

文章编号: 1004-0609(2003)01-0046-05

Mn-Cu 阻尼合金时效过程中晶体结构的变化^①

王丽萍, 郭二军, 姚秀荣, 朱兴松

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

摘 要: 研究了时效时间、时效温度对 ZMnD-1J 四元锰铜合金阻尼性能的影响规律, 进而借助 X 射线衍射仪, 系统地研究了该合金时效过程的晶体结构变化规律。结果表明: ZMnD-1J 四元锰铜合金阻尼性能对时效温度非常敏感, 阻尼性能只在一个很小的温度区间才能获得, 在 430 °C 时效可获得最佳的阻尼性能; 该合金阻尼性能对时效时间也非常敏感, 最佳阻尼性能只在时效 2h 才能获得; 合金的阻尼性能与晶体结构有着密切的联系, 只有面心正方的晶体结构才能赋予材料高阻尼特性, 时效后阻尼性能的突变是晶体结构突变的结果。

关键词: 阻尼合金; Mn-Cu 合金; 时效; 晶体结构

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

阻尼合金是重要的功能材料, 是人类防止噪声极有发展前途的绿色材料或环保材料。迄今为止, 国内外已针对军用或民用研制出多种阻尼合金^[1~6]。铜基阻尼合金具有高阻尼性能和优良的工艺性能, 因此十分引人关注, 洛阳铜加工厂、北京有色研究总院正在开展此类合金研制^[7]。产生阻尼的实质是在铜合金中于固态下随着温度变化发生晶体结构的变化, 通常是马氏体转变, 导致晶型的转变, 从而形成许多界面, 在振动的作用下界面的移动可以吸收振动能^[8]。典型的铜基阻尼合金是锰铜合金, 当前世界各国主要研究方向是寻找一种高阻尼实用型变形锰铜合金^[9]。我国在该领域中已有重大突破, 洛阳铜加工厂研究成功了 54Mn-40Cu-5Mn 三元合金, 已通过中间试验, 在船舶工业中开始进行应用试验^[10]; 作者在文献[11]中开发出了 ZMnD-1J 高阻尼、高强度锰铜四元合金, 其典型性能为: S.D.C = 44.5%, $\sigma_b = 678$ MPa, $\delta = 24.1\%$, 可作结构材料使用, 但文章中并未对合金的阻尼机理做深入的探讨。为了揭示锰铜合金的阻尼机理, 借助 X 射线衍射仪, 系统地研究了 ZMnD-1J 四元锰铜合金时效过程的晶体结构变化规律, 进而又采用透射电镜(TEM)分析了 ZMnD-1J 四元锰铜合金时效过程的组织变化规律, 对 ZMnD-1J 四元锰铜合金的阻尼机理有了初步的认识。本文作者仅就 ZMnD-1J 四元锰铜合金时效过程的晶体结构变化规律加以讨论, 关于 ZMnD-1J 四元锰铜合金时效

过程的组织变化规律将在后续文章中论述。

1 实验

试验采用纯度为 99.95% 的 Cu、96% 的 Mn、99.97% 的 Al 和 99.99% 的 Zn 为原料, 在电阻炉石墨坩埚中按 Mn 50%、Al 2%、Zn 5%、余量为铜的成分熔化出 ZMnD-1J 四元锰铜合金, 表面加特殊保护剂防止氧化烧损。铸锭经 850 °C、26 h 固溶淬火后, 轧制成 8 mm 厚的薄板, 经过酸洗去掉氧化皮, 再从中截取阻尼性能测试试样和 X 射线衍射试样。

由于时效前后的晶体结构的变化能通过 X 射线衍射谱反应出来, 所以将试样分别在 380, 400, 430, 480 和 530 °C 进行 2 h 的时效处理, 然后根据 X 射线衍射谱计算出轴比 c/a , 以分析晶体结构随时效温度的变化。同时将一组试样在 430 °C 分别时效 1, 2 和 6 h, 根据这组试样的 X 射线衍射谱分析晶体结构随时效时间的变化。晶格常数的确定在日本理学旋转阳极 X 射线衍射仪(12 kV)上完成。CuK α 衍射, 用石墨单色器进行衍射束单色化。为了消除应力的影响, 将各个试样在电解液中进行预电解抛光, 电解液的组成是: 25 mL orthophosphoric + 25 mL glycerol + 50 mL C₂H₅OH。为了探求时效过程晶体结构变化与合金阻尼特性的关系, 每种时效工艺试样在 X 射线衍射实验的同时, 测试其阻尼

