



Fe₂B-Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷的显微组织与性能

魏 祥¹, 陈志国^{1,2}, 黄奇胜¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 湖南人文科技学院 机电工程系, 娄底 417000)

摘 要: 采用 XRD、SEM 及 EPMA 等方法研究 Fe₂B-Mo₂FeB₂ 基系列金属陶瓷的显微组织与性能。结果表明: Fe₂B-Mo₂FeB₂ 基系列金属陶瓷的相组成均为 Fe₂B 相、Mo₂FeB₂ 相、Fe₃B 相及少量 Fe 基黏结相, C 及 Mo 原子分别部分置换 Fe₃B 相中的 B 及 Fe 原子是该相能稳定存在于室温的重要原因。随着 Mo 含量的增加, 金属陶瓷的硬度略有提高, 抗弯强度由 371 MPa 增至 833 MPa, 提高 452 MPa, 增幅达到 121.8%; 金属陶瓷中长棒状 Mo₂FeB₂ 相与 Fe₃B 相复合组织含量增加的同时, Fe₂B 相含量减少是金属陶瓷获得优异性能的原因。

关键词: Fe₂B 相; Fe₂B-Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷; 显微组织; 性能

中图分类号: TG148; TB333

文献标志码: A

Microstructure and properties of Fe₂B-Mo₂FeB₂ based cermets

WEI Xiang¹, CHEN Zhi-guo^{1,2}, HUANG Qi-sheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China)

Abstract: The microstructures and properties of Fe₂B-Mo₂FeB₂ based cermets were investigated by means of XRD, SEM, EPMA, and so on. The results show that Fe₂B-Mo₂FeB₂ based cermets are composed of Fe₂B, Mo₂FeB₂, Fe₃B and a small amount of Fe based binder phase. The main reason why Fe₃B, a metastable phase, is stable at room temperature is that some B and Fe atoms in Fe₃B are replaced by C and Mo atoms, respectively. With the increase content of Mo, the hardness of cermets increases slightly, the transverse rupture strength is improved from 371 MPa to 833 MPa, the increasing rate is as high as 121.8%, the excellent property of cermets obtained is attributed to the increase of content of composed structure (Mo₂FeB₂+Fe₃B), as well as the decrease of Fe₂B phase content.

Key words: Fe₂B phase; Fe₂B-Mo₂FeB₂ based cermets; microstructure; property

过渡族金属硼化物具有高硬度、高熔点、优异的耐热性及耐腐蚀性等突出优点, 从而使以它们为基的金属陶瓷材料在耐磨、耐高温及耐腐蚀等应用领域显示出巨大的发展潜力及广阔的应用前景^[1-2]。

Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷的硬度(80~92HRA)及抗弯强度(1.2~2.6 GPa)相当于硬质合金的, 同时还具备优异的耐磨及耐高温等特性^[3-4]。近年来, 为了进一步提高该金属陶瓷的性能并扩大其应用范围, 国内外学者

为此做了大量的研究。庞旭明等^[5]通过 Mn 的合金化并采用固体与分子经验电子理论的研究发现, Mn 能提高金属陶瓷的硬度及抗弯强度, 其原因是由于 Mn 降低了液相形成温度, 改善了黏结相与硬质相之间的润湿性, 同时由于共价电子对数 n_a 的增加, 第三相的脆性也得到了改善; YU 等^[6]指出, V 含量对金属陶瓷的组织与性能有重要影响, 当添加 2.5%V(质量分数)时, 金属陶瓷的晶粒尺寸最小, 并且其硬度(HRA90.6)

