文章编号: 1004-0609(2009)09-1618-07

## Mn对 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷组织和力学性能的影响

庞旭明,郑 勇,王少刚,王秋红

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要:以 Mo、Fe、FeB 和 Mn 等为原料,采用反应烧结法制备 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> 基金属陶瓷。利用 SEM、EDS 和 XRD 等技术对金属陶瓷显微组织、物相和微区合金元素进行分析,并采用固体与分子经验电子理论研究 Mn 对脆性第 三相以及粘接相对硬质相润湿性的影响。结果表明:添加少量 Mn 使第三相各键的共价电子对数 n<sub>a</sub>均得到提高,从而改善其脆性;同时 Mn 也降低液相形成温度,提高粘结相对硬质相的润湿性。因此, Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷具 有较好的力学性能。

关键词: Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷; 力学性能; 润湿性 中图分类号: TG 148; TB 333 文献标识码: A

# Effects of Mn on structure and mechanical properties of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-based cermets

PANG Xu-ming, ZHENG Yong, WANG Shao-gang, WANG Qiu-hong

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** Using Mo, Fe, FeB and Mn powders as raw materials, Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-based cermet was prepared by reaction sintering process. The microstructure was characterized by SEM, EDS and XRD. According to the empirical theory of solid and molecule, the influence of Mn on the third phase and wettability of the formed liquid phase was studied. The results show that the brittleness of third phase is improved by increasing  $n_{\alpha}$  values for the covalent bonds with Mn addition. Meanwhile, the wettability of hard phase by binder phase is improved. Consequently, Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-based cermet has higher mechanical properties.

Key words: Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-based cermet; mechanical properties; wettability

Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> 为硬质相的金属陶瓷,具有良好的耐磨 性、耐腐蚀性、耐高温性以及较高的硬度和导电性<sup>[1]</sup>。 因此,从 20 世纪 80 年代以来,国内外对三元硼化物 基金属陶瓷的研究越来越多。TAKAGI 等<sup>[2-3]</sup>和 RAO 等<sup>[4]</sup>对于三元硼化物 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> 的制备和性能已经进行 了相关的研究,认为通过调整 Mo 和 B 的摩尔比以及 添加少量 Cr 和 Ni 等合金元素可以改善 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> 基金 属陶瓷的组织结构,提高其综合性能。但在国内相关 的研究还比较少,尤其是对合金元素系统的研究更少。 因此,本文作者通过研究 Mn 元素对试样烧结性 能的影响,从而为制备出组织性能良好的 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> 金 属陶瓷提供理论和实践基础。

### 1 实验

#### 1.1 试样制备

原料采用羰基铁粉、羰基镍粉、钼粉、铬粉、锰

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674057)

收稿日期: 2008-09-08; 修订日期: 2009-01-09

通信作者: 郑 勇, 教授, 博士; 电话: 025-84236039; E-mail: yzheng\_only@263.net

采用 QM-1SP4 行星式球磨机以 260 r/min 的转速 湿磨 24 h,研磨介质为无水乙醇。将混合好的原料置 于干燥箱中在 75 ℃下干燥。采用 DY-30 台式电动压 片机,压制压力 250 MPa,保压 60 s。将压好的坯体 放入真空烧结炉中在 1 280 ℃烧结 40 min。

表1 试验材料成分设计

**Table 1** Composition design of experimental materials (massfraction, %)

Cermet	Fe	FeB	Мо	Cr	Ni	С	Mn
А	18.42	28.78	47.5	2.4	2.9	0.5	0
В	15.92	28.78	47.5	2.4	2.9	0.5	2.5

#### 1.2 分析测试

试样磨制、抛光后,在 CMT-5105 型电子万能试 验机上测量烧结后试样的抗弯强度,采用三点弯曲法, 跨距为 14.8 mm。采用 HR-150 洛氏硬度计测量其硬 度。使用 QUANTA200 扫描电镜观察试样的微观组织, 采用 GENESIS2000 能谱仪分析微区的主要合金元素, 利用 D8Advance 型 X 射线衍射仪分析其相组成。采用 排水法测量烧结体密度。并且用维氏压痕法测试烧结 体断裂韧性,其中加载载荷为 294 N,加载时间为 15 s, 加载速度为 0.1 mm/s。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 组织与性能

