

锰在粉末冶金材料中的应用

罗述东¹, 李祖德², 赵慕岳¹, 易健宏¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 北京市粉末冶金研究所, 北京 100075)

摘要: 概述锰(或其化合物)在烧结钢、铜熔渗剂、阻尼合金、铝合金、钛铝合金、钨基重合金、硬质合金等材料中的应用情况, 指出这些材料中使用锰的目的以及锰对材料性能的影响。可以预期, 在提高粉末冶金材料的性能与粉末冶金新材料的开发中, 锰将发挥重要作用。

关键词: 锰; 粉末冶金材料; 应用

中图分类号: TD 861.2

文献标识码: A

文章编号: 1673-0224(2007)6-321-09

Applications of manganese in powder metallurgy materials

LUO Shu-dong¹, LI Zu-de², ZHAO Mu-yue¹, YI Jian-hong¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Beijing Research Institute of Powder Metallurgy, Beijing 100078, China)

Abstract: The applications of manganese in sintered steels, copper infiltrant and materials such as damping, aluminum, titanium-aluminum, tungsten-based heavy and hard alloys are outlined. The motivation and role of manganese addition in these materials are also presented specifically. It is expected that extensive applications for manganese element will be found in many aspects of performance enhancement and exploratory development of powder metallurgical materials, etc.

Key words: manganese; powder metallurgy material; application

金属锰密度达 7.43 g/cm^3 , 性硬而脆, 莫氏硬度为 $5\sim 6^{[1-2]}$ 。锰元素在地壳中的含量约占 0.085% , 在已知元素中占第 15 位, 在重金属中仅次于铁而居第 2 位^[3]。锰资源丰富, 价格便宜。研究和开发锰的应用, 无论在科学理论上还是在生产实践上, 均具有重要意义。

锰作为有效而廉价的合金元素, 已成为钢铁及有色金属工业中不可缺少的重要原料, 约 90% 锰消耗于钢铁工业, 其余 10% 用于有色金属冶金、化工、电子、电池等行业^[4-5]。锰及其化合物也是生产粉末冶金材料的常用原料。本文拟就锰在粉末冶金材料中的应用进行综述。

1 在高强度烧结钢中用作合金元素

1.1 强化基体, 提高烧结钢性能

锰溶于铁素体所产生的固溶强化作用, 优于许多合金元素。利用这一特性, 传统冶金工业生产了许多牌号的高强度低合金钢, 粉末冶金工作者以锰作为添加剂开发出多种高强度烧结钢系列产品。将锰和硅作为合金元素同时添加而得到的低合金烧结钢, 表现出良好的强化效果和烧结尺寸稳定性, 且价格便宜, 具有很强的竞争优势^[6-7]。ZAPF G 等于 1975 年对 Fe-Mn 和 Fe-Mn-C 合金进行了研究, 发现锰含量为 $4\%\sim 6\%$ 时, 合金钢抗拉强度达 $550\sim 600 \text{ MPa}$, 复压复烧后可达 $650\sim 700 \text{ MPa}$ 。1970 年法国专利(2092027)和 1971 年英国专利(1342388)表明, Fe-2%Mn-3%Cr 合金的最大强度可达 800 MPa ^[8]。KLEIN A N 等报道, $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 60 min 烧结的 Fe-3.2%Mn-1.4%Si-0.4%C 合金, 抗拉强度达 1000 MPa , 伸长率达 3% ^[9-10]。ZHANG Z 等列举了几种含镍、钼、铜、锰、硅的烧结钢力学性

能^[11](见表1),从中可以看出添加锰和硅合金元素的烧结钢具有很高的性能。

1.2 促进烧结

ŠALAKA 等发现,烧结时锰升华并形成蒸气。在添加的锰足够多的情况下,锰蒸气填充到压坯空隙中能有效防止其它元素发生氧化^[12-13],并在铁颗粒表面沉积,通过表面扩散和体积扩散等均匀渗入铁颗粒甚至颗粒中心,加快合金化速率^[14]。KLEIN A N 等对 Fe-2.0%Si-4.0%Mn 试样进行观察,发现有瞬时液相形成;液相促使合金元素快速扩散,并可能克服母合金颗粒表面形成氧化物层,使合金元素高度均匀化^[10]。

铬是钢中重要的合金元素,对氧的亲合力极强,因而对铬钢的烧结气氛要求极其严格,如氧分压应低于 5×10^{-16} kPa。若在其中加入锰,就能利用锰与氧的结合能力强而改善显微组织的均匀性;同时,添加锰能使系统中的碳损失减少,增加烧结体中贝氏体和马氏体组织的含量,使材料的力学性能得以提高^[15-16]。

1.3 提高烧结坯尺寸的稳定性

烧结铁和烧结钢主要用于制造机械零件,在选择合金元素时,必须注意其对尺寸稳定性的影响。在一般情况下,加入硅会引起压坯在烧结时收缩,而加入锰则会引起压坯膨胀。同时加入锰和硅,能够较好地控制烧结体的外观形状和尺寸。

KLEIN A N 等采用 Höganäs 铁粉 ASC.100.29、硅铁、锰铁和 Fe-Si-Mn 母合金 SM 为原料,对5种配比进行了研究。生坯相对密度80%,将生坯加热到1180℃并保温60min后,测定尺寸变化率。发现 Fe-2.0%Si-2.0%Mn 和 Fe-2.0%Si-4.0%Mn 的尺寸变化率均为1.2%~1.4%;而 Fe-4.0%Mn 的尺寸变化率较大,约为

1.7%; Fe-2.0%Si 较低,约为0.7%。这说明同时加入锰和硅,可以获得较高的尺寸稳定性^[10]。

1.4 制备母合金

母合金技术是把几种组元熔炼成合金,破碎成粉体后,加入到铁基粉末中。采用母合金的目的是降低粉末原料的氧含量。烧结钢中一般只加入1%~2%母合金,所带入的氧少于 2×10^{-4} ^[8]。

20世纪70年代,德国人 KRESÖGE 最早开发了以复杂碳化物为基体的叫 MCM 和 MVM 的母合金。之后, SCHLIEPER G 等研究了加入不足20%的 MCM 和 MVM 母合金的烧结钢。试样经复压复烧后,密度达 7.2~7.3 g/cm³,抗拉强度为 730 MPa。所用合金元素很少,锰、钼、钒含量仅为 0.4%^[8]。