与抗弯强度(2350 MPa)同时达到最大值; MA 等^[7]采用火焰喷涂技术制备了 Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷涂层, 结果表明, 该涂层不但具有较高的结合强度及较好的抗热震性, 且其耐磨性比钢基体的提高了 5.28 倍。然而, 一般认为^[3], 为获得最佳的综合力学性能, Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷中都应含有少量的 Fe₂B 相作为烧结助剂, 以便在较低的烧结温度下就能形成液相 (Fe₂B+ γ -Fe $\rightarrow$ L)而使 Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷快速致密化, 避免在无 Fe₂B 相存在时在更高温度烧结下金属陶瓷晶粒的快速粗化。但事实上, Fe₂B 相除了能充当烧结助剂的作用外, 还拥有许多其他的优异性能。它是渗硼层显著提高金属表面硬度、耐磨性和耐蚀性的关键因素^[8], 并且作为主要强化相还被广泛的应用于铸造耐磨合金^[9]、耐磨堆焊合金^[10]等材料中。此外, Fe₂B 基金属陶瓷的硬度最高可达 1500 HV, 是优良的耐磨材料^[11]。与 Mo₂FeB₂ 相比, Fe₂B 相仅含 Fe、B 两种来源广泛且十分廉价的元素, 性价比较高。但迄今为止, 将 Fe₂B 相与 Mo₂FeB₂ 相共同作为主要强化相以制得 Fe₂B-Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷的研究鲜见报道。

本文作者在成功制备 Fe₂B-Mo₂FeB₂ 基系列金属陶瓷的基础上, 对其显微组织与性能进行研究, 以期为研制高性价比的硼化物基金属陶瓷提供实验数据和理论依据。

1 实验

本实验中以 FeB 粉(<45 μ m)、Mo 粉(<10 μ m)、羰基铁粉(<10 μ m)及石墨(<74 μ m)为原料, 按表 1 所示的成分配制 4 种用于制备 Fe₂B-Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷所需的混合料, 并添加所配混合料总质量 0.5%(质量分数)的硬脂酸锌作为成型剂。将混合料在 QM-2 型滚筒球磨机中以 325 r/min 的转速球磨 18 h 后, 过孔径为 0.6 mm 的筛, 再以 120 MPa 的压力将混合料双向压制成 50 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm 的压坯, 在 HX-ZK-30 型真空烧结炉中烧结, 真空度大于 10 Pa, 烧结工艺如图 1 所示。

表 1 金属陶瓷的化学成分

Table 1 Chemical composition of cermets				
Cermets No.	Mass fraction/%			
	B	Mo	C	Fe
A1	8	13.62	0.4	Bal.
A2	8	23.62	0.4	Bal.
A3	8	33.62	0.4	Bal.
A4	8	43.62	0.4	Bal.

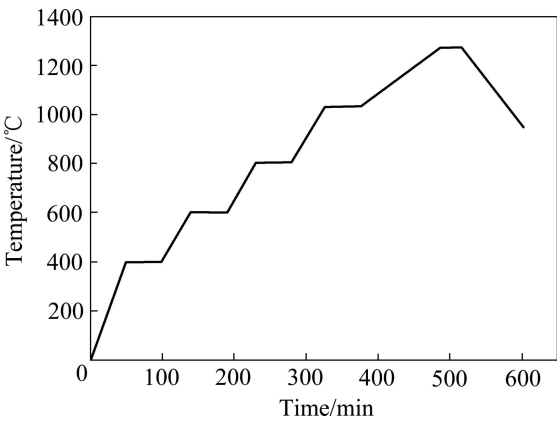


图 1 Fe₂B-Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷的烧结工艺

Fig. 1 Sintering process of Fe₂B-Mo₂FeB₂ based cermets

采用 D/Max 2500 型 X 射线衍射仪(XRD)对金属陶瓷进行物相分析, 扫描速度为 8 (°)/min; 利用 KYKY-2800 型扫描电镜(SEM)观察金属陶瓷的显微组织及断口形貌; 采用 JXA-8230 型电子探针显微分析仪(EPMA)对金属陶瓷的物相进行成分分析; 在 HR-150A 型手动洛氏硬度计上测量金属陶瓷的硬度, 载荷为 588 N; 通过 Instron3369 型材料力学试验机进行三点弯曲抗弯强度测试, 其中试样的尺寸为 20 mm $\times$ 6.5 mm $\times$ 5.25 mm, 跨距为 14.5 mm, 加载速率为 0.2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 金属陶瓷的相组成及显微组织

