

氧对 Mo_2FeB_2 金属陶瓷性能的影响^①

卢伟民 张 蓓 杨宣增 欧应龙
(中南工业大学粉末冶金厂, 长沙 410083)

摘 要 考察了氧对 Mo_2FeB_2 金属陶瓷性能的影响。结果表明: 基体中的氧能与硼形成表观像玻璃的 B_2O_3 杂质, 烧结时这些 B_2O_3 杂质能从基体内迁移到基体表面, 而在基体内部留下了大量孔洞, 恶化了基体性能。通过适当的工艺措施, 减少 B_2O_3 杂质的形成, 可制得较好综合性能的 Mo_2FeB_2 金属陶瓷。

关键词 Mo_2FeB_2 金属陶瓷 氧

80 年代初, 日本东洋 Kohon 株式会社开始了三元硼化物金属陶瓷的研究。由于 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷具有优异的耐蚀、耐磨性(在酸、碱溶液中的稳定性超过硬质合金)以及 与钢的热膨胀系数相当、与钢有很好的冶金融合性等特点, 日本在此领域内进行了大量研究, 取得了很大的进展^[1-4]。但是有关氧对这种金属陶瓷性能的影响却极少见到报道, 而金属陶瓷中的氧及氧化物的形成无疑会大大影响其性能。本文从工艺角度系统地考察了氧对 Mo_2FeB_2 金属陶瓷性能的影响。

1 研究方法

1.1 原始粉末特性

原始粉末特性见表 1。其中 FeB 块状粉末 B 量为 19%, 经过适当的表面处理和破碎工艺得到 1.5~ 4.0 μm 的微细粉末。

表 1 粉末基本特性

粉末名称	纯度/ %	氧含量/ %	碳含量/ %	费氏粒度/ μm
羰基 Fe 粉	98.3	0.5 ± 0.05	1.0~ 1.2	3~ 4.5
Mo 粉	99.33	0.55 ± 0.05	-	2.8~ 3.5
FeB 粉	99.47	0.4 ± 0.05	0.06~ 0.09	1.5~ 4.0

1.2 研究所采用的工艺路线及体系

本研究所采用的工艺路线见图 1, 根据文献[4]报导的结果及初步研究结果选用 6% B-48% Mo-余量 Fe 的体系作为研究对象, 该体系被认为具有最佳的 Mo/B 原子比^[4]。

2 实验过程及结果

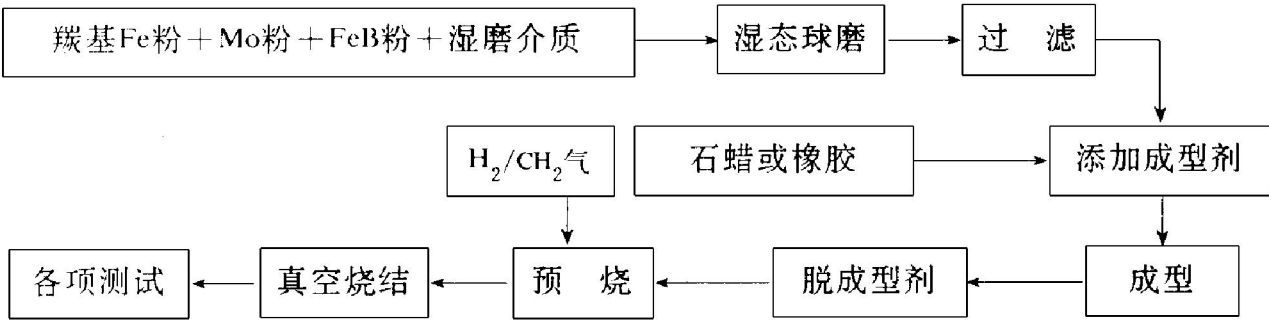


图 1 工艺路线图

① 收稿日期: 1997- 01- 31; 修回日期: 1997- 03- 02 卢伟民, 男, 46 岁, 高级工程师, 硕士

2.1 氧的来源

2.1.1 来源于原始粉末。

羰基铁粉由于很细极易氧化，稍微保管不善，氧含量可高达 1.2% 以上。

2.1.2 来源于工艺过程。

如硼化铁由块状粉碎成粉末，极易增氧。湿磨过程、过滤过程、干燥过程、添加成型剂等工艺过程若不处于精心的控制下，就极易导致增氧。图 2 是三元混合料在湿磨过程中的增氧趋势，由图 2 可见氧含量在湿磨初期显著上升，随着时间的增加，当粒径基本趋于稳定后，氧含量的增加幅度也变得平稳，这是因为粒子表面已基本被氧饱和的缘故。本研究表明，三元粉末掺入成型剂后，即使是有了成型剂的保护作用，在干燥时如果温度过高，氧含量增加严重的可达 0.3% 以上。经验表明，尽量避免或减少研究对象与氧接触的机会，也许是制取优良性能 Mo_2FeB_2 金属陶瓷的关键之一。

