



(Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷的制备与 耐腐蚀性能

李文虎^{1,2}, 樊战博¹, 艾桃桃^{1,2}, 董洪峰^{1,2}, 张良¹

(1. 陕西理工大学 材料科学与工程学院, 汉中 723000;

2. 陕西理工大学 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室, 汉中 723000)

摘要: 采用放电等离子热压烧结工艺制备了不同W掺杂量的(Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷, 对金属陶瓷的物相组成、微观组织结构和耐腐蚀性进行了表征与分析。结果表明: 制备的(Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷主要由(Mo,W)₂NiB₂陶瓷相和Ni基黏结相组成。当W掺杂量(摩尔分数)为0.15%时, (Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷表现出最佳的耐腐蚀性能, 具有最大的自腐蚀电位和最小的自腐蚀电流密度, 分别为-0.889 V(vs SCE)和53.31 μA/cm², 腐蚀表面所形成的具有保护作用的钝化膜电阻最大, 为34.99 kΩ/cm²。

关键词: (Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷; 微观组织; 耐腐蚀性能

文章编号: 1004-0609(2022)-04-1036-08

中图分类号: TG148

文献标志码: A

引文格式: 李文虎, 樊战博, 艾桃桃, 等. (Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷的制备与耐腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(4): 1036-1043. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37964

LI Wen-hu, FAN Zhan-bo, AI Tao-tao, et al. Preparation and corrosion resistance of (Mo,W)₂NiB₂ based cermets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(4): 1036 - 1043. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37964

金属陶瓷材料是一种介于金属与陶瓷之间的先进结构材料^[1], 兼具金属的良好塑性、传热性和受热形变小的优异性能, 以及陶瓷优异的抗氧化、耐高温、耐磨耐蚀等良好性能^[2]。目前, 金属陶瓷材料凭借其优异的耐高温抗磨损性能, 在机床刀具、易磨损管道等工业领域已经得到广泛应用^[3-6]。与WCoB和Mo₂FeB₂基金属陶瓷材料相比, Mo₂NiB₂基金属陶瓷材料具有更加优异的耐腐蚀性能^[7-9]。

TAKAGI等^[10]研究发现, 合金元素Fe、Co、Ti、Zr、Nb、W等的掺杂不改变Mo₂NiB₂基金属陶瓷主晶相的晶体结构。WANG等^[11]研究发现,

Mo₂NiB₂基金属陶瓷涂层在制备过程中原位合成的Mo₂NiB₂相和{FeM}相具有较好的耐腐蚀性, 在n(Mo):n(B)比为0.8时, Mo₂NiB₂基金属陶瓷涂层耐蚀性最佳。SHIOTA等^[12]研究了50℃环境下, 在10%盐酸和硝酸中, 腐蚀20h后的腐蚀失重, 发现添加Cr和V的Mo₂NiB₂基金属陶瓷在盐酸中的耐腐蚀性明显高于SUS304不锈钢。张恒等^[13]研究了Mo₂NiB₂基金属陶瓷在5%NaCl(质量分数)腐蚀液中的极化曲线, 发现在添加5%Cr(质量分数)后的Mo₂NiB₂基金属陶瓷的极化曲线中出现了钝化区, 故而其表现出更加优异的耐腐蚀性能。但TAKAGI等^[10]研究也表明, Ti、Zr、Nb和W的掺杂会降低

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51602186); 陕西省自然科学基金资助项目(2020JM-599, 2020JQ-870); 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室开放项目(SLGPT2019KF01-04)

收稿日期: 2021-03-30; **修订日期:** 2021-07-14

通信作者: 李文虎, 副教授, 博士; 电话: 0916-2641512; E-mail: ccwhli@163.com

Mo₂NiB₂基金属陶瓷的抗弯强度和断裂韧性。

目前,关于W掺杂制备的(Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷的耐腐蚀性能的研究尚不充分,本研究采用放电等离子热压烧结工艺制备了不同W掺杂量的(Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷,并对金属陶瓷的物相组成、微观组织结构和耐腐蚀性进行了表征与分析,力求揭示其耐腐蚀机制。

1 实验

本文采用纯Mo粉(粒度为2 μm,纯度为99.98%)、Ni粉(粒度为2 μm,纯度为99.5%)、B粉(粒度为1 μm,纯度为99.9%)、W粉(粒度为2 μm,纯度为99.98%)和C粉(粒度为1.5 μm,纯度为99.98%)为实验原料,以Ni-6B-48Mo-0.8C(质量分数,%)为基础组成,设计不同摩尔分数(0.05%,0.1%,0.15%和0.2%)的W取代等量的Mo,从而制备出不同W掺杂量的(Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷。其具体化学成分分配比如表1所示。