Mn 对金属陶瓷物理性能的影响如表 2 所列。由表 2 可知,与不含 Mn 的金属陶瓷相比,添加 Mn 元素的金属陶瓷抗弯强度、硬度、断裂韧性和密度均有提高,其抗弯强度达到 1 613 MPa,硬度 90.2 HRA,

表2 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷的物理性能

Table 2 Ph	ysical properties	of Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub> -based	cermets
------------	-------------------	--	---------

Cermet	Density/ (g·cm <sup>-3</sup> )	Hardness, HRA	Fracture toughness/ (MN·m <sup>-3/2</sup> )	Transverse rupture strength/ MPa
А	8.07	89.8	16.4	1 409
В	8.15	90.2	17.9	1 613

断裂韧性为 17.9  $MN/m^{3/2}$ , 密度为 8.15 g/cm<sup>3</sup>。因此, 添加 Mn 的  $Mo_2FeB_2$  基金属陶瓷综合力学性能较好。

图 1 所示为试样 A 和 B 的 XRD 谱。由图 1 可知, 试样 A 和 B 都是由 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>硬质相、Fe 基粘接相和 少量脆性 Fe<sub>2</sub>B 组成。

图 2 所示为不同 Mn 含量的 MoFeB<sub>2</sub>基金属陶瓷 的显微组织。由图 2 可知,柱状硬质相均匀的分布在 Fe 基粘接相中,同时还分布着少量脆性第三相 Fe<sub>2</sub>B。 表 3 所列为该 3 相的能谱分析。由表 3 可知, Mn 主



图1 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-based cermets



图 2 不同 Mn 含量 MoFeB<sub>2</sub>基金属陶瓷的显微组织 Fig.2 Microstructures of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-based cermets with different Mn contents: (a) Without Mn; (b) With 2.5% Mn

表 3	主要相能谱分析
-----	---------

 Table 3
 EDS analysis results of main phase

Phase	w(Mn)/%
Hard phase	0.96
Binder phase	3.36
Fe <sub>2</sub> B	6.3

要存在于第三相和粘接相中。因此, Mn 主要是通过 对脆性第三相 Fe<sub>2</sub>B 和 Fe 基粘接相的作用而影响 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷的力学性能。文献[5-6]研究报道, Mn、Cr 和 Al 等金属元素能够替换 Fe<sub>2</sub>B 中 Fe 形成固 溶体。由于 Mn 和 Fe 为化学元素周期表相邻元素且原 子半径相近(*r*<sub>Mn</sub>=0.179 nm、*r*<sub>Fe</sub>=0.172 nm)。因此, Mn 更容易部分取代 Fe 形成(Fe, Mn)<sub>2</sub>B 固溶体。

#### 2.2 Mn 对第三相 Fe<sub>2</sub>B 的影响

Mn 将 Fe<sub>2</sub>B 中 Fe 原子置换出来,根据固体与分子经验电子理论(EET 理论)的键距差法(BLD 法)计算 其价电子结构。由于 Mn 替代部分 Fe 导致原 Fe<sub>2</sub>B 晶 格常数发生变化,给 BLD 计算带来困难,根据 EET 理论可建立如下模型:认为 Fe<sub>2</sub>B 固溶体晶格常数不变 而由于 Mn 引起的晶格常数的变化则由原子杂化状态 的变化所反映。由于 Fe<sub>2</sub>B 晶格中的 Fe 部分被 Mn 取 代,故可以认为 Fe 和 Mn 两种原子是统计分布的,由 平均原子模型可得<sup>[7]</sup>:

 $R^{S}(l) = R^{Mn}(l)x + R^{Fe}(l)(1-x)$ (1)

$$n_{\rm c}^{\rm S} = n_{\rm c}^{\rm Mn} x + n_{\rm c}^{\rm Fe} (1 - x)$$
<sup>(2)</sup>