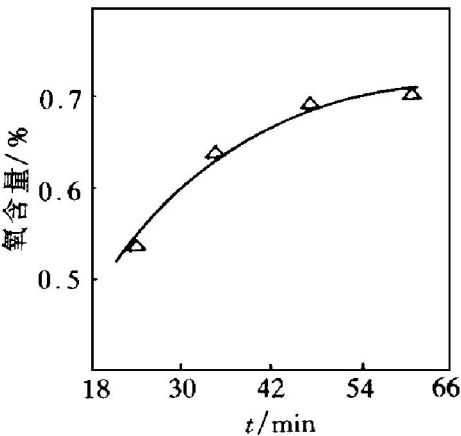


图 2 湿磨时间与氧含量的关系

2.2 控氧工艺措施及其结果

2.2.1 Fe、Mo 粉的脱氧方法

表 2 为采用氢气 (露点- 40 ℃) 在各个温度下还原后氧碳变化的结果。可见，温度越高氧越低，但温度过高会导致粉末结块甚至烧结，晶粒也会长大。

2.2.2 FeB 的脱氧方法

由于 FeB 中的氧有相当一部分以硼的氧化物形式存在，此类氧化物不能通过氢还原去

氧。考虑到熔铸 FeB 块时，表层与氧接触机会大，氧量主要集中在表层，采用在酒精保护下磨去表面层的物理方法，可使氧含量在 0.1% 以下，效果远较空气中锤 (压) 碎法为好。

表 2 羰基 Fe 粉，Mo 粉还原工艺及其结果

原始粉末 与杂质含量	1 带温 度/℃	2 带温 度/℃	3 带温 度/℃	还原后 氧/%	还原后 C/%
羰基铁粉 (氧 0.59%， 碳 1.02%)	400	450	500	0.38	0.09
	450	500	550	0.31	0.09
	500	550	600	0.26	0.06
	550	600	650	0.18	0.05
	600	650	700	0.11	0.05
金属 Mo 粉 (氧 0.66%)	400	450	500	0.36	—
	450	500	550	0.31	—
	450	500	600	0.25	
	450	600	650	0.22	
	450	500	700	0.20	
	450	500	800	0.16	

2.3 预烧、真空烧结及其结果

2.3.1 预烧基本工艺

预烧在排除成型剂后进行，温度为 650~ 850 ℃，时间 60~ 120 min，为调节毛坯中的碳量，通入适当比例的 H_2/CH_4 气体。

2.3.2 真空烧结基本工艺

室温 $\rightarrow$ 800 ℃ 10~ 20 ℃/min
800 $\rightarrow$ 950 ℃ 5~ 10 ℃/min，分段保温 100~ 200 min
950~ 1140 ℃ 8~ 15 ℃/min
1140 ℃~ 1200 ℃ 范围内分段保温 60~ 120 min
1200 ℃~ 1300 ℃ 升温 4~ 10 ℃/min
1300 $\pm$ 20 ℃ 恒温 10~ 60 min

2.3.3 预烧后毛坯氧含量 > 0.5 % 的真空烧结结果

图 3 是 Mo_2FeB_2 内部的微观组织结构：晶粒特别粗大，还有许多园形孔隙。

图 4 是 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ 局部表面形貌，白色圆形物是表观象玻璃态的物质，说明表面沉积有一层与基体绝然不同的物质。对此种物质本文以后简称沉积物。