表1 实验原料的成分分配

Table 1 Composition ratio of raw materials

Sample No.	Mass fraction/%				
	Mo	Ni	B	C	W
0 [#]	48.0	46	6	0.8	0
1 [#]	43.2	46	6	0.8	9.2
2 [#]	38.4	46	6	0.8	18.4
3 [#]	33.6	46	6	0.8	27.6
4 [#]	28.8	46	6	0.8	36.8

称量不同粉末后装进刚玉球磨罐中进行球磨混料,球料质量比为1:1,球磨机转速为150 r/min。球磨混料后过300目筛(孔径48 μm),装入直径为50 mm的石墨模具中,进行真空放电等离子烧结。其详细工艺参数如下:升温速度为50 °C/min,烧结压力为3.75 T,烧结时控制最高烧结温度为950 °C,真空度大于1×10⁻² Pa。使用线切割机床将烧结试样分别加工成5 mm×5 mm×10 mm的测试样品;然后将切割好的试样在80[#]~2000[#]的金相砂纸上分别进行粗磨、细磨及抛光处理,进行微观组织观察和电化学测试。

用日本理学公司生产的D/max-2200PC型X射线衍射仪对试样进行物相检测分析,具体实验参数

如下:选择Cu K_α靶作为辐射源,管电压为40 kV,管电流为40 mA,衍射角度2θ为20°~80°,扫描速度为4 (°)/min。用FeCl₃、HNO₃和无水乙醇按相应配比配制腐蚀液,将腐蚀好的样品在JSM-6390LV型扫描电子显微镜进行显微组织观察。

用饱和氯化钾溶液制成的电极作参比电极,测试试样为工作电极,铂电极为反电极,在3.5%NaCl溶液中,采用三电极电化学电池对制得的金属陶瓷试样进行电化学试验测试。测试时,先去除试样表面的氧化膜,并测量开路电位,待电位稳定后,在10⁻¹ Hz至10⁵ Hz的频率范围内以10 mV的振幅测量金属陶瓷的电化学阻抗谱,然后测量试样的Tafel曲线,设置电压区间为-1.2 V至+1 V,扫描速度为0.5 mV/s。

2 结果与分析

2.1 (Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷的物相组成与微观组织

图1所示为不同W掺杂量的(Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷的XRD谱。从图1可以看出,用放电等离子烧结法制备的W掺杂Mo₂NiB₂基金属陶瓷,Mo₂NiB₂相的特征衍射峰向低布拉格角度发生了微弱偏移。这是因为Mo的原子半径略小于W的原子半径,W固溶进入到Mo₂NiB₂相后,进而取代了Mo₂NiB₂相中的部分Mo,形成了(Mo,W)₂NiB₂陶瓷相。根据布拉格方程 $2d \sin \theta = n\lambda$ 可知,衍射级数 n 与X射线的波长 λ 没有发生改变时,衍射面间距 d 变大, $\sin \theta$ 的值就会减小;由正弦定理可知,在0°~90°的范围内, θ 也会随 $\sin \theta$ 的减小而减小,因此(Mo,W)₂NiB₂的衍射峰会向低布拉格角度方向发生偏移。此外,由于少量Mo固溶到Ni基黏结相中,形成了固溶体相,也引起了晶体结构发生畸变;由布拉格方程可知,Ni的特征衍射峰也会向低布拉格角度方向发生偏移。另外,随着W掺杂量的逐渐增多,(Mo,W)₂NiB₂陶瓷相的体积分数越来越大,其特征衍射峰的峰强越来越强,从而说明W的掺杂能够促进(Mo,W)₂NiB₂固溶体相的形成。

根据YUAN等^[4]的研究可知,在掺杂W的Mo₂NiB₂基金属陶瓷的烧结过程中,烧结温度为800 °C左右时,Mo与B发生反应进而生成MoB;随着烧结温度的进一步升高,生成的MoB将会与

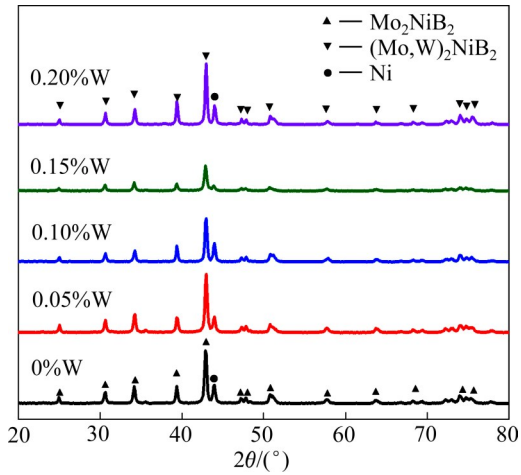


图1 不同W掺杂量的 $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的XRD谱
 Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{NiB}_2$ based cermets doped with different W doping contents

