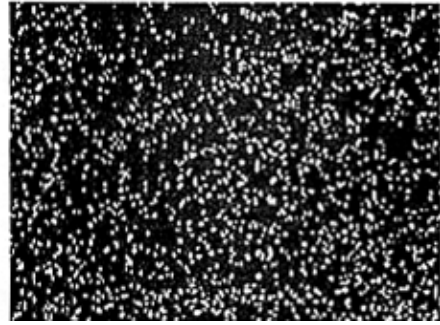


图 4—23 Mo 的元素分布(×780)

### 4.3.3 试样尺寸的变化

试样的初始尺寸都是  $\text{Ø}40\text{mm}$ 。烧结制品的收缩变化见表 4—2。

表 4-2 四种方案的试样收缩率

	M2	方案 1	方案 2	方案 3	方案 4
烧结后制品	$\text{Ø}36.2$	$\text{Ø}37.5$	$\text{Ø}38.6$	$\text{Ø}39.7$	$\text{Ø}38.8$
收缩率	9.5%	6.25%	3.5%	0.75%	3%

可见，TBBC 的加入对于抑制粉末高速钢的收缩非常有效，适量的加入就可以大幅度降低试样的收缩量。这是因为 TBBC 在烧结时，在经过液相的生成与颗粒的重新排列阶段、固相的溶解—再沉淀阶段两个阶段后，颗粒之间互相靠拢、接触、粘结并形成连续骨架。而正是由于固相骨架的存在，固相骨架的刚性阻碍了颗粒尤其是高速钢颗粒的更进一步地重新排列，因此它的存在大大降低了粉末高速钢烧结时的收缩。

### 4.4 复合材料的硬度

用 HVS-1000 显微硬度计和 HR—150A 洛氏硬度计对四种方案所制得的试样进行测量，每个试样分别测量 7 个值，然后取平均值作为该试样的硬度值。计算结果如表 4-3、4-4 所示：

表 4-3 四种方案的显微(维氏)硬度值

M2	方案 1	方案 2	方案 3	方案 4
HV2312	HV2275	HV2237	HV2185	HV2231

表 4-4 四种方案的宏观(洛氏)硬度值

M2	方案 1	方案 2	方案 3	方案 4
HRA79	HRA78	HRA77.5	HRA77	HRA78

由表 4-3、4-4 可知，随着 TBBC 含量的增加，复合材料的宏、微观硬度有微弱下降趋势，这是因为 TBBC 含量的增加导致了铁含量的增加，而铁含量的增加则导致原本用来替代粘结相 (Fe) 的 M2 高速钢相对减少。这样，添加的 TB 粉越多，则产生的铁越多，而 M2 高速钢的质量份数则越来越少。

## 4.5 耐磨性能实验及结果分析

### 4.5.1 复合材料的耐磨性

根据理论计算，在 TB 粉添加量为 10% 时，由 TB 粉产生的陶瓷颗粒为 8.28%，而由 TB 粉产生的铁为 2.58%；在 TB 粉添加量为 15% 时，由 TB 粉产生的陶瓷颗粒为 12.43%，而由 TB 粉产生的铁为 3.87%。

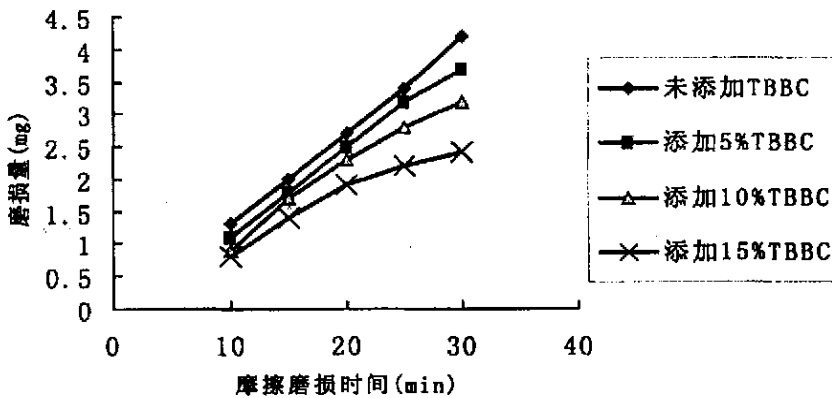


图 4-24 磨损量随时间的变化

摩擦磨损实验表明，添加了 15%TB 粉的复合材料(1197℃下烧结)的抗磨损能力提高了约 2 倍(如图 4-24 所示)，能够较大幅度的提高制品的使用寿命。复合材料的耐磨性随着 TBBC 含量的增加而增加。