式中:  $R^{S}(l)$ 为(Fe, Mn)<sub>2</sub>B 的单键半距;  $R^{Mn}(l)$ 和  $R^{Fe}(l)$ 分别是 Mn 和 Fe 的单键半距;  $n_{c}^{S}$ 为 Fe 和 Mn 平均的 共价电子数;  $n_{c}^{Mn}$ 和  $n_{c}^{Fe}$ 分别是 Mn 和 Fe 的共价电子 数。因此, (Fe, Mn)<sub>2</sub>B 的晶体结构可以等效为 S<sub>2</sub>B。

2.2.1 (Fe, Mn)<sub>2</sub>B的晶体结构、实验间距和等同键数

根据 EET 理论建立的模型, (Fe, Mn)<sub>2</sub>B 和 Fe<sub>2</sub>B 具有相同的 S<sub>2</sub>B 晶体结构, 其结构为 C-16 型体心四 方结构<sup>[8]</sup>。Fe<sub>2</sub>B 的其晶体结构如图 3 所示。空间群 I4/mcm (No140), M=4。S 和 B 分别分布在:

B: (0, 0, 0), (0, 0, 0.5c), (0, 0, c)

S: (0.167a, 0.333a, 0.25c), (0.833a, 0.667a, 0.25c), (0.333a, 0.833a, 0.25c), (0.667a, 0.167a, 0.25c)

利用公式

$$D_{\rm uv} = [(x_{\rm u} - x_{\rm v})^2 a^2 + (y_{\rm u} - y_{\rm v})^2 b^2 + (z_{\rm u} - z_{\rm v})^2 c^2]^{1/2}$$
(3)



**图 3** Fe<sub>2</sub>B 晶胞结构

Fig.3 Crystal structure of Fe<sub>2</sub>B

式中: u 和 v 表示成键的两个原子。计算 A—F 键上各 原子的实验间距如下:

 $D_{B^{1}-B^{2}}(n_{A}) = 0.212 \ 43 \ \text{nm}, \quad D_{S^{2}-B^{2}}(n_{B}) = 0.217 \ 97 \ \text{nm},$  $D_{S^{2}-S^{3}}(n_{C}) = 0.241 \ 34 \ \text{nm}, \quad D_{S^{2}-S^{7}}(n_{D}) = 0.243 \ 95 \ \text{nm},$  $D_{S^{2}-S^{4}}(n_{E1}) = 0.269 \ 18 \ \text{nm}, \quad D_{S^{2}-S^{1}}(n_{E2}) = 0.269 \ 18 \ \text{nm},$  $D_{S^{2}-S^{5}}(n_{F1}) = 0.272 \ 49 \ \text{nm}, \quad D_{S^{2}-S^{8}}(n_{F2}) = 0.401 \ 14 \ \text{nm}.$ 

S<sub>2</sub>B 的等同键数分别如下:

 $I_{A}=I_{C}=2; I_{D}=4; I_{E1}=I_{E2}=8; I_{B}=I_{F1}=I_{F2}=16$ 

#### 2.2.2 (Fe, Mn)2B的价电子结构

研究表明,添加 Mn 的 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷力学 性能最好。本文作者以(Fe<sub>0.93</sub>,Mn<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>B 为研究对象, 将 *x*=7.0%分别代入式(1)和(2),可以得到关于 Mn 和 Fe 的单键半距和共价电子数的关系式。根据 EET 理 论建立如下方程:

$$D_{\rm B^1 - B^2}(n_{\rm A}) = 2R^{\rm B}(I) - \beta \lg n_{\rm A}$$
(4)

$$D_{S^2-B^2}(n_B) = R^S(I) + R^B(I) - \beta \lg n_B$$
(5)

$$D_{S^2 - S^3}(n_C) = 2R^S(I) - \beta \lg n_C$$
(6)

$$D_{S^2 - S^7}(n_D) = 2R^S(I) - \beta \lg n_D$$
(7)

$$D_{S^2 - S^4}(n_{E1}) = 2R^S(I) - \beta \lg n_{E1}$$
(8)

$$D_{S^2 - S^1}(n_{E2}) = 2R^S(I) - \beta \lg n_{E2}$$
(9)

$$D_{S^2-S^5}(n_{F1}) = 2R^S(I) - \beta \lg n_{F1}$$
(10)

$$D_{S^2 - S^8}(n_{F2}) = 2R^S(I) - \beta \lg n_{F2}$$
(11)