① 收稿日期: 2002-08-08; 修订日期: 2002-10-29 作者简介: 王丽萍(1962-), 女, 副教授, 硕士
通讯联系人: 王丽萍, 电话: 0451-6615042; 地址: 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院; 邮编: 150080

性能(内耗 Q^{-1})。

2 结果及分析

2.1 时效温度对阻尼性能的影响

将相同时效时间(2 h)不同时效温度时 ZMnD-1J 四元锰铜合金阻尼性能(内耗 Q^{-1})的测试结果总结于图 1。从图 1 可见: 在 380 °C 以下温度时效, Q^{-1} 值同淬火态的几乎相同。一旦超过 380 °C, Q^{-1} 值急剧上升; 在 400 °C, 仅 20 °C 的温度间隔, Q^{-1} 值就上升到最大值的一半; 在 430 °C, Q^{-1} 值达到最大值; 超过 430 °C, Q^{-1} 值缓慢下降, 到 480 °C, Q^{-1} 值开始急剧下降; 在 530 °C, Q^{-1} 值已很小, 合金的阻尼性能已不能满足要求。说明 ZMnD-1J 四元锰铜合金阻尼性能对时效温度非常敏感, 阻尼性能只在一个很小的温度区间才能获得, 在 430 °C 时效可获得最佳的阻尼性能, 时效温度偏高、偏低都不能使该材料的阻尼特性得以充分发挥。

2.2 时效时间对阻尼性能的影响

相同时效温度(430 °C)不同时效时间 ZMnD-1J 四元锰铜合金阻尼性能(内耗 Q^{-1})的测试结果总结于图 2, 0 时刻是淬火态的 Q^{-1} 值。从图 2 可见: 在时效开始阶段(时效时间 < 2h), 随时效时间的延长, Q^{-1} 值增加较快, 时间对 Q^{-1} 影响较大。当时效时间大于 2h 后, 随时间增长 Q^{-1} 值反而减小。说明 ZMnD-1J 四元锰铜合金阻尼性能对时效时间也非常敏感, 最佳阻尼性能只在 2h 才能获得, 时效时间偏高、偏低都不能使该材料发挥潜在的阻尼特性。

2.3 时效时的晶体结构变化

图 3(a) 所示是该合金在 850 °C 固溶淬火后的 XRD 谱, 图 3(b) 所示是 850 °C 固溶淬火后在 430 °C 时效后的 XRD 谱。从两谱的对比可见, 时效前后晶体结构发生了变化。

淬火合金在 XRD 谱上的强衍射峰有 4 条, 经特征数列分析认为: 被测物质是面心立方点阵, 各衍射峰的晶面指数由低角到高角分别是 (111)、(200)、(220) 和 (311)。由图 3(b) 可见, 时效后 (111) 和 (311) 晶面都没有变化, 但在 (200) 和 (220) 晶面的临近右侧又出现了两条衍射峰, 其高角衍射峰较清晰, 表现出 (220) 衍射峰分解成 (220) 和 (202) 两条衍射峰, 表明晶体点阵已由面心立方变成体心正方。