而添加 15%TB 粉，分别在 1193℃及 1197℃下的烧结制品(图 4-4、4-24)的耐磨性能差异则说明：复合材料的耐磨性主要依靠的是反应产生的 TBBC 陶瓷颗粒，

含量越高则越耐磨。

从上述的分析可以知道，复合材料中含有大量的陶瓷硬质相，粘结相也具有较高硬度，在摩擦过程中，初期由于硬质相的承载面积较小，硬质相耐磨的作用没有得到充分发挥，和 M2 粉末钢(图 4-24,  $\times 500$ )相比较，磨损量的差别不大。随着摩擦时间的延长，硬质相承载面积增大(图 4-26,  $\times 500$ )，在粘结相的支撑作用下，硬质相的抗磨作用得到充分发挥，能够有效地抵御外来磨粒对基体的损伤。同时，可以将部分磨粒在表面的滑动摩擦与凿削变为滚动，减轻磨粒对覆层的磨损，从而表现出较高的抗磨性<sup>[58]</sup>。

由于采用真空烧结制备陶瓷强化相粉末高速钢，组织致密，缺陷显著下降，这些极大的限制了材料在磨损时产生磨损裂纹源和裂纹的扩散途径，减少了硬质颗粒磨损时剥落的可能性。

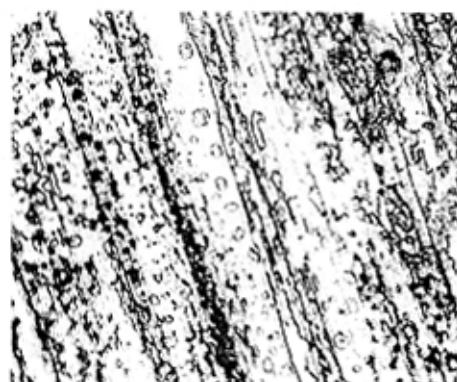
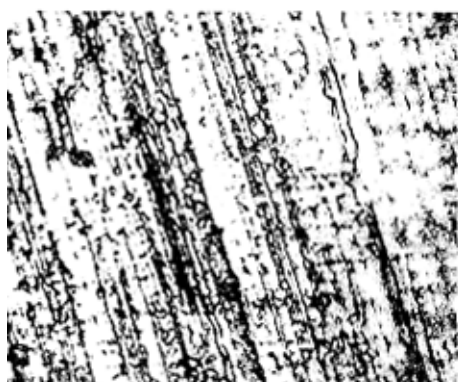


图 4-25 M2 粉末高速钢的摩擦形貌 ( $\times 500$ )      图 4-26 强化粉末高速钢摩擦形貌 ( $\times 500$ )

通常情况下，同类材料相互摩擦磨耗会产生粘着现象。将同一硬度(HRA89)的  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷(V30)与硬质合金(WC—10Co)进行滑动磨损试验，结果表明  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷不仅自身磨耗量小，而且对对磨材料的磨耗也很小。观察发现，在试样磨面上形成了一种玻璃状覆盖层<sup>[59]</sup>。

上述结果表明， $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  金属陶瓷具有优良的滑动磨损特性。这是由于滑动时，在金属陶瓷表面形成了一种由硼、铁、铝等元素组成的氧化薄膜，这种氧化薄膜具有某种特殊的润滑效果。

## 4.5.2 复合材料的磨损机制

由于  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒比基体材料的硬度高，在摩擦磨损过程中首先发生流失的是



基体合金，基体的流失将使  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒逐渐暴露出来。观察发现，金属陶瓷的磨损表现为磨料对基体的显微切削及反复“犁削”与“碾压”，由于塑性变形、位错缠结和空位等晶体缺陷的不均匀分布，在某些应力集中程度大、塑性变形剧烈和晶体结构缺陷密度较大的微区将首先产生微裂纹<sup>[60]</sup>。当裂纹扩展到一定尺寸且外应力大于金属陶瓷的断裂强度时，基体合金流失， $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒直接脱离基体而发生流失；其次，暴露于磨损表面的  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒将承受的法向应力和切向应力传递到其周边基体合金并使其发生塑性变形。 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒和基体合金的变形量并不完全一致，这将在界面处产生微裂纹<sup>[61]</sup>。随着微裂纹不断扩展， $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒与基体的结合力下降，最终陶瓷颗粒从基体脱落（图 4-27）。