式中: D(n)为实验键距;  $R^{B}(l)$ 为 B 的单键半距;  $n_{\alpha}$ 为 共价电子数;  $\beta$ =0.06 nm。

#### 将式(4)分别与式(5)~(11)相减得:

$$\beta \lg \gamma_{\rm B} = R^{\rm S}(I) - R^{\rm B}(I) + D_{\rm B^1 - B^2}(n_{\rm A}) - D_{\rm S^2 - B^2}(n_{\rm B})$$
(12)

$$\beta \lg \gamma_{\rm C} = 2R^{\rm s}(I) - 2R^{\rm b}(I) + D_{\rm B^1 - B^2}(n_{\rm A}) - D_{\rm S^2 - S^3}(n_{\rm C})$$
(13)

$$\beta \lg \gamma_{\rm D} = 2R^{\rm S}(I) - 2R^{\rm B}(I) + D_{\rm B^1 - B^2}(n_{\rm A}) - D_{\rm S^2 - S^7}(n_{\rm D})$$
(14)

$$\beta \lg \gamma_{\rm E1} = 2R^{\rm S}(I) - 2R^{\rm B}(I) + D_{\rm B^1 - B^2}(n_{\rm A}) - D_{\rm S^2 - S^4}(n_{\rm E1})$$
(15)

$$\beta \lg \gamma_{\rm E2} = 2R^{\rm S}(I) - 2R^{\rm B}(I) + D_{\rm B^1 - B^2}(n_{\rm A}) - D_{\rm S^2 - S^1}(n_{\rm E2})$$
(16)

$$\beta \lg \gamma_{\rm F1} = 2R^{\rm S}(I) - 2R^{\rm B}(I) + D_{\rm B^1 - B^2}(n_{\rm A}) - D_{\rm S^2 - S^5}(n_{\rm F1})$$
(17)

$$\beta \lg \gamma_{\rm F2} = 2R^{\rm S}(I) - 2R^{\rm B}(I) + D_{\rm B^1 - B^2}(n_{\rm A}) - D_{\rm S^2 - S^8}(n_{\rm F2})$$
(18)

由式(12)~(18)可知,对于 Fe、Mn 和 B 确定的杂 阶可求得  $\gamma_a(\alpha=B, \dots, F2)$ 。通过式(19)~(21)求出  $n_A$ ,进 而求得  $n_a$  ( $n_a=\gamma_a \times n_A$ ,  $\alpha=B$ , …, F2)。将  $n_a$ 代入式(4)~(11) 即可计算出理论键距  $\overline{D}(n_a)$ 。通过 $|\overline{D}(n_a)-D(n_a)| <$ 5 pm 判断在一级近似条件下,理论键距和实验键距是 否符合。因此,将 Fe、Mn 和 B 的状态杂化表<sup>[8-9]</sup>扫描

Table 4	Hybridization	parameters	of Fe and B atoms
---------	---------------	------------	-------------------

入计算机并编写程序可计算出含 Mn 的 Fe<sub>2</sub>B 价电子结构。表 4 所列为计算过程中所需的 Fe 和 B 原子的杂化状态参数。表 5 和 6 所列分别为(Fe, Mn)<sub>2</sub>B 和 Fe<sub>2</sub>B 相价电子结构。

$$\sum I_r = I_A + I_B r_B + \dots + I_{F_2} r_{F_2}$$
(19)