随着时效时间的延长, 还出现了新的衍射峰,

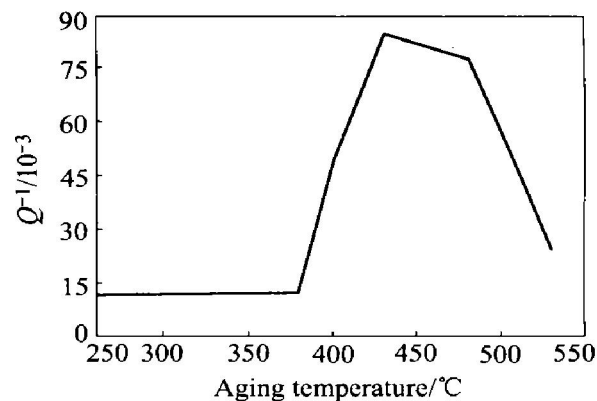


图 1 内耗 (Q^{-1}) 与时效温度的关系

Fig. 1 Relation between internal energy loss (Q^{-1}) and aging temperature

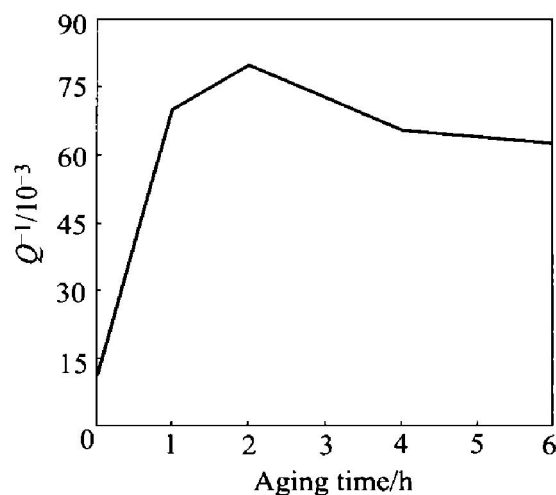


图 2 内耗 (Q^{-1}) 与时效时间的关系

Fig. 2 Relation between internal energy loss (Q^{-1}) and aging time

见图 3(c) 中的 A、B、C、D 峰, 它们的值分别是 2.106 3 $\hat{U}$, 1.901 9 $\hat{U}$, 1.750 8 $\hat{U}$ 和 1.214 8 $\hat{U}$, 可知这时组织中出现了 α -Mn 相。

根据 X 射线衍射结果, 将不同温度时效后轴比 c/a 的变化总结于图 4, 将轴比 c/a 随时效时间变化的趋势总结于图 5。从图 4, 5 可见: 在 380 °C 以下温度时效时, 晶体结构并不发生变化; 超过 380 °C, 晶体结构开始转变成体心正方; 在 430 °C 轴比出现最大值; 以后随着时效温度的增加轴比开始减小, 超过 530 °C, 结构又恢复到面心立方。而随着时效时间的增加轴比 c/a 在逐渐增大, 在最初半小时内, 轴比变化很弱; 从 0.5 到 2 h, 轴比变化很明显; 时效时间进一步增加, 轴比变化幅度很小, 曲线变得比较平缓。

3 讨论

比较图 1 和图 4 可见: 在 380 °C 以下和 530 °C

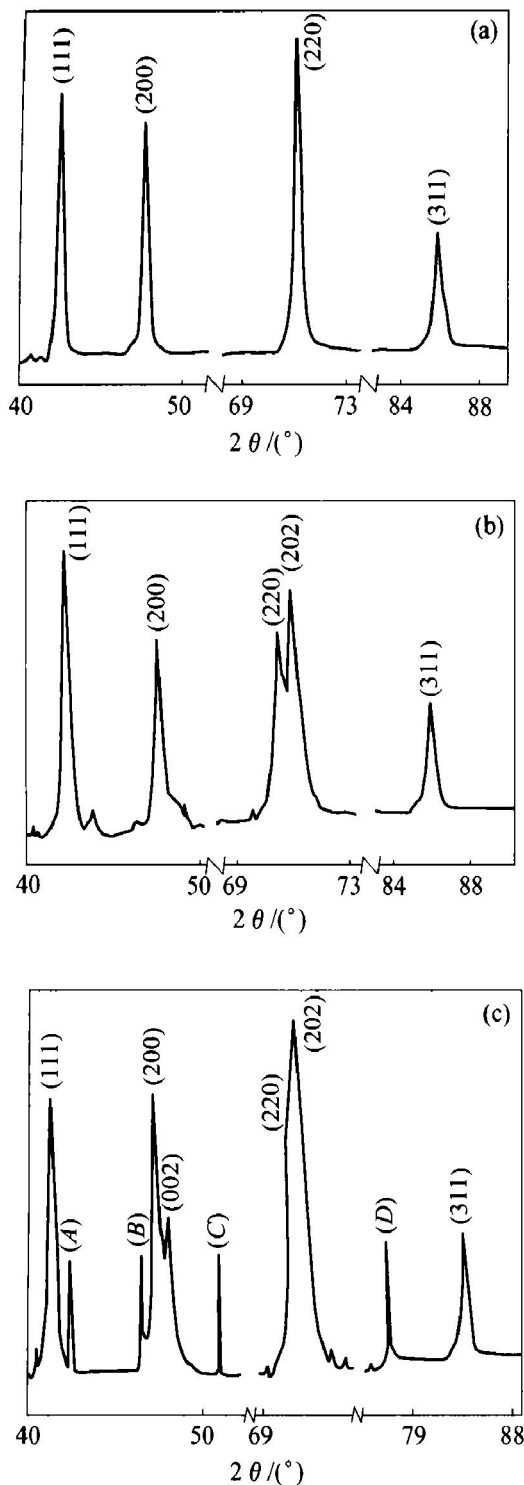


图3 ZMnD-1J 锰铜合金的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of ZMnD-1J Mn-Cu alloy