图 2 所示为 4 种 Fe₂B-Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷的 XRD 谱。由图 2 可知, 4 种 Fe₂B-Mo₂FeB₂ 基金属陶

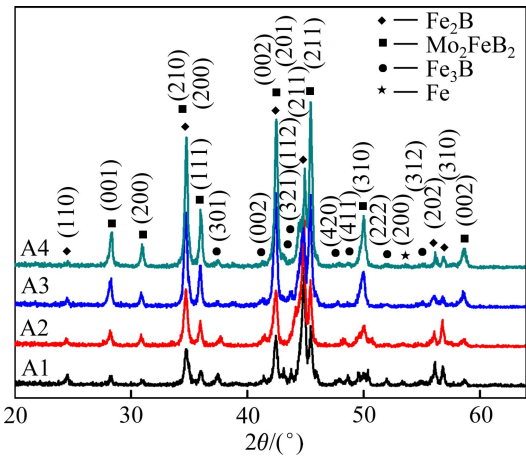


图 2 Fe₂B-Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Fe₂B-Mo₂FeB₂ based cermets

瓷主要由 Fe_2B 相、 Mo_2FeB_2 相及 Fe_3B 相组成, 另外, 各金属陶瓷中还包含少量的 Fe 基黏结相。比较 3 种主要相的衍射峰强度大小可以发现, 随着 Mo 含量的增加, Fe_2B 相及 Fe_3B 相衍射峰强度逐渐减弱, 可认为它们的含量逐渐降低; 而 Mo_2FeB_2 相衍射峰强度逐渐增强, 则表明其含量不断升高。

为了进一步确认 XRD 分析结果中 3 种主要相及它们在金属陶瓷中的存在形式与分布状况, 采用电子探针显微分析仪(EPMA)对 A2 成分的金属陶瓷的物相进行定点成分分析。首先由背散射电子图像(见图 3)可知, 金属陶瓷 A2 主要由白色相、浅灰色相及深灰色相组成。随后对上述 3 种相进行定点成分分析(见表 2), 其结果发现, 上述 3 种相中都含有 B、C、Fe 和 Mo 4 种元素, 其中, 点 1 处的白色相主要含 B、Fe、Mo 3 种元素, 它们的摩尔比接近 2:1:2; 点 2 处的浅灰色相及点 3 处的深灰色相都主要含 B、Fe 两种元素, 但点 2 处的 B、Fe 摩尔比接近 1:3, 而点 3 处的 B、Fe 摩尔比接近 1:2。结合 XRD 谱, 由此可以推测白色相、浅灰色相和深灰色相分别为 Mo_2FeB_2 相、 Fe_3B 相和 Fe_2B 相。另外, 在上述 3 种相中, 由于 C 原子及 Mo 原子的性质分别接近 B 原子和 Fe 原子, 因此, C 原子置换了部分的 B 原子, Mo 原子则置换了部分的

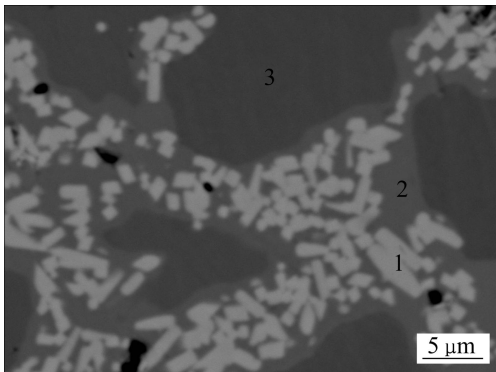


图 3 Fe_2B - Mo_2FeB_2 基金属陶瓷 A2 的微观组织
Fig. 3 BSE image of Fe_2B - Mo_2FeB_2 based cermets A2