Ni发生反应从而生成 Mo_2NiB_2 相。伴随 Mo_2NiB_2 相的形成, W固溶进入到 Mo_2NiB_2 相中, 进而与 Mo_2NiB_2 中的部分Mo发生取代反应, 最终形成了 $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{NiB}_2$ 。其详细反应过程如下:



图2所示为不同W掺杂量的 $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的微观组织。从图2中可以看出, $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷主要由两相组成, 陶瓷相 $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{NiB}_2$ 呈浅灰色, Ni基黏结相呈深灰色。掺杂0.05%和0.1%W时, Ni基黏结相均匀包裹着 $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{NiB}_2$ 陶瓷相, 孔隙率较少, 组织致密性较高。从图2(e)中可以看出, 由于硬质相与黏结相两相分布的均匀性

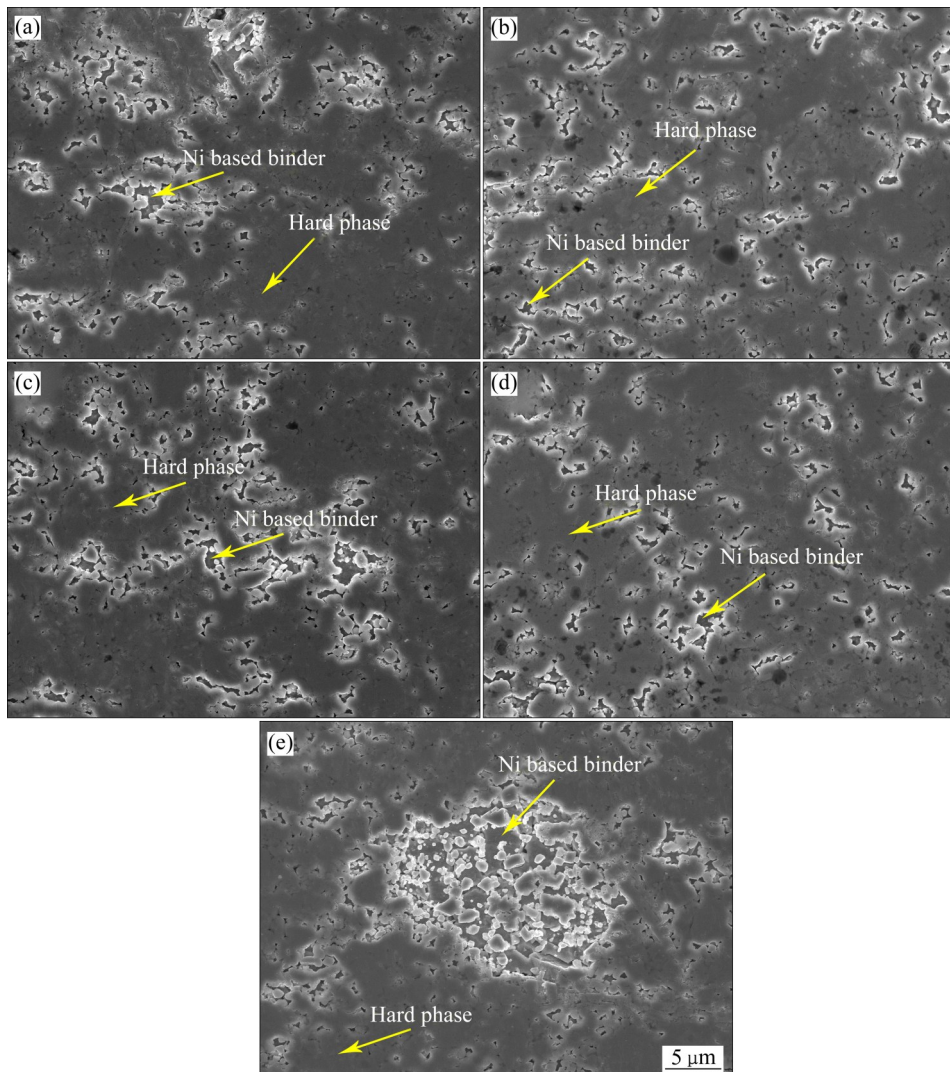


图2 不同W掺杂量的 $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的微观组织

Fig. 2 Microstructures of $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{NiB}_2$ based cermets doped with different W doping contents: (a) Undoped; (b) 0.05%W; (c) 0.1%W; (d) 0.15%W; (e) 0.2%W