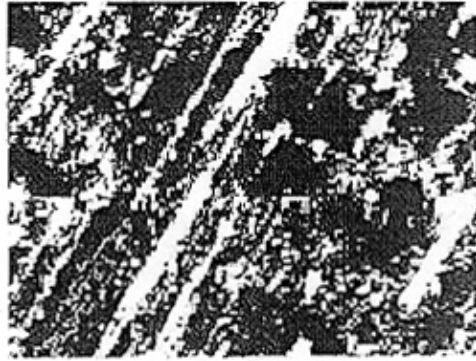


图 4-27 陶瓷颗粒脱落后摩擦面形貌（ $\times 1000$ ）

## 4.6 制品热处理结果及分析

### 4.6.1 热处理后的显微组织

在正常淬火后的组织是淬火马氏体、碳化物和残留奥氏体。随奥氏体化温度升高，碳化物溶解量增加，晶界碳化物明显长大，而且形状已失去原来的等轴形，淬火组织中出现黑色组织。



图 4-28 M2 粉末高速钢 ( $\times 500$ )

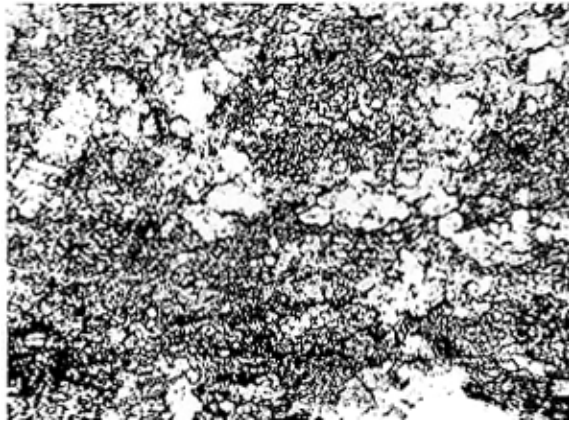


图 4-29 +5%TBBC 粉 ( $\times 500$ )

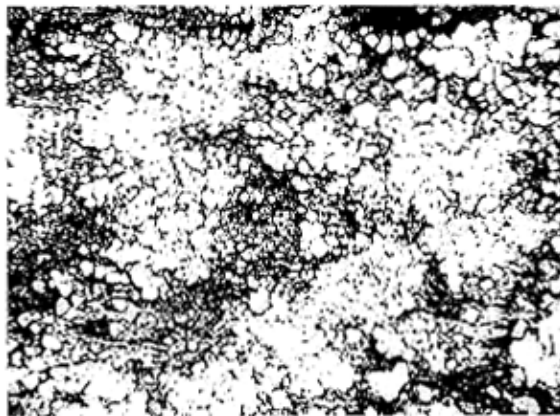


图 4-30 +10%TBBC 粉 ( $\times 500$ )

高速钢淬火后，回火过程中析出十分弥散的碳化物。对比图 4-10 至图 4-13，可以发现，硬质颗粒明显增多。

该过程的另一特征是显微组织的粗化。固相在液相中的溶解度随温度和颗粒的形状、大小而变化。小颗粒的溶解度高于大颗粒，因此，小的颗粒优先溶解，颗粒表面的棱角和凸起部分（具有较大的曲率）也优先溶解。在这种情况下，小的颗粒趋向减小，颗粒的表面趋向平整光滑；相反，溶液中一部分过饱和的原子在大颗粒表面沉析出来，使大颗粒趋于长大。这就是固相溶解和析出即通过液相的物质迁移过程。溶解和析出过程的结果是，颗粒的外形逐渐趋于球形，小颗粒逐渐缩小或消失，大颗粒更加长大<sup>[62]</sup>。

## 4.7 影响组织与性能的因素

### 4.7.1 合金元素的存在形式及其分布状况

合金元素对制品的作用及其对组织与性能的影响主要取决于这些合金元素的存在形式及其分布状况。美国学者的研究<sup>[63]</sup>初步说明了这一点。研究表明，钼的分布不受热处理的制约。由于它绝大部分分布于碳化物相中，故钼对基体的热处理影响也不大。