(a) —Quenching; (b) —Aging for 2 h; (c) —Aging for 6 h 以上温度时效时, 晶体结构保持固溶淬火状态时的面心立方结构, 此时合金的阻尼性能很差。只有在 380~530 °C 温度区间进行时效时, 晶体结构才由面心立方转变成体心正方, 并使合金具有较好的阻尼性能。在 430 °C 时, 轴比 c/a 为最大值, 这时也对应着阻尼性能的最大值。因此, 合金的阻尼性能与晶体结构有着密切的联系, 只有体心正方的晶体结构才能赋予材料高阻尼特性, 时效后阻尼性能的

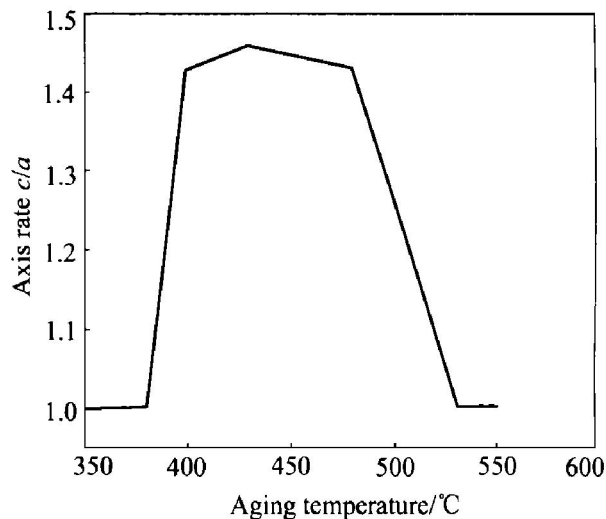


图4 轴比(c/a)与时效温度的关系

Fig. 4 Relation between c/a and aging temperature

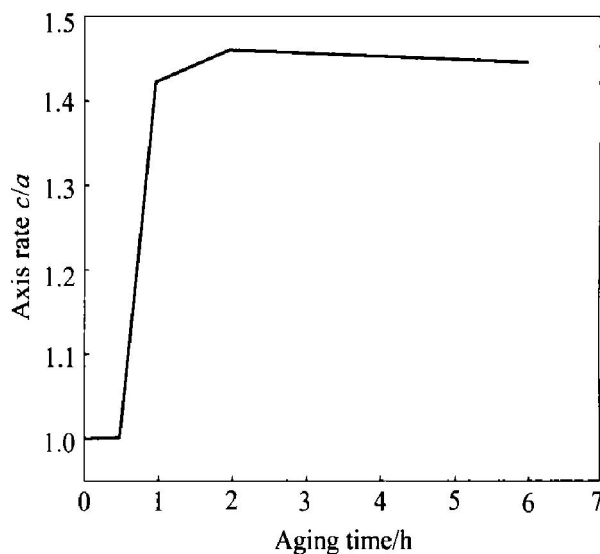


图5 轴比(c/a)与时效时间的关系

Fig. 5 Relation between c/a and aging time

突变是晶体结构突变的结果。对应于阻尼性能最大值的时效温度也对应于轴比的最大值, 即晶格扭曲的大小决定了阻尼性能的大小。

阻尼性能不仅仅受晶格扭曲大小的限制。由图5可见: 随着时效时间的延长, c/a 逐渐增大, 即晶格扭曲加重。如此推来, 阻尼性能应随着时效时间的延长而增加。但图2表明时效时间超过2h, 阻尼性能已逐渐下降。这是因为随着时效时间的延长, 组织中开始析出 α -Mn 相(由图3(c)可见)。作者在文献[11]中指出, 合金的阻尼性能是通过组织中大量存在的微孪晶的移动和消长而产生的, α -Mn 的沉积阻碍了微孪晶的移动和消长, 随着时效时间的延长, α -Mn 的脱溶沉积也就越多, 阻碍作用也越大, 阻尼性能也就越小。当组织中的 α -

Mn 达到一定量时, 材料变脆, 阻尼性能消失。可见, 合金的阻尼性能除了与时效时的晶格扭曲程度有关外, 还与时效时的组织变化有关。ZMnD-1J 四元锰铜合金时效过程的组织变化规律将另文介绍。

通过我们的研究以及前人的工作表明: Mn-Cu 合金的阻尼性能与晶体结构有着密切的联系, 只有体心正方的晶体结构才能赋予材料高阻尼特性。Mn-Cu 合金的面心立方向体心正方的转变温度称为 M_s 点, 很多学者都研究了 M_s 随 Mn 含量的变化关系^[12, 13], 指出: 80Mn-Cu 合金的 M_s 点为 10 °C, 而 70 Mn-Cu 合金的 M_s 点为 -200 °C, 只有 Mn 含量大于 82% 的 Mn-Cu 合金 M_s 点在室温以上, 室温时固溶淬火状态才可具有体心正方结构, 才具有阻尼性能。低 Mn 合金由于 M_s 点很低, 室温时固溶淬火状态不能获得体心正方结构, 也就不能获得高阻尼性能。