表 2 Fe_2B - Mo_2FeB_2 基金属陶瓷的电子探针微区成分分析(EPMA)结果

Table 2 EPMA results of different zones in Fe_2B - Mo_2FeB_2 based cermets shown in Fig.3

Element	Mole fraction/%				
	B	C	Fe	Mo	Total
1	37.0770	1.9837	23.8886	37.0507	100
2	18.4318	6.6079	71.9035	3.0567	100
3	32.9891	0.4883	65.2685	1.2541	100

Fe 原子, 实际上上述 3 种相形成了固溶体形式的化合物。

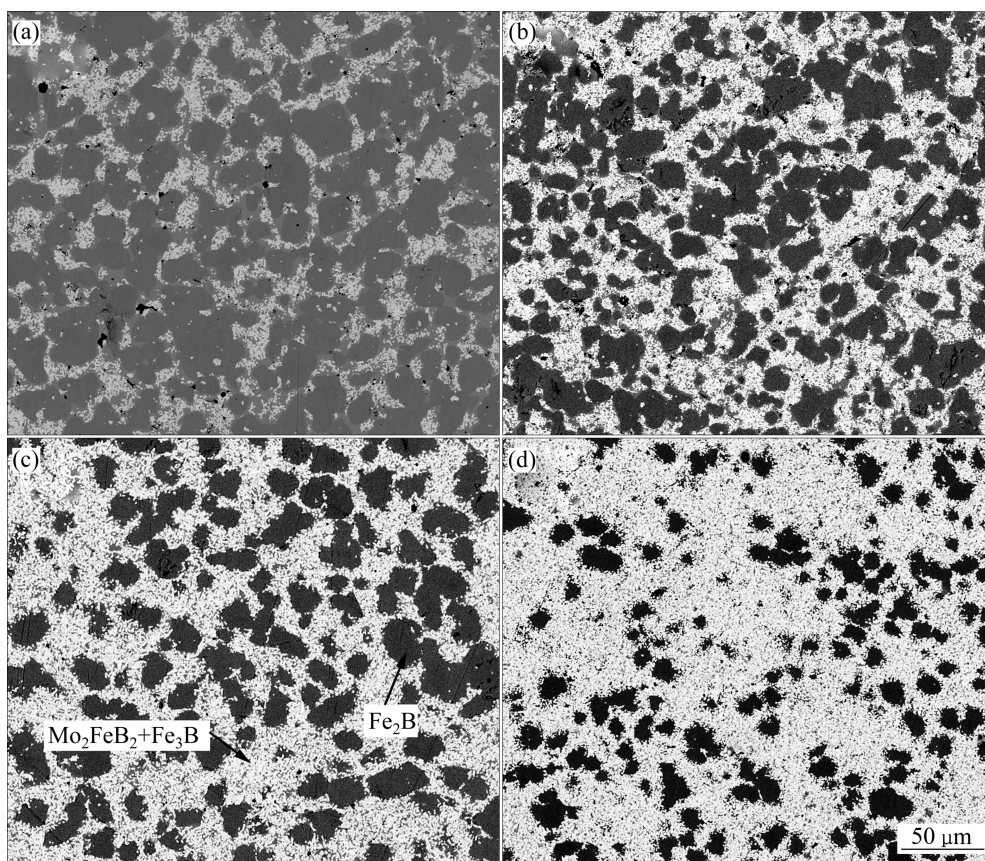
值得注意的是, 依据制备 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷的烧结反应^[12], Fe_2B - Mo_2FeB_2 基金属陶瓷的物相组成应该是 Fe_2B 相、 Mo_2FeB_2 相及较多的 Fe 基黏结相。然而, XRD 物相分析结果表明, 除了 Fe_2B 相与 Mo_2FeB_2 相外, 各金属陶瓷中都出现了 Fe_3B 相, 且仅含极少量的 Fe 基黏结相。 Fe_3B 相是富 Fe 硼化物, 它的形成消耗了大量的 Fe 基黏结相。文献[13-15]中指出, Fe_3B 相是一种亚稳相, 常形成于非晶成分合金的快速冷却或随后的退火过程中, 一般情况下很难得到该相。COELHOORN 等^[15]认为, 溶质原子的固溶能提高 Fe_3B 相的稳定性。LEITHE-JASPER 等^[16]也在研究 $\text{M}(\text{M}=\text{Mo}, \text{W})\text{-Fe-B}$ 三元体系时发现, 部分 Mo 或 W 置换 Fe_3B 相中的 Fe, 形成的 $\text{M}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{B}$ 相能在 1353~1383 K 温度区间内稳定存在。而表 2 中 Fe_3B 相的相成分分析结果表明, 该相中的确固溶了一些 C 和 Mo 原子, 这可能是 Fe_3B 相稳定存在于室温的重要原因。另外, 各金属陶瓷中 B 与 Fe 的相对含量^[17]及真空烧结中的低气压^[18]也可能是改善 Fe_3B 相稳定性的主要原因。