$$\sum n_{\rm C} = 2n_{\rm C}^{\rm S} + n_{\rm C}^{\rm B} \tag{20}$$

$$n_{\rm A} = \frac{\sum n_{\rm C}}{\sum I_r} \tag{21}$$

由表 5 和 6 可知, Fe<sub>2</sub>B 晶胞中最强键为沿[220] 位向分布的 Fe<sup>2</sup>—Fe<sup>3'</sup>原子键,共价电子对数 n<sub>c</sub>= 0.325 92。该键在原子配位团中共有 8 条,构成了强键 键络。沿[113]位向的 Fe<sup>2</sup>—Fe<sup>7</sup>和沿[423]位向的 Fe<sup>2</sup>—B<sup>2</sup>为次强键,位向为[002]的 B<sup>1</sup>—B<sup>2</sup>为弱键。而 E 和 F 键由于共价电子对数较小而几乎不成键。所以 位向为[002]的 B<sup>1</sup>—B<sup>2</sup> 弱键是造成 Fe<sub>2</sub>B 晶胞产生本质 脆性的原因。由于 B 原子列周围空隙最大, B 原子沿 此位向扩散最快。因此,[002]位向是 Fe<sub>2</sub>B 相生长的 择优方向。而其他研究者从实验也得出与此相同的结 论<sup>[10]</sup>。当 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷受力时,Fe<sub>2</sub>B 在外力作 用下最容易沿[002]位向发生穿晶断裂使裂纹扩展而 使整个金属陶瓷迅速断裂。因此,可以认为虽然第三

Atom	σ	<i>R(l)</i> /nm	n <sub>C</sub>	$n_{\rm L}$	n <sub>τ</sub>
Fe	A13	0.104 08	4.690 5	0.679 60	5.563 5
В	3	0.079 80	1.173 4	0.182 66	3
Mn	C13	0.122 12	2.095 2	1	3.095 2

表5 (Fe, Mn)<sub>2</sub>B 固溶体价电子结构

Bond	Bonded atom	$I_{\alpha}$	n <sub>a</sub>	$\overline{D}(n_{\alpha})/\mathrm{nm}$	$D(n_{\alpha})/\mathrm{nm}$	$\Delta D/nm$
А	$B^1 - B^2$	2	0.155 278	0.208 133	0.212 43	0.004 297
В	$S^2 - B^2$	16	0.335 501	0.213 673	0.217 97	0.004 297
С	$S^2 - S^3$	2	0.365 687	0.237 043	0.241 34	0.004 297
D	$S^2 - S^7$	4	0.330 833	0.239 653	0.243 95	0.004 297
E1	$S^2$ — $S^4$	8	0.125 635	0.264 883	0.269 18	0.004 297
E2	$S^2 - S^1$	8	0.125 635	0.264 883	0.269 18	0.004 297
F1	$S^2 - S^5$	16	0.110 648	0.268 193	0.272 49	0.004 297
F2	$S^{2}-S^{8}$	16	0.000 793 92	0.396 843	0.401 14	0.004 297

中国有色金属学报

Table 0 Vale	lice election structure o	I I C <sub>2</sub> D				
Bond	Bonded atom	$I_{lpha}$	$n_{lpha}$	$\overline{D}(n_{\alpha})/\mathrm{nm}$	$D(n_{\alpha})/\mathrm{nm}$	$\Delta D/nm$
А	$B^1 - B^2$	2	0.153 324	0.208 463	0.212 43	0.003 967
В	$Fe^2 - B^2$	16	0.314 735	0.214 003	0.217 97	0.003 967
С	Fe <sup>2</sup> —Fe <sup>3</sup>	2	0.325 920	0.237 373	0.241 34	0.003 967
D	Fe <sup>2</sup> —Fe <sup>7</sup>	4	0.294 857	0.239 983	0.243 95	0.003 967
E1	Fe <sup>2</sup> —Fe <sup>4</sup>	8	0.111 972	0.265 213	0.269 18	0.003 967
E2	Fe <sup>2</sup> —Fe <sup>1</sup>	8	0.111 972	0.265 213	0.269 18	0.003 967
F1	Fe <sup>2</sup> —Fe <sup>5</sup>	16	0.098 615 4	0.268 523	0.272 49	0.003 967
F2	Fe <sup>2</sup> —Fe <sup>8</sup>	16	0.000 707 58	0.397 173	0.401 14	0.003 967