变差, 并且有较多的孔洞生成, 使材料的组织致密性降低。

2.2 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的力学性能

表2所列为不同W掺杂量的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的硬度、抗弯强度和断裂韧性。从表2可以看出, 通过掺杂, W与部分Mo发生原子占位取代反应, W固溶进入到 Mo_2NiB_2 硬质相中, 形成 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 陶瓷固溶体相, 晶体结构产生较大的变形, 伴随晶体结构的畸变, 使得 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 固溶体相比 Mo_2NiB_2 硬质相能够承受更大的外部载荷, 表现为金属陶瓷的硬度值增大。当W掺杂量为0.1%时, 金属陶瓷的抗弯强度值最大, 为823.36 MPa; 当W掺杂量增大到0.2%时, 试样的抗弯强度值最小, 为755.74 MPa。当W掺杂量为0.05%和0.1%时, W取代了部分Mo, 形成了 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 固溶体相, 进而对基体起到了固溶强化的作用, 因此 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的抗弯强度值得到提高。当W掺杂量为0.15%时, 抗弯强度值开始降低, 主要是由于W掺杂量超过一定值时, 烧结试样的致密性降低, 抗弯强度值下降。根据余海州等^[15]的研究可知, 金属陶瓷断裂韧性随着黏结相含量的增加而增大。W的掺杂使 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的断裂韧性开始逐渐降低, 主要原因是金属W具有较大的硬度, 但是延展性能差, 不能充分吸收裂纹扩展时的能量, 因此不能显著改善 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的断裂韧性。

表2 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的密度与力学性能

Table 2 Density and mechanical properties of $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ cermets

Sample No.	Rockwell hardness, HRA	Flexure strength/MPa	Fracture toughness/($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
0 [#]	81.1	727.92	18.19
1 [#]	83.9	766.56	16.72
2 [#]	84.2	823.36	14.82
3 [#]	85.6	789.25	10.58
4 [#]	85.5	755.74	10.03

2.3 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的耐腐蚀性能

图3所示为不同W掺杂量的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的极化曲线图。从图3中可以看出, Tafel曲

线表现出典型的阳极极化行为, 未掺杂W的 Mo_2NiB_2 基金属陶瓷的自腐蚀电位最小, 掺杂0.15%W的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的自腐蚀电位最大, 而且发现掺杂W后的所有 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的自腐蚀电位均发生右移, 即自腐蚀电位增大。这说明合金元素W的掺杂导致生成 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 相, 能够明显提高材料的耐腐蚀性能。从图3还可以看出, 虽然不同W掺杂量的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的阴极支路都表现出相似的电化学腐蚀行为, 但其阳极支路中的电化学腐蚀行为却不尽相同, 并且发现在一定范围内, 腐蚀电流密度不随腐蚀电位的增大而增大。这表明在腐蚀表面形成了一层钝化膜, 阻止了材料的电化学腐蚀过程, 进而对材料起到了保护作用。然而随着腐蚀电位的继续增大, 材料表面的钝化膜层被击穿, 腐蚀电流密度再次随着腐蚀电位的增大而增大。

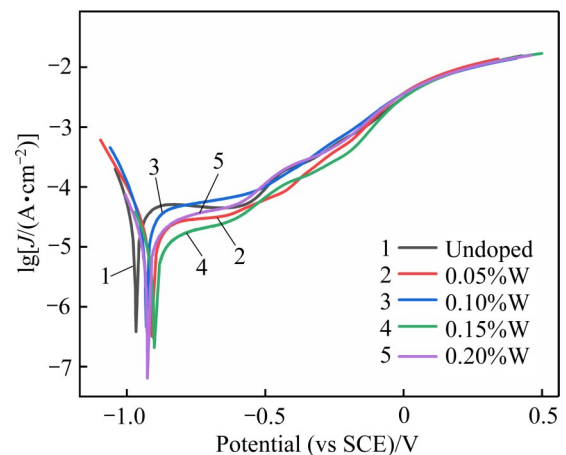


图3 不同W掺杂量的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的极化曲线图

Fig. 3 Polarization curves of $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ based cermets doped with different W doping contents