4 种 Fe_2B - Mo_2FeB_2 基金属陶瓷的微观组织如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 各金属陶瓷都具有较致密的组织结构, 并且主要都由 Fe_2B 相以及 Mo_2FeB_2 相和 Fe_3B 相形成的复合组织组成。由于各金属陶瓷中 Fe 基黏结相的含量都很少, 现将其含量忽略, 理论上计算出 3 种主要相各占金属陶瓷总质量的含量如表 3 所示。由表 3 可知, 4 种陶瓷中 Mo_2FeB_2 相与 Fe_2B 相的含量变化较大, Mo_2FeB_2 相由金属陶瓷 A1 的 19.1% 增至 A4 的 61.2%; 而 Fe_2B 相则由 A1 的 67.5% 减至 A4 的 31.1%; Fe_3B 相的含量的变化较小, 由 A1 的 13.4% 减至 A4 的 6.7%。上述各相含量的变化反应到微观组织上则表现为大块连续的 Fe_2B 相逐渐被 Mo_2FeB_2 相与 Fe_3B 相所形成的复合组织分割成越来越细小的孤立岛状, 且其尺寸也在不断减小(如图 4 所示)。

表 3 理论计算所得金属陶瓷中各相的含量

Table 3 Theoretical contents of phases in cermets

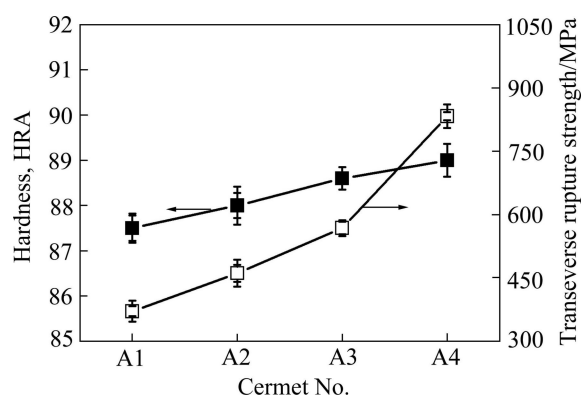
Cermet No.	Mass fraction/%		
	Mo_2FeB_2	Fe_2B	Fe_3B
A1	19.1	67.5	13.4
A2	33.1	55.7	11.2
A3	47.2	43.9	8.9
A4	61.2	31.1	6.7

图4 Fe_2B - Mo_2FeB_2 基金属陶瓷的背散射电子(BSE)像Fig. 4 BSE images of Fe_2B - Mo_2FeB_2 based cermets: (a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4