图 5 是白色圆形物的 BEI 放大的表面形貌。图 6 是沉积物的组织结构 BEI 相。

由于烧结晶组织结构疏松，晶粒特别粗大，物理力学性能很差，见表 3。

沉积物的产生曾一度被认为是由于高铝质

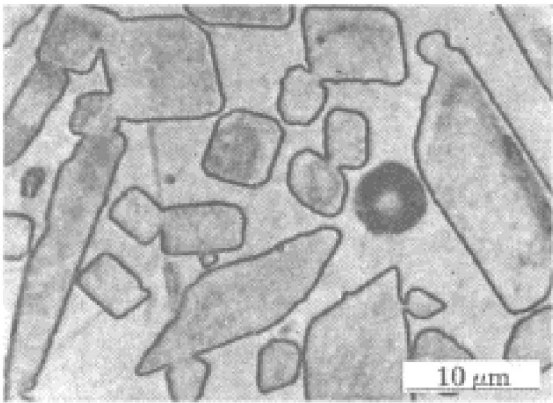


图 3 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ 合金相



图 4 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ 合金表面局部 SEI 相

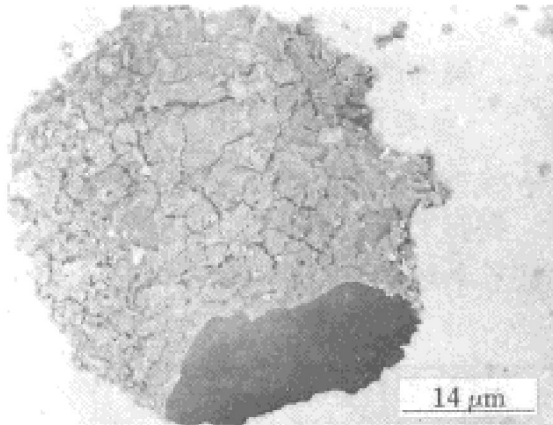


图 5 沉积物放大相

陶舟板不纯，其杂质挥发后沉淀的结果，但试用高纯氧化锆陶瓷和刚玉陶瓷舟板发现沉积现象并未消除。

当预烧后毛坯中的氧含量 $> 1\%$ 时，沉积于金属陶瓷表面的玻璃质体积变大，不少地方

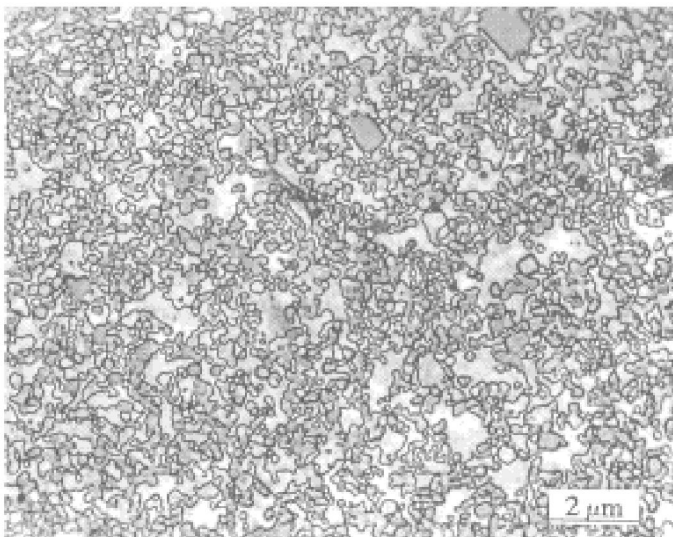


图 6 沉积物 BEI 相

连成了片，变形塌缩极为严重。同时还可在内部组织的断口面上发现球状玻璃粒子，显然微黄沉积物来源金属陶瓷体本身。

表 3 氧含量 $> 0.5\%$ 时烧结品的物理力学性能

试样	硬度 HRA	抗弯强度 /MPa	矫顽磁力 / $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$	76	400	1.76	7.62

2.3.4 预烧后毛坯氧含量 $< 0.12\%$ 时的真空烧结结果

此时烧结出来的金属陶瓷合金表面规整，变形很小，表面没有沉积物存在，合金内部组织细小均匀，见图 7。各项综合性能比较好，见表 4。

图 8 是沉积物的 X 射线衍射分析图谱，通过分析得知沉积物主要成分为 B_2O_3 。

表 4 氧含量 $< 0.12\%$ 时烧结品物理力学性能

成分	抗弯强度 /MPa	硬度 HRA	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	平均晶 粒度/ μm
Fe 6%-48% Mo	1 700~ 1 800	88.5~ 89.8	8.3	< 1.2