ZHANG Z, FRISK K 等采用母合金技术研究了 Fe-Mo-Mn-Si-C 烧结钢的力学性能^[17]。结果表明,随锰、硅含量增加,合金的极限抗拉强度、屈服强度和硬度上升,而伸长率却下降,如对含碳0.7%的烧结钢样品,当锰和硅总含量从0.55%增加到2.2%时,极限抗拉强度、屈服强度和硬度分别从610 MPa、450 MPa 和 185 HV10 上升到970 MPa、700 MPa 和 330 HV10,而伸长率却从3.2%降低至1.3%。化学成份为 Fe-0.85%Mo-1.40%Mn-0.8%Si-0.7%C 的合金,抗拉强度和体积变化率分别为985 MPa 和0.01%。

宫声凯等于1982年发表了关于MCM母合金作用的研究论文。李萍等报道^[18-19],随着母合金含量从0%增加到9%时,Fe-Mn-Si-C 烧结钢的硬度从HB115持续上升至约HB256,冲击韧性则从23 J/cm²递减到5.6 J/cm²,而在添加6.5%母合金时烧结钢抗拉强度达到最大值314 MPa。锰和硅元素固溶到基体当中,表现出固溶强化作用。同时,锰和硅改变了烧结钢中贝氏

表1 Fe-Mn-Si-C 与其他系列烧结钢力学性能的比较^[11]

Table 1 Comparison of mechanical properties between Fe-Mn-Si-C and other sintered steels

Mass fraction /%						Sintering conditions	σ_t /MPa	Hardness	Elongation/ %	
Mn	Mo	Si	Ni	Cu	C					
			1.74	1.48	0.5	1 150 °C, 60 min	N ₂	790	289/HV10	4.0
					0.4	1 120 °C, 30 min	Endothermic gas	630	179/HV10	2.5
					0.8	1 250 °C, 60 min	vacuum	710	211/HV10	
		1.4			0.4	1 250 °C, 90 min	H ₂	1000		3.0
		1.2			0.35	1 200 °C, 90 min	H ₂	900	320/HV20	4.8
		1.4			0.4	1 180 °C, 60 min	H ₂	920	300/HV20	2.0
1	1		4		0.4	1 200 °C, 30 min		720		2.0

体和马氏体形成的热力学条件, 导致其含量增加, 从而显著提高材料的抗拉强度。

徐润泽对 Mn-Cu 母合金进行了研究^[20]。指出, 成份为 54.98%Mn-42.62%Cu 的母合金在 890 °C 出现液相。含 1.29%Mn、0.8%Cu、0.5%C 的粉末锻造试样, 经 860 °C 油淬和 350 °C 回火后, 其抗拉强度、冲击韧性和硬度分别为 1 150 MPa、50.6 J/cm²、HRC 39.1。

预合金粉中含少量锰能使合金元素均匀化程度提高。美国粉末锻造用雾化钢粉含有少量锰: 4600 钢粉含锰 0.25%, 2000 钢粉含锰 0.25%~0.35%, 1000 钢粉含锰 0.15%~0.25%。日本烧结锻造用合金钢粉含 1.9%~3.2%Mn。按 ISO5755: 2000(E) 标准, 铁基结构零件用镍钼锰钢粉含有 0.1%~0.6%Mn。加拿大魁北克金属粉末公司开发的几种水雾化含锰低合金钢粉, 具有很高的淬透性, 适用于烧结硬化。含 0.4%~0.5%Mn 及少量 Cr、Mo、Ni 的粉末压坯件在 1 120 °C 烧结后, 经回火处理, 表面硬度值达 HRC 30^[21]。

2 改善烧结材料的可切削加工性

烧结钢中添加硫化锰(MnS)后能有效减小切削力, 改善其可切削加工性能^[22-26]。在铁基材料中, 硫化锰是一种脆性的而又有润滑作用的金属夹杂物, 其强度远低于铁基体。硫化锰在材料中的作用, 相当于破坏铁基体连续性的孔隙, 使材料强度降低, 从而使切削力减小。韩蕴秋等研究发现烧结钢中含有锰、硫元素可使其可切削性能得到有效提高, 锰和硫含量分别为 0.318%和 0.21%的 600MS 牌号铁粉烧结后平均切削力仅为 295 MPa, 远低于锰、硫含量较低的上海粉的 635 MPa 和牌号为 SC-100.26 的 688 MPa^[27]。尹平玉等的实验结果表明, 往 Fe-2%Cu-0.5%Mo-0.6%C 烧结体系中添加硫化锰粉末后, 材料的可切削性能大大提高, 而且, 添加剂对材料的烧结温度、硬度以及尺寸精度均无明显影响^[28]。

WANG W F 等的实验表明, 304L 奥氏体不锈钢中添加硫化锰后钢粉的成形性和烧结性能发生明显变化^[29]。硫化锰粉的加入降低了压坯密度, 在硫化锰含量低于 0.6%时, 压坯收缩比和烧结坯密度随添加剂含量升高而降低, 而高于 0.6%之后则相反。添加硫化锰粉后, 烧结钢的耐腐蚀性能变差, 经 10%FeCl₃ 腐蚀液浸泡后, 样品质量损失随硫化锰添加量的增加而增加; 硫化锰对粉末冶金烧结钢的疲劳断裂有重要影响, 裂纹萌生于样品表面或表面下层的空洞, 并以多种模式扩展, 但是添加硫化锰并没有改变烧结钢的疲劳机理

^[30-31]。同时, 还发现烧结钢的抗弯强度、断裂韧性等不仅受硫化锰添加量的影响, 而且与硫化锰颗粒大小也有明显关系。硫化锰相主要分布于基体颗粒之间或孔隙当中, 分布于颗粒内部的则很少, 因而硫化锰晶粒尺寸对上述性能具有直接的影响^[32]。

3 做铜熔渗剂的添加剂^[8]