2.2 金属陶瓷的力学性能与断口形貌

图5所示为4种 Fe_2B - Mo_2FeB_2 基金属陶瓷的硬度及抗弯强度的试验结果。从图5中可看出,随着初始原料中Mo含量的升高(A1至A4),金属陶瓷的硬度及抗弯强度值都表现出逐渐增加的趋势,但两种性能的增幅却相差较大。硬度值由HRA87.5(A1)增加至HRA89(A4),仅提高HRA1.5,增幅不大;而抗弯强度则由371 MPa增加到833 MPa,提高了452 MPa,增幅达121.8%。由表3可知,各金属陶瓷都具有相近的硬质相含量,只是各硬质相的相对含量不同而已,由于 Fe_2B 相、 Mo_2FeB_2 相和 Fe_3B 相都是高硬度化合物且硬度值相近,因此,它们各自含量的变化对金属陶瓷的硬度值影响较小。另外,基于硬度与耐磨性的密切关系,一般认为,材料的硬度值越大,则其耐磨性越好,可以推测,本实验中所制备的各金属陶瓷都具有较好的耐磨性。

为了深入地理解 Fe_2B - Mo_2FeB_2 基金属陶瓷的断裂机制及其抗弯强度增加的原因,利用扫描电镜(SEM)观察了各金属陶瓷的断口形貌(见图6)。由图6可知,4种 Fe_2B - Mo_2FeB_2 基金属陶瓷的断口都由可明

图5 Fe_2B - Mo_2FeB_2 基金属陶瓷的性能Fig. 5 Properties of Fe_2B - Mo_2FeB_2 based cermets

显区分的 Fe_2B 相断裂区及 Mo_2FeB_2 相与 Fe_3B 相的复合组织断裂区组成。其中,前者较平整,后者则明显凹凸不平。已有价电子结构定量分析指出,在 Fe_2B 相的原子键中,沿(002)位向的B—B键最弱,这种键络分布的不均匀导致其具有本质脆性^[19],在外力作用下,该弱键处首先断开,使其易发生脆性断裂。如图6所示,4种金属陶瓷中的 Fe_2B 相断口上都呈现出明