3 分析与讨论

3.1 B_2O_3 (沉积物的主要成分)产生的可能性
首先从热力学角度考察有氧存在时体系内生成 B_2O_3 的可能性。图 9 列出了由作者计算

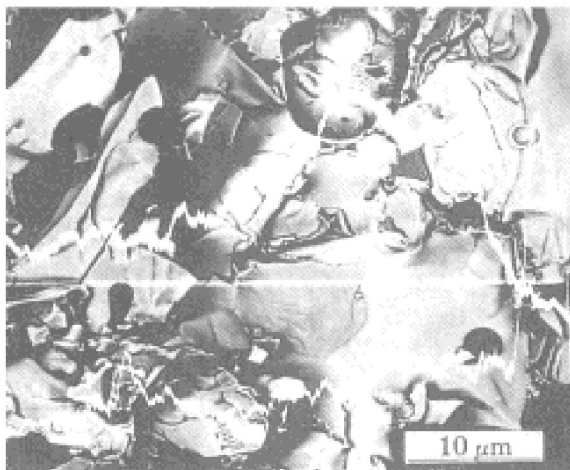


图7 Fe-6%B-48%Mo 金相组织

的体系内可能发生的各种化学反应及各个温度的标准自由焓变化, 数据来源参见文献[5]。从图9可以得出一些如下结论, 当有游离硼(或称非化合硼)存在时(本文所用), 原料的FeB中B含量为19%, 而化学计量的B含量为16.23%。反应(1)与反应(2)、(3)、(4)、(8)相比, 标准自由焓 ΔG° 更负, 其反应趋势更大, B_2O_3 完全可能优先生成。从反应(5)、(6)、(7)看, 即使是体系内无游离硼存在, 由FeB和 O_2 生成 B_2O_3 的趋势似乎比通过反应(1)生成 B_2O_3 的趋势更大些, 不过若从动力学上考虑, FeB首先要离解, 才能发生反应, 因此, 就有一个离解能垒要翻越, 会使得在实际上当有游离硼存在时反应(5)、(6)、(7)较难形成。对玻璃质的X射线衍射分析表明, 几乎没有看到大量铁的氧化物存在的证据。这说明反应(5)、(6)、(7)在体系内有游离硼的情况下难于大量发生。所以要使 B_2O_3 在体系内降

到最低水平, 应严格控制氧含量。

3.2 沉积物(B_2O_3 杂质)的凝聚过程

X射线衍射分析表明沉积物的主要成分为 B_2O_3 , 热力学分析从理论上证实了 B_2O_3 的存在, 下面仅描述沉积物是怎样凝聚的。

B_2O_3 晶体的密度为 2.40 g/cm^3 , 无定形 B_2O_3 的密度为 $1.80 \sim 1.94 \text{ g/cm}^3$, 比重轻, 在液态烧结时易于上浮。

六边形的 B_2O_3 熔点为 $450 \pm 2^\circ\text{C}$, 在 $325 \sim 450^\circ\text{C}$ 时, 它开始无定形软化, 到 1000°C 以上产生半流质状粘稠体并开始蒸发, 当烧结温度达到 1000°C 以上时, B_2O_3 质点将聚合成小的半流质粒子, 这种半流质态的小粒子进一步聚合则会受到系统刚性基体的阻碍。随着温度进一步升高, $1090 \sim 1150^\circ\text{C}$ 范围内发生液相反应 $\text{Fe}(\gamma) + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{L}_1$ 以及 $> 1150^\circ\text{C}$ 时, 发生液相反应 $\text{L}_1 + \text{Fe}(\gamma) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 \rightarrow \text{L}_2$ (式中 L_1 代表液相I, L_2 代表液相II), 这样 L_1 、 L_2 提供了良好的流动床。由于 B_2O_3 基杂质与周围基体的润湿性很差, 又由于比重很轻(相对于基体液相), B_2O_3 基杂质就一直会流浮到基体的上表面为止, 而在基体内留下大量孔洞, 当 B_2O_3 含量很高时, 这些孔洞将形成通道, 显然, 孔和通道将极其严重地恶化合金的性能。

因此, 要生产出物理力学性能优良的陶瓷合金首先一定要严格控制陶瓷粉末中氧的含量, 其次是采取适当的工艺措施降低毛坯中氧的含量。我们采用通入适当比例的 H_2/CH_4 气体, 保证了毛坯中有一定碳势, 并还原绝大部