多孔铁和多孔钢一般采用铜基熔渗剂进行熔渗, 但它往往使坯件表面腐蚀, 在顶部留下残渣, 影响零件表面精度。在铜熔渗剂中加入锰, 可以使情况得到改善。ELLIOTT J E 认为铜基熔渗剂含 5%Fe 和 6%Mn 是合适的。他指出, 锰先于其他合金元素与烧结气氛和粉末压坯中的氧发生反应, 所生成的氧化物阻碍残渣附着, 而且, 氧化物多孔骨架起到储存器作用, 使其中的熔融合金达到平衡并保留住铁。

YOKOTA M 等研究了铜熔渗剂类型对铁粉压坯力学性能的影响, 比较了 4 种成份的熔渗剂。结果表明, 在采用不同方式冷却后, 含锰 4%的熔渗剂样品, 其抗拉强度均高于添加相同比例的铁或镍元素、经过相同条件热处理的样品, 也高于铁、镍和锰各添加 2%的样品; 但是, 在硬度和伸长率参数上, 含锰 4%的样品没有优势。

4 做烧结钢表面渗锰剂^[8]

烧结钢通常因防磨损需要而进行渗锰等热处理, 渗锰处理可用于制造烧结耐磨零件, 并能够保证零件的尺寸精度不变。POHL D 等曾报道: 锰的表面合金化可以在烧结过程中进行, 从而可以免除附加工序如渗碳、硬化和磨削。渗锰生成奥氏体锰钢表面硬化层, 其性能类似于 Hardfield 高锰钢。

AMECARELLI V 等人采用含 10%~12%Fe 以及 55%~75%Mn 的溶剂对几种烧结钢进行渗锰, 发现烧结钢中锰的扩散深度取决于原材料的物理和化学性质。坯件密度由 6.2 g/cm³ 增加到 6.7 g/cm³ 时扩散深度减小, 然后几乎保持常数。分别添加碳、铜和镍合金元素对锰扩散有利。在含碳、锰和镍的合金中添加钼可获得最大的扩散深度。他们还对比了锻钢和烧结钢的渗锰效果进行了实验比较, 并且指出: 当温度和时间相同时, 锰在烧结钢中的扩散深度大于在相同成份锻钢中的扩散深度。

表面经锰扩散处理的烧结钢零件, 其特性对它在磨损和高温工况下的应用具有特殊的价值。POHL D

测定了表面渗锰试样的硬度和强度后指出:在 450 °C 测试温度下,表面渗锰零件的硬度高于碳氮共渗零件,两者分别为 400 HV0.05 和 350 HV0.05;相对于室温下的硬度值,表面渗锰零件下降不多,仍有室温硬度的 80%,但碳氮共渗零件仅有 50%。表面渗锰零件的疲劳强度高于碳氮共渗零件,且随回火温度上升而线性增加,450 °C 的值比室温时高 8%。

5 作为阻尼材料

HOLMAN J L 等人于 1976 年^[8]通过粉末冶金方法成功地开发了多种 Mn-Cu 阻尼合金。表 2 列出了其 60%~75%Mn 阻尼合金(含 1%粘结剂)的抗拉强度和硬度数据。其试样在氢气中加热,在 760 °C 保温 0.5 h,在 860 °C 保温 1 h,在最终烧结温度保温 1 h,可获得最大抗拉强度。孔隙和其他组织的存在降低了力学性能,但阻尼性能相对提高。所以,烧结后材料具有良好的阻尼性能。

表 2 Mn-Cu 合金的性能

Table 2 Properties of Mn-Cu alloy

w(Mn)/ w(Cu)	Sinter temp./°C	Density/ %	σ_t /MPa	δ /%	HRB
60/40	925	90	315	4	35
65/35	950	91	310	5	55
70/30	950	90	355	3	72
75/25	975	89	335	4	61

以锰为基体的阻尼材料包括 Mn-Cu、Mn-Fe 及 Mn-Ni 合金等^[33-34],以 Mn-Cu 合金最好。SIZOV R A 等对 Mn-Cu(70%Mn)合金再回火过程中的衰减能力进行了研究^[35]。他们发现,在回火过程中,经过预先淬火的烧结样品内的 γ 固溶体具有与普通铸造合金极为相似的衰减方式;但不同的是,即使回火温度达到 460 °C,烧结合金的衰减强度也相对较低,造成该现象的原因与合金优异的化学均匀性有关。FUKUHARA M 等研究了富锰的 Mn-Cu 合金的阻尼特性^[36],发现增加合金中铜含量,密度、硬度、声波传播速率以及泊松比等均随之提高,但杨氏模量与体弹性模量之比却减小。

此外,含铜、镍组元的锰合金有很高的热膨胀系数,在多种领域有应用前景,如用作热响应控制器件中的双金属片。RAO K V 等采用粉末冶金工艺制备了 Mn-18%Cu-10%Ni 阻尼合金,并对其热膨胀、电阻以

及摩擦特征进行了研究^[37]。

6 在铝合金中的应用

Al-Mn 合金是常见的铝合金,它由两相结构(α 固溶体和 Al_6Mn 金属间化合物)组成^[38-39]。金属间化合物对合金的力学性能影响很大,随含量增加,合金屈服应力和抗疲劳强度明显上升,而伸长率却降低^[40]。在 Al-Mn 合金中添加少量铬之后合金性能改变明显,SUGAMATA M 等研究了 Al-(6~8)%Mn-(1~3)%Cr 合金的力学性能与成份之间的关系^[41]。结果表明在 Mn+Cr 含量高于 8.8%之后,合金第二相沉淀强化程度明显上升。Al-7Mn-3Cr 合金具有最佳的强化效果,抗拉强度达到 480 MPa,同时伸长率为 7%。在铬添加量较低时,合金中沉淀出 Al_6Mn 第二相;当铬添加量较高时,形成 Al_7Cr 相,对热挤压的合金样品进行热处理后,体系中生成 G 相,即 $(Mn,Cr)Al_{12}$ 相。第二相的形成显著影响合金微观组织和力学性能。在 Al-Mn 合金中加入硅元素也取得了较好的效果,HAWK J A 等采用快速凝固技术制备了 Al-12.6Mn-4.8Si 合金^[42]。经 350 °C 退火处理 100 h 后样品的微观组织非常稳定,强度和伸长率没有下降现象;在温度从室温升高到 380 °C 时,抗拉强度从 465 MPa 降到 115 MPa,伸长率从 6%上升至 12%;当温度上升至 425 °C 后,伸长率进而增加到 30%。同时,合金的强度、塑性取决于应变速率,高应变速率下强度和塑性均有所提高。蠕变测试结果表明,在测试温度范围内,合金的蠕变激活能在 100~230 kJ/mol 之间,应力指数介于 3~5 之间。粉末冶金工艺制备的高强度 Al-Mn-Ce 合金比传统合金具有更高的耐磨损性能^[43]。 $Al_{90}Mn_8Ce_2$ 合金在 753~793 K、1.2 GPa 条件下热等静压成形后有最佳抗压强度和硬度,其值分别达到 895 MPa 和 HRC26,强度的提高归因于合金的晶粒细化和第二相强化^[44]。研究发现 $Al_{90}Mn_8Ce_2$ 合金具有优异的耐磨损性能,如在 773 K 条件下,该合金的耐磨损能力是普通 A355 铝合金的 3 倍。材料中的 Al_6Mn 、 Al_4Ce 以及 Al_2O_3 等第二相硬质颗粒对合金耐磨损性能提高有利^[45]。