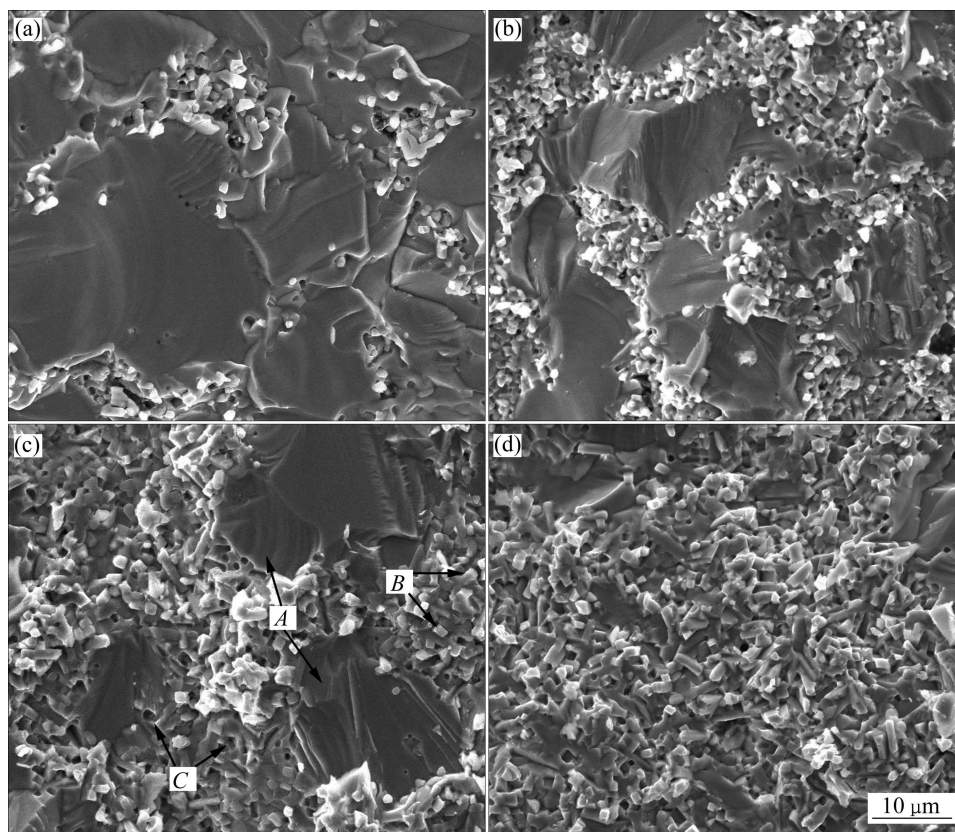


图 6 $\text{Fe}_2\text{B}-\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 基金属陶瓷的断口形貌

Fig. 6 Fracture morphologies of $\text{Fe}_2\text{B}-\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ based cermets: (a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4

显的河流花样(见图 6(c)中 A),表现出脆性解理断裂的特征,但解理面上形成的台阶不多,特别是在大尺寸的 Fe_2B 相中表现尤为突出。而在 Mo_2FeB_2 相与 Fe_3B 相的复合组织断裂区中,可以观察到非常发达的解理平台,并且可以看到许多在断裂过程中未拔出的长棒状 Mo_2FeB_2 相(见图 6(c)中 B)及大量 Mo_2FeB_2 相拔出所留下的孔洞(见图 6(c)中 C)。由此可以推断,相比于 Fe_2B 相的脆性解理断裂,由于 Mo_2FeB_2 相与 Fe_3B 相的复合组织由 Mo_2FeB_2 相与 Fe_3B 相均匀相间组成,所以在断裂过程中,该复合组织完全避免了大面积的脆性解理断裂,而使裂纹的扩展路径大大延长,该机制必定消耗了更多的能量,宏观上则表现为具有更高的抗弯强度。另外,长棒状 Mo_2FeB_2 相的拔出也起到了很好的增强作用。因此,上述断裂机制的差异很好地解释了在 4 种金属陶瓷中,随着 Fe_2B 相含量的减少以及 Mo_2FeB_2 相与 Fe_3B 相复合组织含量的增加,材料抗弯强度逐渐增加的原因。

3 结论

1) $\text{Fe}_2\text{B}-\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 基系列金属陶瓷都具有较致密

的组织,且均由 Fe_2B 相、 Mo_2FeB_2 相、 Fe_3B 相及少量的 Fe 基黏结相组成。C 和 Mo 原子分别部分置换 Fe_3B 相中的 B 和 Fe 原子是该相能稳定存在于室温的重要原因。

2) 随着 Mo 含量的增加,各金属陶瓷的硬度及抗弯强度都呈现升高的趋势,但硬度增幅较小,仅由 87.5 HRA 增至 89 HRA;而抗弯强度则由 371 MPa 增至 833 MPa,提高了 452 MPa,增幅达到 121.8%。

3) Mo_2FeB_2 相与 Fe_3B 相的复合组织在断裂过程中使裂纹扩展路径大大延长以及该组织断裂时出现长棒状 Mo_2FeB_2 相的拔出有助于金属陶瓷抗弯强度的提高。

REFERENCES

- [1] ZAKHARIEV. Metal, ceramic and polymeric composites for various uses[M]. Rijeka: In Tech, 2011: 64–78.
- [2] TAKAGI K. Development and application of high strength ternary boride base cermets[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(9): 2809–2818.
- [3] 承新, 郑勇, 于海军, 卜海建, 严永林, 赵能伟. 三元硼化物基金属陶瓷的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(7): 52–54, 58.