图4所示为不同W掺杂量的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的电化学腐蚀形貌。从图4中可以看出, 经过电化学腐蚀后, 所有 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的腐蚀表面均有腐蚀坑洞出现。随W掺杂量的增多, 试样表面的腐蚀坑数量减少, 说明W的掺杂能够使 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的耐腐蚀性能提高。当W掺杂量增加到0.15%时, 试样表面的腐蚀坑数量最少(见图4(d)), 表明此掺杂量下的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的耐腐蚀性能最好。随着W掺杂量的继续增多, 腐蚀坑数量再次增多, 并且腐蚀坑深度加

深,表明材料的耐腐蚀性能相对下降。

表3所列为不同W掺杂量的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的电化学腐蚀参数值。从表3中可以看出,所有样品的自腐蚀电位在 $-0.889\sim-0.933\text{ V}$ 范围内变化,自腐蚀电流密度在 $53.311\sim 130.171\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 范围内变化。未掺杂W的 Mo_2NiB_2 基金属陶瓷的自腐蚀电流密度值最大,说明此时材料的耐腐蚀性能最差。掺杂W后, $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷自腐蚀电流密度减小。当W掺杂量为0.15%时, $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的自腐蚀电位值最大,而且此时相应的自腐蚀电流密度最小,表明此时的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷材料的耐腐蚀性能最佳。

图5所示为不同W掺杂量的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金

表3 不同W掺杂量的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的电化学腐蚀参数

Table 3 Electrochemical corrosion parameters of $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ based cermets doped with different W doping contents

Sample No.	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
0 [#]	-0.933	130.171
1 [#]	-0.896	84.485
2 [#]	-0.918	108.774
3 [#]	-0.889	53.311
4 [#]	-0.915	79.773

属陶瓷的电化学阻抗谱。图5(a)所示为不同W掺杂量的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷在3.5%NaCl溶液中的