近年来的研究发现,在低锌($\leq 5\%$)Al-Zn-Mg-Cu 合金中添加锰,不仅能细化晶粒,而且,在不牺牲铝合金塑性和韧性的前提下,能显著提高合金强度^[46]。在高锌含量($\geq 8\%$)的 Al-Zn-Mg-Cu 系合金中添加 4%Mn,强度显著提高,但其塑性和韧性较低,通常伸长率低于 5%^[47-48]。为了解决这一问题,蔡元华等采用粉末冶金方法制备了以锰增韧的 Al-Zn-Mg-Cu 合

金^[47], XRD 表征结果显示材料中除含有 α -Al 基体外, 尚有细小的 Al_6Mn 、 MgZn_2 和 AlCu_2Mn 等相, 而雾化粉中存在的 CuMg_2 相在加热及变形过程中发生分解, 溶解到基体中。含锰的沉淀相作为一种位错不可切割的粒子, 与位错发生交互作用, 阻止位错的运动, 使得拉伸时硬化指数明显提高。同时使滑移在合金每一个晶粒中均匀发生, 促使平面滑移向交滑移转变, 形成晶粒中均匀分布的细小滑移带, 而不是产生局部的应变或应力集中, 从而使合金维持较为恒定的伸长率, 减小断口韧窝尺寸^[45, 50]。

Al-Li 合金是航空、航天、舰船等工业中最具潜力的新型金属结构材料, 添加合金元素可以达到增韧和提高塑性等目的^[51]。在 Al-Li 合金中添加锰元素之后, 锰以亚微米尺寸的 Al_6Mn 颗粒形式弥散在基体当中。锰的加入不仅没有降低锂的沉淀强化能力, 而且合金硬度、抗拉强度尤其是弹性模量均随锰含量的增加而线性增大^[52]。含有高浓度的金属间化合物第二相颗粒的粉末冶金铝合金在高温环境下有重要应用前景。

在 Al-Mg 合金中添加锰后观察到超塑性, 经完全再结晶的 Al-5Mg-2.2Mn 合金平均晶粒尺寸约 3 μm , 在 748~823 K 温度区间以 10^{-4} ~2 mm/s 的变形速度研究合金的塑性变形行为, 结果发现, 合金在变形速度 10^{-2} mm/s 条件下表现出超塑性行为, 在 823 K 时以 6×10^{-3} mm/s 恒定速度拉伸时, 合金最大伸长率达到 570%。作者认为粉末冶金 Al-Mg-Mn 合金的超塑性变形机理受晶界滑移控制, 同时伴有由晶界扩散主导的位错攀移和滑移机理^[53]。

7 在 TiAl 合金中的应用

粉末冶金工艺是制备 TiAl 合金的途径之一。为改变 TiAl 合金的耐热和可加工性能, 通常加入第 3 种合金元素, 锰在被选之列^[54-55]。加入锰可以提高 TiAl 基金属间化合物的室温塑性^[56-57]。热挤压 Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo 合金, 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下伸长率达到 4.3%, 在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 高达 13.6%^[58]。 β 相是 TiAl 合金脆性断裂的根源之一, 其存在不利于提高材料的力学性能。锰元素能够促进 TiAl 合金中 β 相的形成, 而且对该相具有较强的稳定作用, 不过 β 相处于铸造的 TiAl 合金树枝晶中心, 为亚稳相, 在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 的热等静压过程中分解为 α 相与 γ 相^[59]。但是, 锰的加入在一定程度上降低了 TiAl 合金的耐腐蚀性; 同时, 锰元素与氧之间的亲和能力极强, 不利于提高合金的高温

抗氧化性能^[60]。

8 在钨基重合金中的应用

在钨基重合金中添加锰元素的目的之一就是净化相界。通常条件下制备的合金中氧、硫等杂质元素主要偏聚于钨颗粒和粘结相之间的界面上。合金中添加的锰元素能与氧、硫元素结合形成氧化物、硫化物, 从而提高了钨颗粒和粘结相之间的结合强度^[61]。W-Ni 合金中添加锰后, 与传统重合金相比, 烧结温度降低 200 $^{\circ}\text{C}$, 相对密度可达到 96%, 晶粒更细小。W-Ni-Mn 合金具有高绝热剪切应力, 适用于穿甲弹材料, 具有自锐能力^[62]。W-Ni-Mn 合金孔隙尺寸小, 力学性能优异, 当样品(硅含量 2%)中的锰含量超过 2%后, 抗拉强度、断裂强度和硬度显著上升, 在含 4%Mn 时, 三者分别达到 600 MPa、400 MPa 和 205HV20。但是, 抗拉强度对粉末制备条件敏感, 伸长率取决于合金整体的孔隙度, 而与孔隙的形貌无关^[63-64]。BOSE A 通过热等静压处理消除材料中的残余孔隙, 进而提高材料力学性能^[65]。此外, 重合金中添加的锰元素, 固溶到粘结相当中, 能起强化粘结相的作用, 使合金力学性能显著改善。W-7Ni-3Fe 合金中添加 0.03%Mn 时, 伸长率提高 3 倍, 当添加量为 0.05%时, 强度和伸长率最佳, 分别高达 1 000 MPa 和 41%^[66]。Bose A 等也证明, 在 93W-Ni-Fe-Co 合金中加入锰, 能提高真空退火态合金的塑性和韧性^[65]。