表6 Fe<sub>2</sub>B价电子结构

**Table 6**Valence electron structure of Fe2B

相 Fe<sub>2</sub>B 含量比较少但在金属陶瓷中却是"弱点"。因为 B 原子为 S-P 杂化,则 B 原子间的共价键键能由下式求得

$$E_x = bfn_\alpha / D(n_\alpha) \tag{22}$$

式中:电子对核电荷的屏蔽作用系数 b=37.5;原子成 键能力  $f=1.5405^{[11]}$ ;  $n_a$ 是  $\alpha$  键的共价电子对数;  $D(n_a)$ 是实验键距。将以上数据代入式(22),计算(Fe, Mn)<sub>2</sub>B 晶胞中 B<sup>1</sup>—B<sup>2</sup>键键能为 4.222 7 kJ/mol, Fe<sub>2</sub>B 晶胞中 B<sup>1</sup>—B<sup>2</sup>键键能为 4.169 5 kJ/mol。

由价电子结构计算可知,由于 Mn 原子的溶入, 使得 Fe<sub>2</sub>B 相的价电子结构发生变化。与 Fe<sub>2</sub>B 相比, 在含 Mn 的 Fe<sub>2</sub>B 相中,各键的共价电子对数  $n_{\alpha}$ 均得 到增加,特别是弱键 B—B 键的共价电子对数  $n_{\alpha}$  由 0.153 324 增加到 0.155 278。而弱键 B—B 的键能由原 来的 4.169 5 kJ/mol 增加到 4.222 7 kJ/mol。共价电子 对数和键能的增加说明了成键能力的提高。因此,Mn 的溶入改善了 Fe<sub>2</sub>B 本质脆性。

硬度是材料抵抗另一物体压入时所产生的微塑性 变形的能力,材料在产生塑性变形时,破坏了原来晶 体中的共价键结合,需要消耗一定的能量,因此原来 共价健越强,材料抵抗微塑性变形的能力就越强,宏 观上就表现为硬度增加。Mn的溶入使 Fe<sub>2</sub>B 晶胞中各 键的 *n*<sub>a</sub>均有所提高,即共价键结合增强。使材料发生 塑性变形时,需要消耗更多的能量破坏共价键结合。 因此,Mn 的溶入使 Fe<sub>2</sub>B 硬度提高。

Mn 的加入改善了 Fe<sub>2</sub>B 的本质脆性提高了硬度。 因此, 脆性第三相 Fe<sub>2</sub>B 时, 颗粒得到补强。当裂纹扩 展到 Fe<sub>2</sub>B 时使裂纹扩展发生偏转或弯曲, 扩展路径更 为曲折, 使穿晶断裂不容易发生, 即裂纹在金属陶瓷 中扩展时需要消耗更多的能量,从而使金属陶瓷的断裂韧性从 16.4 MN/m<sup>3/2</sup> 增加到 17.9 MN/m<sup>3/2</sup>,进而提高了抗弯强度。图 4 所示为加入 2.5%Mn 与未加 Mn 的试样的断口形貌。由图 4 可看出,与未加 Mn 的相比,加入了 Mn 试样的断口,沿晶断裂的比例相对较少;加入 2.5%Mn 后,断口有较发达的撕裂棱,且形 貌整体层次感强,粘接相有明显的塑性变形,显然 Mn 的加入改善了 Fe<sub>2</sub>B 相的本质脆性,增大了裂纹扩展阻力,这使断裂发生时要经过更多的路程,消耗更多的能量,使抗弯强度得到提高。



图 4 不同 Mn 含量的 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷断口形貌 Fig.4 Morphologies of fracture of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-based cermet with different Mn contents: (a) Without Mn; (b) With 2.5% Mn