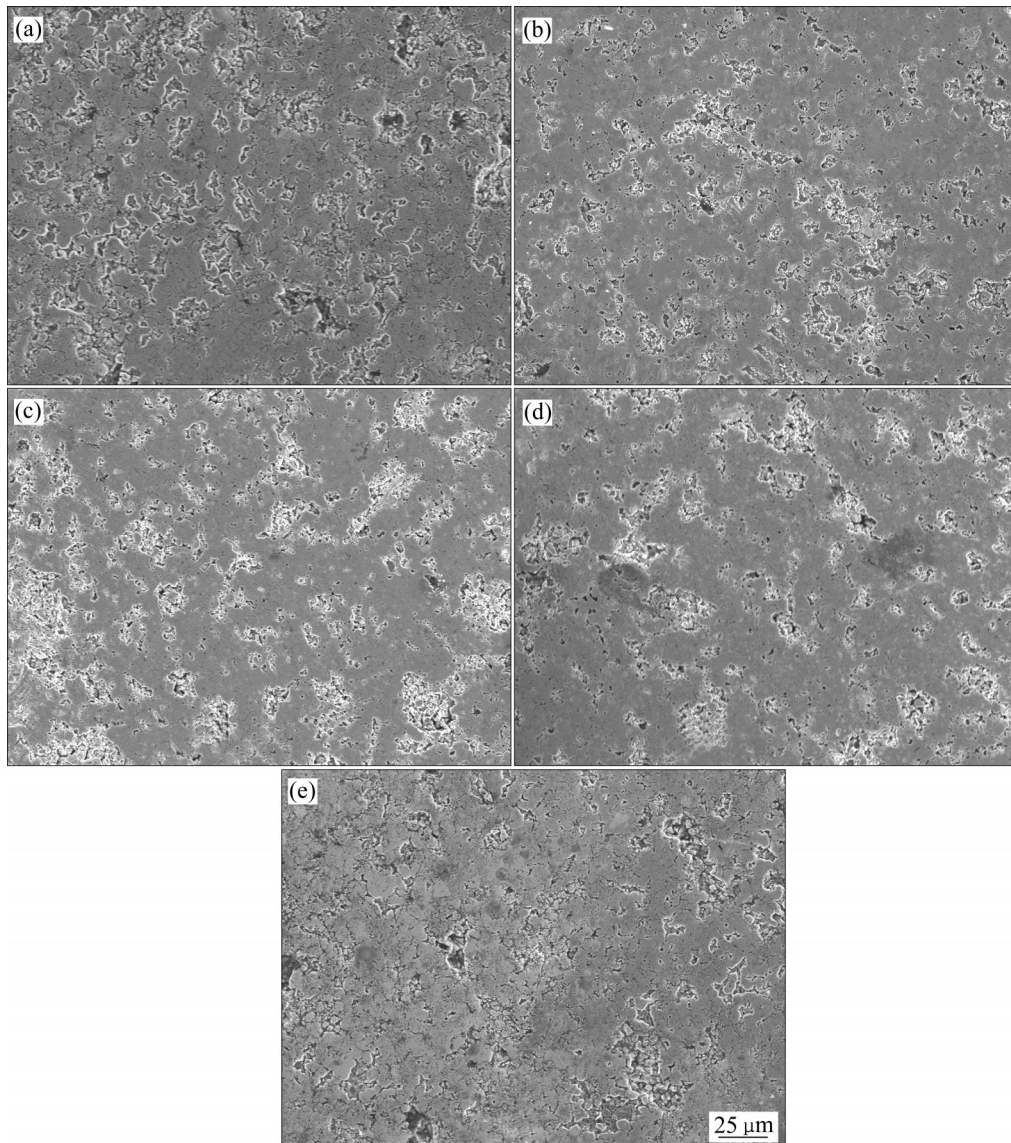


图4 不同W掺杂量的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的电化学腐蚀形貌

Fig. 4 Electrochemical corrosion morphologies of $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ based cermets doped with different W doping contents: (a) Undoped; (b) 0.05%W; (c) 0.1%W; (d) 0.15%W; (e) 0.2%W

Nyquist 图谱。从图 5(a)中可以看出, 未掺杂 W 的 Mo_2NiB_2 基金属陶瓷的容抗弧半径最小, 表明此时材料的耐腐蚀性能最差; 当 W 掺杂量达到 0.15% 时, $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷材料的容抗弧半径最大, 说明此时的材料具有最佳的耐腐蚀性能, 这与 Tafel 曲线腐蚀参数中得出的结论相一致。

图 5(b)所示为频率与相角的 Bode 图谱。从图 5(b)中可以看出, 在 $10^{-1}\sim 10^0$ Hz 的低频范围内, 掺杂 0.15%W 的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷材料的相角值基本上不随频率的变化而发生变化, 这可能与腐蚀表面形成的起保护作用的钝化膜的双层结构有关。钝化膜的双层结构由外部多孔层和内部致密层组成。此外, 还发现当 W 掺杂量达到 0.15% 时, $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷材料的相角值最大, 约为 63° , 说明此时材料的耐腐蚀性能相对较好。

使用电化学工作站自带的 ZSimpWin 3.5 软件

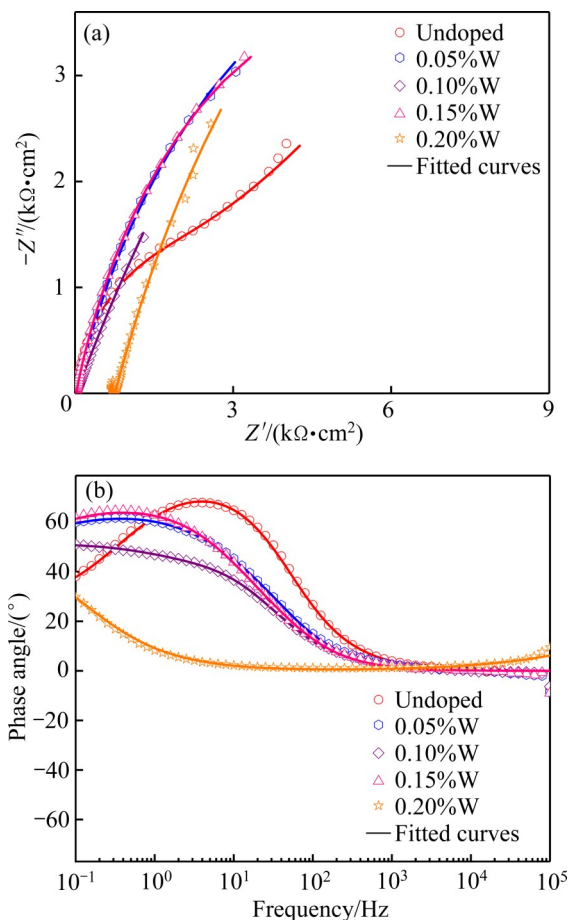


图 5 不同 W 掺杂量的 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的电化学阻抗谱

Fig. 5 Electrochemical impedance spectra of $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ based cermet doped with different W doping contents: (a) Nyquist plots; (b) Bode phase plots