锰在重合金中的另一个重要应用就是提高合金的膨胀系数^[67]。对于 W-Ni-Cu 合金, 3 种基本组元的热膨胀系数分别为 $4.59 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $13.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $16.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。为保证合金膨胀系数在 $7 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以上, 必须大量添加高膨胀系数的合金元素, 而锰是理想的选择对象, 其膨胀系数达到 $22 \times 10^{-6}/\text{K}$, 同时具有高密度($7.43 \text{ g}/\text{cm}^3$)、高熔点(1 517 K), 能在溶解钨的同时固溶于粘结相, 因而保证对钨有良好的润湿性。这些优点对制备膨胀系数高、力学性能良好的重合金材料至关重要。样品分析结果发现, 由于在样品制备过程中未能很好解决锰的氧化问题, 随着锰添加量增加, 合金中的氧含量也随之上升, 从表 3 可看出, 烧结后样品中的氧含量为烧结前的 16~20 倍。此外, 由于锰的饱和蒸气压高, 烧结时引起系统中锰严重烧损, 减少了液相, 从而增加了样品的孔隙, 导致样品密度降低。因此, 锰降低了粘结相对钨的润湿性及钨在粘结相中的溶解度, 钨颗粒间的结合强度也相应减弱, 使合金性能降低, 这也阻碍合金膨胀系数增大。

表3 锰的添加量对 W-Ni-Cu 合金性能、杂质含量及线膨胀系数的影响^[67]

Table 3 Effects of Mn addition on properties, impurity content and linear expansion coefficient of W-Ni-Cu alloy

No.	w(Mn)/%	σ_t /MPa	Density/ (g·cm ⁻³)	D/%	w(O) before sinter/%	Mass fraction after sinter/%			Expansion coefficient/10 ⁻⁶ K ⁻¹	
						O	H	C	$\alpha_{Theor}(20\text{ }^\circ\text{C})$	$\alpha_{Exper.}(20\text{--}200\text{ }^\circ\text{C})$
1	0	680	15.76	98.7	0.005	0.008	0.001	0.030	8.25	7.22
2	1.0	680	15.40	96.7	0.011	0.22	0.011	0.078	8.40	7.75
3	2.5	480	14.68	92.7	0.027	0.49	0.010	0.060	8.62	7.81
4	3.7	410	14.12	89.5	0.039	0.74	0.008	0.035	8.79	7.47
5	4.9	305	13.63	86.9	0.053	0.94	0.006	0.006	8.96	7.36

9 高锰钢粘结硬质合金

常规硬质合金以钴为粘结剂，钴属于战略物资，矿藏稀缺，价格昂贵，因而需要发展价格低廉、储量丰富的替代物质。目前，已经开发出一种以 Fe-Mn 作为粘结相、碳化钨为硬质相的新型钢结硬质合金。其粘结相成份接近于高锰钢，但是锰碳质量比不同。由于受硬质相碳化钨的影响，其值比工业高锰钢中的锰碳质量比低。Fe-Mn(如 Fe-13.5%Mn)合金在晶体结构、熔化温度以及冷却过程中 $\gamma(\text{fcc}) \rightarrow \epsilon(\text{hcp})$ 相变等特征与金属钴相同；另外，锰钢本来就是一种耐磨损性能优异的材料，因此，Fe-Mn 合金完全符合粘结相的要求。添加 15% 和 25% 粘结相的 Fe-15%Mn 合金，经 1 350~1 430 °C 烧结后，Fe-Mn 合金添加量较少的试样，其硬度更高，如在相同烧结温度(1 400 °C)和碳含量(0.5%)条件下，Fe-Mn 合金添加量为 15% 的样品硬度为 1.5 MPa，高于添加 25% 粘结相样品的 1.45 MPa，而且还随着碳含量降低而升高，对添加 15% 粘结相、1 400 °C 烧结的 Fe-15%Mn 样品，添加 1%C 后硬度从 1.42 MPa 增加至 5 MPa，但对断裂韧性的影响却正好相反。实验还发现，合金的最佳烧结温度在 1 400 °C，所得材料的相构成为多边形 WC 相与 Fe-Mn 马氏体相^[68]。崔宏对成份为 80%~85%WC、15%~20% 粘结相的材料进行了实验，烧结后再经 1 000~1 050 °C 韧化处理，所得合金具有优良的物理力学性能，如硬度为 85~88 HRA，抗压强度 3 430~4 410 MPa、抗弯强度 1 860~2 350 MPa、冲击韧性 4.91~7.85 MPa，主要性能指标达到矿用 WC-Co 硬质合金的工业指标^[69]。

钢结硬质合金是 20 世纪 50 年代开发的工具材料，高锰钢钢结硬质合金是其中一类，它由高锰钢基体和硬质相(碳化钛或碳化钨)构成，经韧化处理后，冲击韧度为 8~10 J/cm²，硬度 58~63 HRC，并具有加工硬化的特点^[70]。碳化钛基高锰钢结硬质合金有 2 个典型

牌号：TM52 和 TM60，其 Mn 含量分别为 8%~10% 及 9%~12%。刘舜尧利用扫描电镜和金相观察等手段对 2 个牌号的合金断裂行为进行了分析，发现当硬质相之间的粘结相含量减少时，粘结效果变差，致使烧结过程中发生硬质相邻接和聚集长大，晶粒出现不均匀粗化。结果，合金微区强韧性降低，在焊接应力(或外力)作用下容易产生微裂纹。若应力(或外力)进一步增大或作用时间延长，合金由于微裂纹迅速扩展成宏观裂纹而脆裂成碎片。作者提出在烧结过程中应采取避免粘结相挥发、流失及硬质相邻接长大的工艺措施，以改善合金的组织与性能，防止产生裂纹与碎片^[71]。