#### 2.3 Mn对Fe基粘接相的影响

如前所述, Mn 固溶到 Fe 基粘接相形成铁基固溶 体。图 5 所示为 Fe-Mn 高温相图。由图 5 可知, 3.36% 的 Mn 的溶入使  $\delta$ -Fe 区域缩小( $l_{cd} < l_{ab}$ ) $\gamma$ -Fe 区域扩大。 由此可以推测, Mn 为奥氏体稳定元素。吴非等<sup>[12]</sup>报 道, Mn 在  $\delta$ Fe-Mn 中为 D<sub>a</sub>杂化 12 阶; 而在  $\gamma$ -Fe 中, Mn 为 C<sub>a</sub>种杂化 12、13 阶和 B<sub>b</sub>种杂化 6 阶。由于 B<sub>b</sub> 种杂化态为 Mn 原子在低温下的杂化态,因此, $\gamma$ -Fe 中出现此种杂化且仍保持  $\gamma$  相的 fcc 结构说明,由于 处在 B<sub>b</sub>种杂化态 Mn 原子的影响,使高温  $\gamma$ -Fe 相在 Fe-Mn 系合金中可以保持到较低温度区。即在烧结时, Fe 基粘接相形成  $\gamma$ -Fe 的温度降低。



图 5 Fe-Mn 系合金高温相图

Fig.5 Fe-Mn phase diagram at high temperature

由 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>的液相烧结机理可知<sup>[13-16]</sup>,在1092 ℃,  $\gamma$ -Fe 和 Fe<sub>2</sub>B 生成液相  $L_1$ ,液相的生成则极大地提高 了烧结体的致密度。而液相对 Mo2FeB2 的润湿性的好 坏是液相烧结的重要条件。温度和时间对润湿性有较 大影响,由于Fe对Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>的润湿为非反应性润湿, 所以润湿在很短时间内完成。因此,温度对润湿性的 好坏有很大影响。由表 2 可知,加入 Mn 元素后,烧 结体的密度从 8.07 g/cm<sup>3</sup> 增加到 8.15 g/cm<sup>3</sup>。这主要是 因为 Mn 的溶入扩大了 y 相区范围,从而降低了 y-Fe 的形成温度,则使L1的形成温度降低,即相当于提高 了烧结温度。基于界面化学反应的润湿热力学理论, 升高温度有利于界面反应从而改善润湿性。润湿性的 提高使液相更容易填满烧结体内的孔隙。因此可以获 得更高的致密度,从而力学性能提高。由图2可知, 硬质相颗粒通过溶解析出机制后晶粒并没有长大,即 添加 Mn 比不含 Mn 的金属陶瓷晶粒尺寸略小。因此, 添加 Mn 使粘接相对硬质相的润湿性提高,增强两相 的结合,从而获得组织致密晶粒细小的 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金 属陶瓷。

## 3 结论

1) Mn 对 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>基金属陶瓷的力学性能有显著 影响,添加 Mn 的金属陶瓷具有良好的力学性能。

2) 计算了 Mn 对脆性第三相 Fe<sub>2</sub>B 价电子结构的 影响,研究发现 Mn 的溶入改善了 Fe<sub>2</sub>B 的本质脆性, 增大了裂纹扩展阻力,这使断裂发生时要经过更多的 路程消耗更多的能量,使抗弯强度得到提高。

3)研究了 Mn 对粘接相的影响, Mn 的存在提高 了液相对硬质相的润湿性使组织更加致密,提高了金 属陶瓷的硬度和抗弯强度。

#### REFERENCES

- TAKAGI K. Development and application of high strength ternary boride base cermets[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(9): 2809–2818.
- [2] TAKAGI K, KOMANI M, WATAMBE T, KONDO Y. Effects of Mo and Cr contents on the properties and phase formation of iron molybdenum boride base hard alloys[J]. Powder Metall Inter, 1987, 19(5): 30–33.
- [3] TAKAGI K, KOMAI M, IDE T, WATANABE T, KONDO Y. Effect of Ni on the mechanical properties of Fe, Mo boride hard alloys[J]. Powder Metall Int, 1987, 19(5): 20–23.
- [4] RAO D, UPADHYAYA G S. Sintering of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> layered cermet containing SiC fibers[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 70(3): 336–339.
- [5] 许 斌, 宋月鹏, 冯承明. 降低渗硼层本质脆性对其磨粒磨 损特性的影响[J]. 中国机械工程, 2001, 12(17): 1194-1197. XU Bin, SONG Yue-peng, FENG Cheng-ming. Effect of decreasing the eigen-brittleness of boride layer on its abrasion wear behavior[J]. China Mechanical Engineering, 2001, 12(17): 1194-1197.
- [6] KAIDASH N G, CHASTOKOLENKO P P, CHASTOKOLENKO L N. Successive saturation of carbon steels with aluminum and boron[J]. Met Sci Heat Treat, 1982, 24(1): 24–28.
- ZHENG Y, YOU M, XIONG W, LIU W, WANG S.
   Valence-electron structure and properties of main phases in Ti (C, N)-based cermets[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82(3): 877–881.
- [8] 姜汉成,李光伟. 经验电子论对 P-S 曲线的分析—Ni-Mn 和 Ni-Co 合金的电子结构[J]. 吉林大学自然科学学报, 1985(1): 79-83.