然而，铬的分布则截然不同。在退火状态下，约有 54% 的铬分布于碳化物相中，而在淬火态下，只有 21% 左右分布于碳化物相中。可见，铬的分布受热处理所控制，同时，铬大部分进入基体中，对基体的热处理有显著影响。

### 4.7.2 碳化物晶粒分布的均匀程度

制品的性能在一定程度上也取决于碳化物晶粒在组织中的分布状况，其分布越均匀，各向性能越趋于一致，材料的性能也就越好。

### 4.7.3 淬火组织中的残余奥氏体

在一般的合金工具钢中，由于淬火热处理前后具有不同比容的组织状态（奥氏体向马氏体）的变化，使淬火组织通常保留一部分残余奥氏体。意大利学者对 Ferro-TiC CM 合金进行真空热处理的研究表明<sup>[64]</sup>，当淬火温度在 1100℃ 以下时，CM 合金中没有残余奥氏体组织；当淬火温度过高（1150℃）时，CM 合金中就有残

余奥氏体出现，同时，经 $-80^{\circ}\text{C}$ 冷处理后，合金硬度略有提高，这是残余奥氏体进一步转变成马氏体的结果。

#### 4.7.4 碳化物桥结相

在粉末合金中经常会出现桥结相，即把碳化物晶粒桥结起来的非钢基体组织。桥结相的特点是硬而脆，并且在热处理中难以消除。它不仅使合金的强度、韧性降低，而且使合金退火硬度偏高，从而导致合金机械加工性能恶化，造成加工过程中工件崩块、严重时会对锻件产生不利影响。有研究<sup>[65]</sup>表明，碳是产生桥结相的重要根源，为了减少或防止桥结相的产生，必须严格控制碳含量。从原材料的选择到工艺过程的控制应尽量避免造成合金增碳。