10 结束语

锰作为粉末冶金材料的重要组元或添加剂，对开发新材料和改善材料性能具有重要作用；而且，锰资源丰富，价格低廉，所以，应大力提倡在粉末冶金材料中采用锰。随着市场需求的扩大和材料科学技术的发展，锰的应用前景必将更加广阔。但是，由于锰容易氧化而氧化后又难于还原，因此在粉末冶金生产过程中，锰的氧化一直是十分棘手的问题。随着制粉技术和烧结技术的发展，防止锰氧化的问题有所缓解。在大力提倡应用锰的同时，还应加强这方面的研究，寻找有效措施。

REFERENCES

- [1] 谭柱中, 梅光贵, 李维健, 等. 锰冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 1-29.
TAN Zhu-zhong, MEI Guang-gui, LI Wei-jian, et al. Manganese Metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 1-29.
- [2] 杨志忠. 中国锰系铁合金的现状与发展趋势[J]. 中国锰业, 2005, 23(4): 1-6.
YANG Zhi-zhong. The current situation and development trend

- of ferro-alloy of Mn-series in China[J]. *China's Manganese Industry*, 2005, 23 (4): 1-6.
- [3] 江 权. 锰的存在及应用[J]. *中国锰业*, 2001, 19(3): 36-38.
JIANG Quan. Manganese's existence and applications[J]. *China's Manganese Industry*, 2001, 19(3): 36-38.
- [4] 陈 刚, 陈 鼎. 锰在有色金属中的应用[J]. *中国锰业*, 2003, 21(1): 34-37.
CHEN Gang, CHEN Ding. The applications of Mn in the nonferrous metals industry[J]. *China's Manganese Industry*, 2003, 21(1): 34-37.
- [5] 陈 刚, 刘耀宗. 锰在功能材料中的应用[J]. *中国锰业*, 2004, 22(3): 36-40.
CHEN Gang, LIU Yao-zong. Applications of manganese in functional materials[J]. *China's Manganese Industry*, 2004, 22(3): 36-40.
- [6] KLEIN A N, THÜEMMLER F, OBERACKER R. Development of new high strength sintered steels containing silicon and manganese[J]. *Metal Powder Report*, 1984, 39(6): 335-338.
- [7] DANNINGER H, POTTSCHACHER R, BRADAC S, et al. Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders[J]. *Powder Metallurgy*, 2005, 48(1): 23-32.
- [8] UPADHYAYA G S. *Manganese in Powder Metallurgy Alloys*[M]. London: Page Bras Ltd, 1986: 53-176.
- [9] KLEIN A N, OBERACKER R, THÜEMMLER F. High strength Si-Mn-alloyed sintered steels: Microstructural and mechanical properties[J]. *Powder Metallurgy International*, 1985, 17(1): 13-16.
- [10] KLEIN A N, OBERACKER R, THÜEMMLER F. High strength Si-Mn-alloyed sintered steels: Sinterability and homogenization[J]. *Powder Metallurgy International*, 1985, 17(2): 71-74.
- [11] ZHANG Z, SANDSTRÖM R. Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 363: 194-202.
- [12] ŠALAK A. Sintered manganese steels Part II: Manganese evaporation during sintering[J]. *Powder Metallurgy International*, 1980, 12(2): 72-75.
- [13] ŠALAK A. Manganese vapor-protection of premixed manganese steels against oxidation during sintering[J]. *Powder Metallurgy International*, 1986, 18(4): 266-270.
- [14] ŠALAK A. Manganese sublimation and carbon ferromanganese liquid phase formation during sintering of premixed manganese steels[J]. *The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology*, 1980, 16(4): 369-379.
- [15] 严旺生. 铬锰系不锈钢发展与电解金属锰[J]. *中国锰业*, 2005, 23(3): 7-10.
YAN Wang-sheng. The development of chrome-manganese steel and EMN [J]. *China's Manganese Industry*, 2005, 23(3): 7-10.
- [16] CAMPOS M, SANCHEZ D, TORRALBA J M. Sintering behavior improvement of a low Cr-Mo prealloyed powder steel through Mn additions and others liquid phase promoters[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 143/144: 464-469.
- [17] ZHANG Z, FRISK K, SALWÉN A, et al. Mechanical properties of Fe-Mo-Mn-Si-C sintered steels[J]. *Powder Metallurgy*, 2004, 47(3): 239-246.
- [18] 李 萍, 杨宗坡. SM 母合金含量对 Fe-SM-C 烧结钢力学性能的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2001, 13(4): 46-49.
LI Ping, YANG Zong-po. Effect of SM master alloy content on mechanical properties of Fe-SM-C sintered steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2001, 13(4): 46-49.
- [19] 李 萍, 李喜孟, 杨宗坡. 含硅锰母合金烧结钢机理研究[J]. *大连理工大学学报*, 2000, 40(1): 70-72.
LI Ping, LI Xi-meng, YANG Zong-po. Study of mechanism of sintering steel containing Si-Mn master alloy[J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2000, 40(1): 70-72.
- [20] 徐润泽. 粉末冶金结构材料[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1998: 3-45.
XU Run-ze. *Powder Metallurgy Structured Materials* [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1998, 23-45.
- [21] CHAGNON Y, TRUDER Y, 言小雄. 为烧结硬化应用设计的低合金钢粉: 中国机械工程学会粉末冶金分会. 1997年中国粉末冶金学术会议论文集[C]. 北京: 机械工业出版社, 1997: 129-135.
CHAGNON Y, TRUDER Y, YAN Xiao-xiong. Low-alloyed steel powder designed for sinter hardening applications: Powder Metallurgy Association of China Machine General Components Industry Association. *Metallurgy Congress on Academics and Application Technology-1997*[C]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1997: 72-75.
- [22] PLAMONDON P, L'ESPERANCE G, BLAIS C. Optimization of pre-alloyed MnS steel powders for improved machinability[J]. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 2001, 1104-1114.
- [23] MADAN D S. Update on the use of manganese sulfide (MnS) powder in powder metallurgy applications: PEASE L F, SANSOUCY R J. *Advances in Powder Metallurgy -1991: volume 3*[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1991: 101-115.
- [24] ROY L G, L'ESPERANCE G, LAMBERT P, et al. Prealloyed Mn/S powders for improved machinability in PM parts[J]. *Metal Powder Report*, 1989, 44(2): 116-119.
- [25] NIGARURA S, L'ESPERANCE G, ROY L, et al. Influence of powder processing on the nature of inclusions and its relation to the machinability of MnS prealloyed P/M parts: *Proceedings of the 1992 Powder Metallurgy World Congress. Part 4, Advances in Powder Metallurgy*[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1992: 223-243.
- [26] CLAEYS S F, CHOPRA K S. Enhanced machinability and oxidation resistance of P/M steels using modified MnS additions[J]. *International Journal of Powder Metallurgy*, 1998,