对所测得的电化学阻抗数据进行等效电路拟合, 确定等效电路为 $R(Q(R(QR)))$, 得到的等效电路模型图如图 6 所示。 R_s 为腐蚀溶液中的电阻, R_p 为钝化膜外部多孔层的电阻, R_b 为钝化膜内部致密层的电阻, Q_p 为常相位角原件, Q_b 为钝化膜内部致密层的电容。其中, R_p 和 R_b 与电化学腐蚀过程中电荷的转移有关。

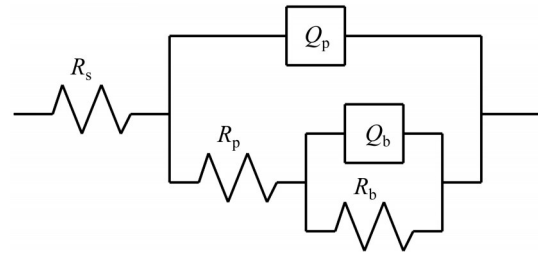


图 6 等效电路模型图

Fig. 6 Equivalent circuit model diagram

对测得的所有电化学阻抗谱图进行数据拟合, 得到电化学阻抗拟合参数, 如表 4 所示。从表 4 中可以看出, 一方面, 所有样品的 R_b 值都比 R_p 值大, 且 R_p 值相对较小, 说明钝化膜外部多孔层的电阻值较小, 孔洞率较大, 几乎不对腐蚀过程起作用; 另一方面, 钝化膜内部致密层的电阻 R_b 值较大, 说明在电化学腐蚀过程中, 钝化膜内部致密层对 Mo_2NiB_2 基金属陶瓷材料的耐腐蚀性能起重要作用, 能够阻止材料的电化学腐蚀过程。此外, 发现未掺杂 W 的 Mo_2NiB_2 基金属陶瓷材料的 R_b 值最小, 为 $4.69 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$, 说明此时材料的耐腐蚀性能较差。当 W 掺杂量达到 0.15% 时, $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷材料的 R_b 值最大, 为 $34.99 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$, 说明此时材料具有相对优异的耐腐蚀性能。

2.4 $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ 基金属陶瓷的耐腐蚀机制

W、Mo、Ni、B 的原子半径分别是 0.141 nm 、 0.140 nm 、 0.124 nm 、 0.095 nm , 可以看出, W 和 Mo 的原子半径比较接近, W 容易取代 Mo, 进入到 Mo_2NiB_2 的晶格, 这样就减少了掺杂 W 原子在基体中的偏析, 使得 W 在陶瓷相中分布得更为均匀。由于 W 原子半径略大于 Mo 原子半径, 从而造成 Mo_2NiB_2 晶面间距的增大, 降低了金属陶瓷材料中钝化元素原子的运动阻力, 增强了原子的扩散能力, 使得金属陶瓷表面钝化膜更容易形成。另外, W 在陶瓷相中分布的均匀性也提高了陶瓷表面钝化

表4 不同W掺杂量的(Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷的电化学阻抗拟合参数Table 4 Electrochemical impedance fitting parameters of (Mo,W)₂NiB₂ based cermets with different W doping contents

Sample No.	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_p/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_b/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_b/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	Measure error/%
0 [#]	22.09	0.89	1389	0.35	4.69	4.23
1 [#]	20.20	0.91	44.45	0.64	13.64	4.60
2 [#]	22.84	0.84	26.54	0.55	11.36	4.43
3 [#]	21.06	0.95	72.17	0.68	34.99	3.74
4 [#]	0	0.47	759	0.69	18.61	2.69

膜的均匀度和稳定性。

在本文中，W的掺杂使得(Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷具有较好的耐腐蚀性能。但是，随着W掺杂量的增加，当W掺杂量超过0.15%时，硬质相与黏结相两相结构分布的均匀性和组织结构致密性变差，钝化膜形成的均匀性和稳定性也变差，因此材料的耐腐蚀性能下降。

3 结论

1) (Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷材料主要由(Mo,W)₂NiB₂陶瓷相与Ni基黏结相两相组成。

2) 掺杂0.15%W的(Mo,W)₂NiB₂基金属陶瓷的自腐蚀电位值最大，而且此时相应的自腐蚀电流密度最小，为53.31 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，钝化膜内部致密层的电阻最大，为34.99 $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ ，说明此时材料具有相对优异的耐腐蚀性能。

REFERENCES

[1] 张勇, 张国庆, 李周, 等. 金属陶瓷先进高温结构材料的应用及研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(17): 40–43, 59.
ZHANG Yong, ZHANG Guo-qing, LI Zhou, et al. Application and research progress of cermet high temperature structure material[J]. Materials Review, 2012, 26(17): 40–43, 59.