## 第5章 结论与展望

1、FeB 粉、Mo 粉、M2 高速钢粉在 1193℃下真空烧结，可以制得三元硼化物强化粉末高速钢。

2、脆性的 FeB 完全转化，陶瓷颗粒产生于粉末高速钢的颗粒缝隙之间，物相间结合牢固。

3、烧结温度将随着 TBBC 含量的增加而有所增加。

4、添加了 Cr、Ni 的复合材料的颗粒细小，烧结质量较好。

5、复合材料的耐磨性随陶瓷强化相的增多而提高，添加了 15% TB 粉的抗磨损能力较未强化粉末高速钢提高了约 2 倍。

6、三元硼化物陶瓷强化相粉末高速钢的摩擦磨损曲线有随着摩擦时间的延长而有趋于平缓的趋势，说明其高温耐磨性要远好于普通粉末高速钢。

7、TBBC 的加入对于抑制粉末高速钢的收缩非常有效，适量的加入就可以大幅度降低试样的收缩量。

通过本文的研究，作者认为有必要在以下几个方面进一步开展深入研究：

1、对复合材料进行抗弯强度性能测试，进一步分析材料的性能，并优化有关技术参数。

2、将该新型材料加工成刀具，进行切削试验，检验其在生产实践中的可靠性及耐用度。

3、加大陶瓷的加入质量份数，进一步摸清强化规律。

## 参考文献

- [1] 高家诚, 张廷楷. 烧结高速钢的进展[J]. 四川有色金属, 1997, vol 2: 31~34.
- [2] 金志浩, 高积强, 乔冠军. 工程陶瓷材料[M]. 西安交通大学出版社, 2000, 09.
- [3] 王永国, 李兆前. 反应硼化烧结法制备三元硼化物基耐磨覆层材料[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(2): 210~213.
- [4] 王永国, 曹元, 李兆前, 等. 硬质覆层材料的微观结构分析[J]. 电子显微学报, 2002, 21(4): 461-465.
- [5] 王祥等. Fe=Al2O3 复合材料工艺参数的研究[J]. 粉末冶金技术, 1994, 12(3).
- [6] 姜军生等. 陶瓷刀具材料的现状与发展[J]. 山东陶瓷, 2000, 23(1).
- [7] 新野正之, 平井敏雄, 渡边龙三. 日本复合材料学会志[J]. 1987, 13(6).
- [8] Mihara T et al. In: Levy M, Mcavoy B M eds. IEEE 1993 Ultrasonics Symposium Proceedings, Vol. 1, New York: 1993, 617.
- [9] Zhu Jingchuan, Lai Zhonghong, Yin Zhongda, et al. Fabrication of ZrO<sub>2</sub>-NiCr functionally graded material (FGM) by power metallurgy[J]. Mater Chem Phys, 2001, 68(1-3).
- [10] 范秋林, 胡行方, 郭景坤. Ni-ZrO<sub>2</sub>精细功能梯度材料的设计、制备和分析[J]. 无机材料学报, 1996, 11(4).
- [11] 武安华, 李江涛, 葛吕纯等. Si/C功能梯度材料的制备和评价[J]. 无机材料学报, 2001, 16(6).
- [12] 钦征骑. 新型陶瓷材料手册[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996.
- [13] 株洲硬质合金厂. 钢结硬质合金[M]. 冶金工业出版社, 1982, 8.
- [14] 株洲硬质合金厂. 硬质合金的生产[M]. 冶金工业出版社, 1976, 4.
- [15] 吉田邦彦. 小批量生产硬质合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [16] 吴铭方等. SiC陶瓷与金属连接[J]. 华东传播工业学院学报, 1999, 13(5).
- [17] 刘军红等. 双层陶瓷复合材料与钢钎焊接头界面的微观组织结构[J]. 焊接学报, 2002, 23(4).
- [18] 侯先钦等. MgO添加量对95瓷耐磨性的影响[J]. 山东建材学院学报, 1999, 13(3).
- [19] 陆章明. 影响95瓷烧结温度的若干因素[J]. 河北陶瓷, 1994, 22(1).
- [20] 李晓明, 吴清顺, 蔡飞虎. 特种不定形耐火材料及不烧耐火砖[M]. 第一版, 北京: 业经工业出版社, 1992, 8.

- [21] 马南钢等. 低温烧结的高强刚玉瓷研究[J], 武汉交通科技大学学报, 1995, 19 (1).
- [22] 李世普, 孙淑珍等. 探讨纯刚玉瓷化学增强的机理[J], 硅酸盐学报, 1985, 13 (1).
- [23] 李标荣. 电子陶瓷工艺原理[M], 武汉: 华中工学院出版社, 1986.
- [24] 金格瑞, WD 等. 陶瓷导论[M], 清华大学无机非金属材料教研组译, 北京: 中国建筑出版社, 1982, 63—75.
- [25] 张清纯. 陶瓷材料的力学性能[M], 北京: 科学出版社, 1987, 12~41.
- [26] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [27] 刘志国. 浅析氧化铝陶瓷制作工艺[J], 佛山陶瓷, 2002, 12 (8).
- [28] 张国军, 金宗哲. 颗粒增韧陶瓷的增韧机理[J], 硅酸盐学报, 1994, 22 (3).
- [29] 茅东升, 郇剑, 郭绍义等. 一种新型陶瓷的冲蚀磨损耐磨性[J], 稀有金属材料与工程, 1997, 26 (3).
- [30] Mou Jun (牟军), Mao Zhiyuan (毛志远) et al. Mater Sci and Eng (材料科学与工程), 1994, 12 (2).
- [31] 袁国洲, 黄汉泉. 陶瓷高速喷沙咀的研制[J], 中国有色金属学报, 1999, 9 (3)
- [32] Huang peiyun (黄培云) ed. Principle of Powder Metallurgy (粉末冶金原理), Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982, 63~75.
- [33] 吴萍, 周吕积, 唐西南. 激光合金化熔覆制备耐磨陶瓷梯度涂层[J]. 金属学报, 1994, 30(1):B508-512.
- [34] 费尔多琴科 HM 等著. 徐润泽等译, 现代摩擦材料[M], 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [35] 韩凤麟. 粉末冶金零部件[M], 北京: 机械工业出版社, 1991.
- [36] Kumar K S, Lawley A. Powder Metallurgy T15 Tool Steel, Part I Characterization of Powder and Hot Isostatically Pressed Material, Metal Trans, 1991, A22: 2733—2745.
- [37] 马文, 沈卫平等. 多孔陶瓷的制造工艺及进展[J], 粉末冶金技术, 2002, 20 (6).
- [38] 闫康平, 傅式锟, 陈匡平. 金属陶瓷复合镀层对粉末冶金模具的表面强化[J], 粉末冶金技术, 1994, 12 (4).
- [39] 干维邦. 材料工艺学[M], 第二版, 北京: 冶金工业出版社, 1994.
- [40] 师吕绪. 材料科学技术百科全书[M], 北京: 中国大百科全书出版社, 1995.
- [41] GB 罗森伯格. 美国耐火材料[M], 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [42] 李世普主编. 特种陶瓷工艺学[M], 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991.
- [43] 顾立德. 特种耐火材料[M], 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [44] 曾汉民主编. 高技术新材料要览[M], 北京: 北京中国科学技术出版社, 1993.