- 34(3): 29-36.
- [27] 韩蕴秋, 陈国全, 赵景华. 粉末冶金烧结钢的切削性能[J]. 北京科技大学学报, 1999, 21(6): 568-570.
HAN Yun-qi, CHEN Guo-quan, ZHAO Jing-hua. Research of the machinability of sintered steels[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1999, 21(6): 568-570.
- [28] 尹平玉, 温英. 粉末冶金用 MnS 粉末的制备方法[J]. 中国锰业, 2002, 20(2): 4-6.
YIN Ping-yu, WEN Yin. Preparation of powder MnS used in powder metallurgy[J]. China's Manganese Industry, 2002, 20(2): 4-6.
- [29] WANG W F. Effect of MnS powder additions on corrosion resistance of sintered 304L stainless steels[J]. Powder Metallurgy, 2002, 45(1): 48-52.
- [30] MADAN D S. Effect of manganese sulfide (MnS) on properties of high performance P/M alloys and applications: PEASE L F, SANSOUCY R J. Advances in Powder Metallurgy -1991: Volume 4[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1992: 245-267.
- [31] DRAR H, BERGMARK A. Influence of MnS on fatigue fracture surface morphology of nickel alloyed PM steel[J]. Powder Metallurgy, 1995, 38(4): 299-304.
- [32] CHEN Y T. Study of the effects of MnS particle size on the fracture toughness of low alloy P/M steel: PEASE L F, SANSOUCY R J. Advances in Powder Metallurgy -1991: Volume 3[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1991: 117-145.
- [33] 邓华铭, 陈树川. 锰基高阻尼合金的研究进展[J]. 金属功能材料, 2000, 7(2): 1-6.
DENG Hua-ming, CHEN Shu-chuan. General review of present research on Mn-based high damping alloys [J]. Metallic Functional materials, 2000, 7(2): 1-6.
- [34] 宋玉强, 李世春. 铜与锰金属粉末的烧结特性[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2001, 25(5): 76-78.
SONG Yu-qiang, LI Shi-chun. Sintering features of Cu and Mn metallic powders [J]. Journal of the University of Petroleum, China, 2001, 25(5): 76-78.
- [35] SIZOV R A, NOVIKOV I I, PROSKURIN V B. Mechanism of gamma-solid solution breakdown during tempering of sintered Mn-Cu damping alloy[J]. Russian Metallurgy, 1985, 5: 110-112.
- [36] FUKUHARA M, YIN F, OHSAWA Y, et al. High-damping properties of Mn-Cu sintered alloys[J]. Materials Science and Engineering, A 2006 (In press).
- [37] RAO K V, KUMAR P. High-expansion Mn-Cu-Ni alloy: experimental P/M approach: Proceedings of the 1984 International Powder Metallurgy Conference, Modern Developments in Powder Metallurgy[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1985: 751-760.
- [38] LEE Y E, LEMASTERS D L. An assessment of manganese addition practice by MnAl briquettes and Mn metal powder injection into aluminum melt light metals: 131st TMS Annual Meeting, Light Metals: Proceedings of Sessions[C]. Pennsylvania: Minerals, Metals and Materials Society, 2002: 811-816.
- [39] AHRENS T, GYSLER A, LUETJERING G. Microstructure and mechanical properties of dispersion hardening Al-Mn base P/M alloys[J]. Verlag Schmid GmbH, 1986, 2: 973-976.
- [40] PARK I, GYSLER A, LUETJERING G. Tensile and fatigue properties of P/M Al-Mn alloys at elevated temperatures[J]. Zeitschrift fuer Metallkunde, 1989, 80(5): 345-351.
- [41] SUGAMATA M, KANEKO J, KIMURA N. Structure and properties of rapidly solidified P/M samples of Al-Mn-Cr alloys[J]. Materials Science Forum, 2003, 416/418(1): 359-368.
- [42] HAWK J A, BRIGGS J K, WILSDORF H G F. Tensile and creep behavior in a high volume fraction P/M dispersion strengthened Al-Mn-Si alloy: Proceedings of the 1991 Powder Metallurgy Conference and Exhibition Part 3, Advances in Powder Metallurgy[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1989: 301-315.
- [43] 隋忠祥, 张军, 文子, 等. 粉末冶金法制备高强铝合金的组织与性能[J]. 汽车工艺与材料, 2004, (7): 16-18.
SUI Zhong-xiang, ZHANG Jun, WEN Zi, et al. Structure and properties of high strength Al-alloy by taking P/M method [J]. Automobile Technology & Material, 2004, (7): 16-18.
- [44] LI J C, ZHAO M, JIANG Q. Bulk high hardness $Al_{90}Ce_2Mn_8$ alloy prepared by powder metallurgy[J]. Powder Metallurgy, 2002, 45(1): 80-82.
- [45] LI J C, ZHAO M, JIANG Q. Wear behavior of $Al_{90}Mn_8Ce_2$ alloy prepared by powder metallurgy[J]. Materials and Design, 2004, 25: 495-498.
- [46] PARK D S, NAM S W. Effects of manganese dispersoid on the mechanical properties in Al-Zn-Mg alloys[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30(5): 1313-1320.
- [47] LIM S G, JUNG Y S, KIM S S. Characteristics of rapidly solidified Al-7075-x% Mn alloys[J]. Scripta Materialia, 2000, 43(12): 1077-1081.
- [48] KUSUI J, FUJII K, YOKOE K, et al. Development of super-high strength Al-Zn-Mg-Cu P/M alloy[J]. Material Science Forum, 1996, 217/222(3): 1823-1828.
- [49] 蔡元华, 郝斌, 杨滨, 等. 锰增韧高强铝合金的制备及微观组织[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(4): 69-72.
CAI Yuan-hua, HAO Bin, YANG Bin, et al. Preparation and microstructure of Mn stiffened high-strength aluminum alloys [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(4): 69-72.
- [50] KIM K C, NAM S W. Effects of Mn-dispersoid on the fatigue mechanism in an Al-Zn-Mg alloy[J]. Material Science and Engineer A, 1998, 244(2): 257-262.
- [51] 甘卫平, 周兆锋, 杨伏良. Al-Li合金强韧化机理及途径[J]. 材料导报, 2003, 17(9): 13-15.
GAN Wei-ping, ZHOU Zhao-feng, YANG Fu-liang. On durability of Al-Li alloy: mechanism and improvement