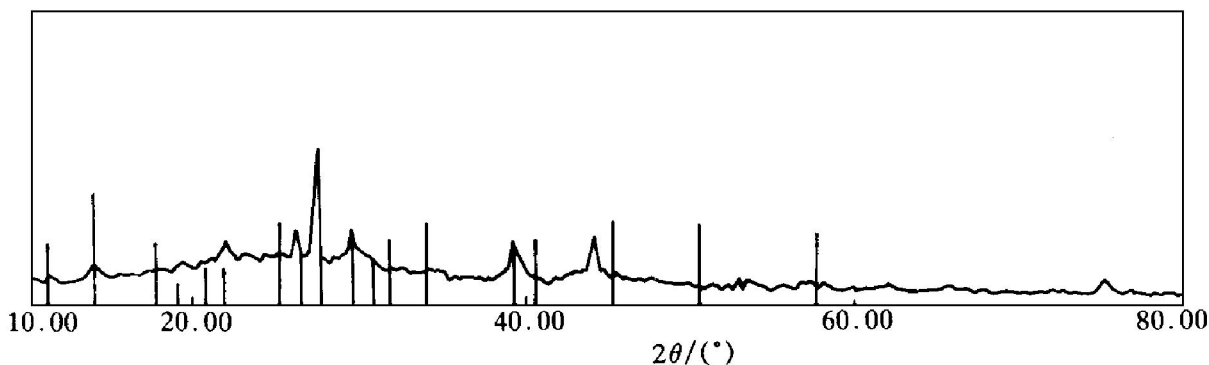


图8 沉积物的X射线衍射分析

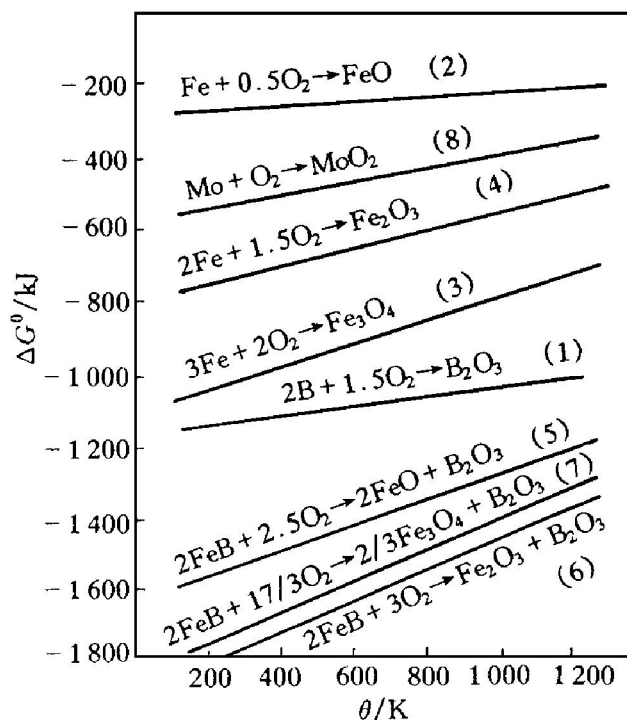


图9 各个反应标准自由焓变化与温度的关系

分氧化物,取得了较好的效果。

如能将毛坯中的氧含量降到 0.05% 以下估计会有更好的效果。

4 结论

(1) 毛坯中在氧存在时易形成 B_2O_3 玻璃质,氧含量超过 0.12%, B_2O_3 对陶瓷的不良影响将十分严重。

(2) B_2O_3 在烧结过程中将成长为半流质态,借助于烧结时基体中的液相,很容易从基体内迁移到上表面,冷却时形成半透明的微黄色沉积物,在原来的地方留下大量孔洞,导致基体性能急剧下降。

(3) 选择适当比例的 H_2/CH_4 , 在预烧时通入,可使毛坯中的氧含量降到相当低的水平,从而获得较好性能。

参考文献

- 1 近藤嘉一. 日本金属学会报, 1987, 26(4): 302.
- 2 Takag K. Met Powder Rep, 1987, (42): 483.
- 3 Takag K. The International J of Powder Metallurgy, 1987, 23(3): 157.
- 4 高木, 驹井, 井手等. 粉体与粉末冶金, 1988, 35(3): 769.
- 5 梁英教. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993, 60~ 281.

INFLUENCE OF OXYGEN ON PROPERTIES OF Mo_2FeB_2 CREAMET

Lu Weimin, Zhang Bei, Yang Xuanzeng, Ou Yinglong

Powder Metallurgy Factory,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT The influences of oxygen on the Mo_2FeB_2 ceramet have been studied. The results indicated that the combination of oxygen in the matrix with boron is able to form glass like B_2O_3 impurities apparently, which can move up to the upper surface of the matrix from interior of matrix and results in the porous structure in matrix, makes the mechanical properties of Mo_2FeB_2 ceramet bad heavily; taking proper technological measures, B_2O_3 impurities can be decreased.

Key words Mo_2FeB_2 ceramet oxygen

(编辑 黄劲松)