- [45] Bahadur S, Yang Chennan. Friction and wear Behavior of Tungsten and Titanium Carbide coatings[J]. Wear, 1996, 196:156.
- [46] 李世普, 陈晓民. 生物陶瓷[M], 武汉: 武汉工业大学出版社, 1989.
- [47] Hellman P, Larker H. The ASEA / STORA Process. Modern Development in Powder Metallurgy, NEW York, Plenum PM, Vor, 1970, 573~582.
- [48] Bahadur S, Yang Chennan. Friction and wear Behavior of Tungsten and Titanium Carbide coatings[J]. Wear, 1996, 196:156.
- [49] 徐维新, 薛文龙译. 精细陶瓷技术[M], 上海: 上海交通大学出版社, 1989.
- [50] 邱关明编著. 新型陶瓷[M], 北京: 兵器工业出版社, 1993.
- [51] 陈俊严译. 最新精细陶瓷技术[M], 北京: 中国建筑工业出版社, 1988.
- [52] 王零森. 特种陶瓷[M], 长沙: 中南工业大学出版社, 1994.
- [53] Hoyle G. High speed steels, 1988, Butterworths, London: 95.
- [54] 魏仑. 激光熔覆镍基金属陶瓷涂层的研究[D], 昆明: 昆明理工大学, 2001.
- [55] 陈蓓, 丁培道. 强界面结合层状陶瓷研究现状及增韧机制[J], 材料导报, 2001, 15(6).
- [56] Lugscheider E Knotek O, Barimani C, et al. PVD hard coated reamers in lubricant-free cutting[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 112:146~151.
- [57] 王永国, 李兆前, 曹元, 等. 硬质覆层材料的磨损性能研究[J]. 机械工程材料, 2002, 26(4):30~34.
- [58] 王永国, 曹元, 李兆前, 等. 浆料法制备钢用硬质覆层材料 [J]. 金属学报, 2001, 37(11):1208~1212.
- [59] 邓建新, 艾兴, 李久立, 等. 硅酸盐学报, 1998, 26(1): 69~74.
- [60] Kerans PJ, Hay R S. Ceram Bull. 1989, 68(2): 429.
- [61] 驹井正雄, 高木研一. 高强度硼化物系金属陶瓷[J]. 国外难熔金属与硬质合金, 1998, 14(1):52~63.
- [62] Sikder A K, Misra D S, Singhal D, et al. Surface engineering of metal-diamond composite coatings on steel substrates using chemical vapour deposition and electroplating routes[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 114:230~234.
- [63] Martin Epner & Eric Gregory, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1960, 2, Vol. 218, 117~121.
- [64] A. Bavaro, L. Caporali, La metallurgia italiana, 1978, 70, No. 2, 62~65.
- [65] 株洲硬质合金厂. 钢结硬质合金[M], 冶金工业出版社, 1982, 8, 112~113.



## 致 谢

本文是在导师周小平教授的悉心指导下完成的。在论文工作期间，导师渊博的知识、勤奋忘我的工作精神、严谨求实的治学态度、诲人不倦的育人作风、正直无私的品格，给学生留下了深刻的印象，必将终身受益。在此仅向导师表示衷心的感谢！

在专业学习及实验过程中，同时也得到了机械工程学院材料成型教研室及实验中心的老师和我的师兄弟、师兄妹们的热心帮助，在此一并表示感谢。

感谢我的爱人、父母、各位亲人对我学习的支持和付出。向所有关心与帮助过我的领导、同事表示诚挚的谢意！

## 附录

攻读硕士学位期间发表的学术论文（署名单位均为湖北工业大学）：

1. 三元硼化物强化相粉末高速钢的研制，河南冶金，2005，5（2），1/2.
2. 三元硼化物强化粉末高速钢的摩擦磨损特性研究，工具技术（已录用），1/2.