- methods[J]. *Material Review*, 2003, 17(9): 13-15.
- [52] OHASHI T, YUKAWA H. Structures and mechanical properties of P/M Al-Mn-Li alloys containing a large amount of Mn[J]. *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 1995, 45(4): 175-180.
- [53] HIGASHI K, MATSUMURA Y, MABUCHI M, et al. Superplastic deformation mechanisms in powder metallurgically processed Al-5Mg-2.2Mn alloy[J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1994, 41(1): 84-87.
- [54] 尹海燕, 吴海涛, 陈 胜, 等. TiAl 基合金高温性能研究进展[J]. *济南大学学报*, 2006, 20(1): 4-7.
YIN Hai-yan, WU Hai-tao, CHEN Sheng, et al. Process in studies of high-temperature properties of TiAl-based alloys[J]. *Journal of Jinan University*, 2006, 20(1): 4-7.
- [55] 席艳君. 合金元素对 TiAl 合金高温氧化行为的影响[J]. *中原工学院学报*, 2006, 17(1): 35-37.
XI Yan-jun. Oxidation behavior of TiAl alloy in air at 900 °C [J]. *Journal of Zhongyuan Institute of Technology*, 2006, 17(1): 35-37.
- [56] 曲选辉, 黄伯云, 雷长明. TiAl 有序合金的室温脆性与改善途径[J]. *稀有金属*, 1993, 17(4): 295-300.
QU Xuan-hui, HUANG Bo-yun, LEI Chang-ming. Room-temperature brittleness and improvement methods of ordered TiAl alloys[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1993, 17(4): 295-300.
- [57] WU Y, PARK Y W, PARK H S, et al. Microstructural development of indirect-extruded TiAl-Mn-Mo-C intermetallic alloys during aging[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 247: 171-179.
- [58] LEE T K, MOSUNOV E I, HWANG S K. Consolidation of a gamma TiAl-Mn-Mo alloy by elemental powder metallurgy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 239/40: 540-545.
- [59] XU J W, LIN J P, WANG Y L, et al. Effect of Mn on microstructure of as-cast Ti47Al18Nb(1-2)Mn alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2002, 12(5): 818-821.
- [60] 金光熙, 乔利杰, 高克玮, 等. Mn 和 V 对 TiAl 合金热腐蚀的影响[J]. *金属学报*, 2004, 40(2): 179-184.
JIN Guang-xi, QIAO Li-jie, GAO Ke-wei, et al. Effect of Mn and V on hot corrosion of TiAl alloy [J]. *Acta metallurgica Sinica*, 2004, 40(2): 179-184.
- [61] 聂常绅, 吴 琳, 刘金红, 等. W-Ni-Fe-Co 系合金中锰的作用机制的研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 1994, 17(5): 10-14.
NIE Chang-shen, WU Lin, LIU Jin-hong, et al. Action and mechanism of Mn in W-Ni-Fe-Co series heavy alloys [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 1994, 17(5): 10-14.
- [62] 黄劲松, 周继承, 黄伯云. 元素及其化合物对钨基高密度合金性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(5): 454-458.
HUANG Jin-song, ZHOU Ji-cheng, HUANG Bo-yun. Effects of elements and their compounds on properties of high density alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(5): 454-458.
- [63] BOSE A, COQUE H R S, LANGFORD J Jr. Development and properties of new tungsten-based composites for penetrators[J]. *International Journal of Powder Metallurgy*, 1992, 28(4): 283-394.
- [64] BELHADJHAMIDA A, GERMAN R M. Processing of W-Ni-Mn alloys and their mechanical properties: Proceedings of the 1993 International Conference and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1993: 227-239.
- [65] BOSE A, YANG S C, GERMAN R M. Development of a new W-Ni-Mn heavy alloy: PEASE L F, SANSOUCY R J. *Advances in Powder Metallurgy -1991: Volume 3*[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1991: 425-437.
- [66] 白淑珍, 张宝生. 合金元素钴和锰对 W-Ni-Fe 合金性能的影响[J]. *稀有金属*, 1995, 19(5): 357-361.
BAI Shu-zhen, ZHANG Bao-sheng. Effect of alloying elements Co and Mn on the properties of W-Ni-Fe [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1995, 19(5): 357-361.
- [67] 王伏生, 周载明, 梁容海. 提高 W-Ni-Cu 合金膨胀系数等性能的实例分析[J]. *中国有色金属学报*, 1997, 7(1): 103-106.
WANG Fu-sheng, ZHOU Zai-ming, LIANG Rong-hai. Case analysis on improving expansion coefficient and other properties of the W-Ni-Cu alloys [J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 1997, 7(1): 103-106.
- [68] HANYALOGU C, AKSAKAL B, BOLTON J D. Production and indentation analysis of WC/Fe-Mn as an alternative to cobalt-bonded hardmetals [J]. *Materials Characterization*, 2001, 21: 315-322.
- [69] 崔 宏. 碳化钨-高锰钢结硬质合金显微组织研究[J]. *湖南冶金*, 1994(1): 11-14.
CUI Hong. Studies of WC-high manganese steel bonded carbide microstructure [J]. *Hunan Metallurgy*, 1994(1): 11-14.
- [70] 株洲硬质合金厂. *钢结硬质合金*[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 40-56.
ZHUZHOU Cemented Carbide Works. *Steel Bonded Carbide* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 40-56.
- [71] 刘舜尧. 碳化钨-高锰钢结硬质合金的断裂成因[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(4): 714-718.
LIU Shun-yao. Causes of cracking for TiC-high manganese steel bonded carbides [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(4): 714-718.

(编辑: 汤金芝)