[2] DONG D Q, YANG W, XIANG X, et al. Microstructural evolution and phase transition mechanism of Ti(C,N)-based cermets during vacuum sintering process[J]. Ceramics International, 2021, 47(6): 8020–8029.

[3] ZHANG Lei, HUANG Zhi-fu, LIU Yang-zhen, et al. Effect of Ni content on the microstructure, mechanical properties and erosive wear of Mo₂NiB₂-Ni cermets[J]. Ceramics International, 2019, 45(16): 19695–19703.

[4] TAKAGI K I, KOIKE W, MOMOZAWA A, et al. Effects of

Cr on the properties of Mo₂NiB₂ ternary boride[J]. Solid State Sciences, 2012, 14(11/12): 1643–1647.

- [5] ZHAO Xian-ru, LI Zhan-jiang, LI Qin-tao, et al. Reaction process and influence of WC content on microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets[J]. Materials Transactions, 2020, 61(11): 2149–2155.
- [6] 胡肇炜, 李文戈. Mo-Ni-B系三元硼化物制备与性能研究评述[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 1–9.
HU Zhao-wei, LI Wen-ge. Research review of Mo-Ni-B ternary boride preparation and properties[J]. Surface Technology, 2016, 45(11): 1–9.
- [7] 柯德庆. WCoB-TiC基金属陶瓷的成分设计、组织调控与性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.
KE De-qing. Composition design, microstructure control and properties of WCoB-TiC based cermets[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019.
- [8] TOUZANI R S, REHORN C W G, FOKWA B P T. Influence of chemical bonding and magnetism on elastic properties of the A₂MB₂ borides (A=Nb, Ta; M=Fe, Ru, Os) from first-principles calculations[J]. Computational Materials Science, 2015, 104: 52–59.
- [9] 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): 375–377, 389.
DAI Kuan-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): 375–377, 389.
- [10] TAKAGI K I, YAMASAKI Y, KOMAI M. High-strength boride base hard materials[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1997, 133(1): 243–248.
- [11] NI Xiao-jie, WANG Sheng-ze, ZHAO Yuan-tao, et al. Investigation on microstructure, hardness, and corrosion resistance of Mo-Ni-B coatings prepared by laser cladding technique[J]. Coatings, 2019, 9(12): 856.
- [12] SHIOTA Y, MIYAJIMA Y, FUJIMA T, et al. Effect of double addition of V and Cr on the properties of Mo₂NiB₂ ternary boride-based cermets[J]. Journal of Physics: Conference

- Series, 2009, 176: 012046.
- [13] 张恒. Mo_2NiB_2 基金属陶瓷的制备及其组织性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
- ZHANG Heng. Research of preparation and structure properties of Mo_2NiB_2 based cermet[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016.
- [14] YUAN Bo, ZHANG Guo-jun, KAN Yan-mei, et al. Reactive synthesis and mechanical properties of Mo_2NiB_2 based hard alloy[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, 28(2): 291–296.
- [15] 赵迪, 余海洲, 李阳, 等. 粘结相含量和相组成对 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷断裂韧性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(5): 967–973.
- ZHAO Di, YU Hai-zhou, LI Yang, et al. Effect of binder phase contents and compositions on fracture toughness of Mo_2FeB_2 based cermets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(5): 967–973.

Preparation and corrosion resistance of $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ based cermets

LI Wen-hu^{1,2}, FAN Zhan-bo¹, AI Tao-tao^{1,2}, DONG Hong-feng^{1,2}, ZHANG Liang¹

(1. School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China;

2. National and Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ based cermets with different W doping contents were prepared by spark plasma sintering technology. The phase composition, microstructure and corrosion resistance of cermets were characterized and analyzed. The results show that $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ based cermets are mainly composed of $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ ceramic phase and Ni based bonding phase. When the W doping content(mole fraction) is 0.15%, $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ based cermet exhibits excellent corrosion resistance. The self corrosion potential reaches the maximum and the self-current density reaches the minimum, which are -0.889 V(vs SCE) and $53.31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectively, and the passive film formed by corrosion surface has a maximum electric resistance of $34.99 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$.

Key words: $(\text{Mo,W})_2\text{NiB}_2$ based cermets; microstructure; corrosion resistance

Foundation item: Project(51602186) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects (2020JM-599, 2020JQ-870) supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China; Project(SLGPT2019KF01-04) supported by the National and Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, China

Received date: 2021-03-30; **Accepted date:** 2021-07-14

Corresponding author: LI Wen-hu; Tel: +86-916-2641512; E-mail: ccwhli@163.com

(编辑 何学锋)