- CHENG Xin, ZHENG Yong, YU Hai-jun, BU Hai-jian, YAN Yong-lin, ZHAO Neng-wei. Research progress in the ternary boride base cermets[J]. *Materials Review*, 2007, 21(7): 52–54, 58.
- [4] NISHIYAMA K, KEINO M, FURUYAMA Y, SAKAGUCHI T, TAKAGI K. Internal friction of boride cermets at elevated temperatures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 355(1/2): 97–102.
- [5] 庞旭明, 郑 勇, 王少刚, 王秋红. Mn对 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(9): 1618–1624.
- PANG Xu-ming, ZHENG Yong, WANG Shao-gang, WANG Qiu-hong. Effects of Mn on structure and mechanical properties of Mo_2FeB_2 -based cermets[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(9): 1618–1624.
- [6] YU Hai-zhou, ZHENG Yong, LIU Wen-jun, ZHENG Jian-zhi, XIONG Wei-hao. Effect of V content on the microstructure and mechanical properties of Mo_2FeB_2 based cermets[J]. *Materials and Design*, 2010, 31(5): 2680–2683.
- [7] MA Zhuang, WANG Wei, ZOU Ji-feng, DONG Shi-zhi, ZHANG Lian-yong, LI Zhi-chao. Preparation and properties of flame-sprayed Mo-FeB-Fe cermet coatings[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(6): 1314–1321.
- [8] 姚寿山, 李戈扬, 胡文彬. 表面科学与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004: 194–196.
- YAO Shou-shan, Li Ge-yang, HU Wen-bin. Surface science and technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2004: 194–196.
- [9] 符寒光. 高硼抗磨合金研究的新进展[J]. *铸造技术*, 2013, 34(2): 164–167.
- FU Han-guang. New development of high boron wear-resistant alloy[J]. *Foundry Technology*, 2013, 34(2): 164–167.
- [10] DARABARA M, PAPADIMITRIOU G D, BOURITHIS L. Tribological evaluation of Fe-B-TiB₂ metal matrix composites[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 202(2): 246–253.
- [11] NOWACKI J, KLIMEK L. Structure and properties of Fe-Fe₂B cermets[J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27: 3651–3656.
- [12] 李文虎. 三元硼化物金属陶瓷的研究进展[J]. *粉末冶金工业*, 2008, 18(4): 36–39.
- LI Wen-hu. Research progress on the ternary boride cermets[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2008, 18(4): 36–39.
- [13] YANG Chang-liang, LIU Feng, REN Shi-tong, YANG Gen-cang. Microstructure and magnetic properties of a two-phase alloy of α -Fe and metastable Fe₃B[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, 321: 91–94.
- [14] 董振富, 卢 柯, 魏文铎, 丁炳哲. 非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金晶化产物研究[J]. *金属学报*, 1994, 30(7): B304–B308.
- DONG Zhen-fu, LU Ke, WEI Wen-duo, DING Bing-zhe. Crystallization products of amorphous $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1994, 30(7): B304–B308.
- [15] COEHOORN R, de MOOIJ D B, de WAARD C. Melt-spun permanent magnet materials containing Fe₃B as the main phase[J]. *J Magn Magn Mater*, 1989, 80: 101–104.
- [16] LEITHE-JASPER A, KLESNAR H, ROGL P, KOMAI M, TAKAGI K I. Reinvestigation of isothermal section in M(M=Mo, W)-Fe-B ternary systems at 1323 K[J]. *J Jpn Inst Met*, 2000, 64(2): 154–162.
- [17] TARNOCZI T, NAGY I, HARGITAI C, HOSSO M. The role of Fe₃B compound in the crystallization of Fe-B metallic glasses[J]. *IEEE Transactions on Magnetic*, 1978, 14(5): 1025–1027.
- [18] YAO B, SU W H, LI F S, DING B Z, HU Z Q. Phase transition from Fe₃B to Fe₂B under high pressure[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 16: 1991–1993.
- [19] 李木森, 傅绍丽, 徐万东, 张瑞林, 余瑞璜. Fe₂B 相价电子结构及其本质脆性[J]. *金属学报*, 1995, 31(5): A201–A208.
- LI Mu-sen, FU Shao-li, XU Wan-dong, ZHANG Rui-lin, YU Rui-huang. Valence electron structure of Fe₂B phase and its eigen-brittleness[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1995, 31(5): A201–A208.

(编辑 李艳红)