JIANG Han-cheng, LI Guang-wei. An analysis on the P-S curve

based on the empirical electron theory—Electron structures of Ni-Mn and Ni-Co alloys[J]. Acta Scientiarum Naturealium Universitatis Jilinensis, 1985(1): 79–83.

- [9] 张瑞林, 吴尚材. 由 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的晶体结构直接给出其价电子 结构的分析[J]. 中国科学 A 辑, 1988(2): 202-203.
   ZHANG Rui-lin, WU Shang-cai. Analysis of valence electron structure through crystal structures of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B[J]. Science in China Series A, 1988(2): 202-203.
- [10] 许 斌,李木森.降低漆硼层本质脆性对其摩擦磨损特性的 影响[J]. 机械工程学报, 2002, 38(11): 131-134.
   XU Bin, LI Mu-sen. Effect on decreasing the eigen-brittleness of boride layer on its friction and wear behavior[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2002, 38(11): 131-134.
- [11] 杜晓东,丁厚福,宣天鹏. CrB 价电子结构对其性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005,15(12): 1980-1985.
  DU Xiao-dong, DING Hou-fu, XUAN Tian-peng. Effect of valence electron structure on property of CrB[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 1980-1985.
- [12] 吴 非, 余瑞璜, 张瑞林. Fe-Mn 合金高温相图的电子理论 计算[J]. 中国科学 A 辑, 1990(8): 889-896.
  WU Fei, YU Rui-huang, ZHANG Rui-lin. Electron theory calculation of the Fe-Mn superalloy phase diagram[J]. Science in China Series A, 1990(8): 889-896.
- [13] 张 涛, 李兆前, 黄传真. 三元硼化物基金属陶瓷的液相烧

结及其应用[J]. 无机材料学报, 2002, 17(1): 17-23.

ZHANG Tao, LI Zhao-qian, HUANG Chuan-zhen. Liquid sintering and application of ternary-boride based cermet[J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 7(1): 17–23.

[14] 刘福田,黄巍玲,李文虎,张英才,李兆前.金属陶瓷覆层-钢 基体界面结合状态的研究[J].材料科学与工艺,2005,13(5): 452-455.

LIU Fu-tian, HUANG Wei-ling, LI Wen-hu, ZHANG Ying-cai, LI Zhao-qian. Study on bond interface between ternary boride cermet cladding and steel substrate[J]. Materials Science and Technology, 2005, 13(5): 452–455.

- [15] 周小平, 胡心彬, 高 博, 闫 锋.反应烧结三元硼化物金属 陶瓷覆层的组织与性能[J]. 金属热处理, 2008, 33(3): 73-75. ZHOU Xiao-ping, HU Xin-bin, GAO Bo, YAN Feng. Microstructure and properties of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> cermets clad layer by reaction sintering[J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33(3): 73-75.
- [16] 周细枝,周小平,潘永清. 真空粉末烧结三元硼化物基金属 陶瓷覆层的组织与性能[J]. 金属热处理, 2005, 30(12): 48-50.
  ZHOU Xi-zhi, ZHEN Xiao-ping, PAN Yong-qing. Microstructure and properties of ternary boride based metal cermets coating prepared by vacuum powder sintering[J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 30(12): 48-50.

(编辑 李艳红)