ZMnD-1J 四元锰铜合金的 Mn 含量在 50% 左右, 其 M_s 点在 -180 °C 以下。但淬火后时效处理可使 M_s 点大大提高。该合金经 430 °C、2 h 时效后的弹性模量与温度的关系曲线见图 6, 由弹性模量的软化点可知, 时效后该合金的 M_s 点提高到 100 °C 左右, 大大高于室温。因此, 该合金在低于 100 °C 时都会保持体心正方结构, 也就具有了高阻尼性能。由此可见, 低 Mn 合金时效获得阻尼性能的原因是时效过程提高了合金的相变点。

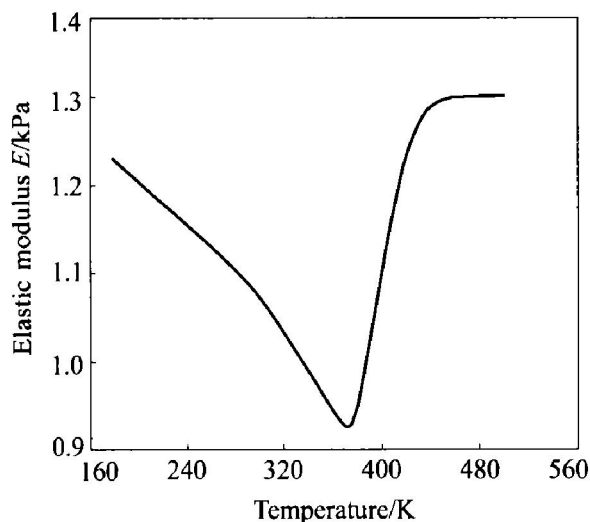


图 6 时效后弹性模量与温度的关系

Fig. 6 Relationship of elastic modulus with temperature after aging

4 结论

1) ZMnD-1J 四元锰铜合金阻尼性能对时效温度非常敏感, 阻尼性能只在一个很小的温度区间才能获得, 在 430 °C 时效可获得最佳的阻尼性能。

2) ZMnD-1J 四元锰铜合金阻尼性能对时效时间也非常敏感, 最佳阻尼性能只在时效 2 h 才能获得。

3) 合金的阻尼性能与晶体结构有着密切的联系, 只有体心正方的晶体结构才能赋予材料高阻尼特性, 时效后阻尼性能的突变是晶体结构突变的结果。时效获得阻尼性能的原因是时效过程提高了合金的相变点。

REFERENCES

- [1] 顾敏, 高光慧. Zr-Al 阻尼合金的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1992(3): 1-3.
GU Min, GAO Guang-hui. The investigation of Zr-Al damping casting alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1992(3): 1-3.
- [2] 黄良余, 叶青. 高阻尼高强度镁合金 ZMJD-1S 的应用研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1992(5): 15-17.
HUANG Liang-yu, YE Qing. The development of high damping, high strength Mg-alloy ZMJD-1S and its application in manufacturing the parts of some appartuses [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1992(5): 15-17.
- [3] Baik S H. High damping Fe-Mn martensitic alloys for engineering applications [J]. Nuclear Engineering and Design, 2000, 198(3): 241-252.
- [4] LIU Yong-chang, LI Jir-fu, YANG Ger-cang, et al. High damping functional materials prepared by spray deposition [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 106(1-3): 94-98.
- [5] Jee K K, Jang W Y, Baik S H, et al. Damping mechanism and application of Fe-Mn based alloys [J]. Materials Science and Engineering, 1999, 273-275(12): 538-542.
- [6] 关绍康, 路学成, 王利国. Fe-Mn 系阻尼减振材料的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(Suppl): 164-167.
GUAN Shao-kang, LU Xue-cheng, WANG Li-guo. Study on damping manerials of Fe-Mn based alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(Suppl): 164-167.
- [7] 黄伯云, 黎文献, 陈志国. 我国几种常用有色金属材料的现状与发展[A]. 有色金属材料咨询研究组. 中国有色金属材料发展现状与迈入 21 世纪对策第一次学术研讨会论文集[C]. 西安, 1997. 114-144.
HUANG Bai-yun, LI Wen-xian, CHEN Zhi-guo. The status and development of some nonferrous in common use metal material in China [A]. The Advisory and Study Group of Nonferrous Metal Materials. Proceedings of Seminar on Recent Development of Chinese Nonferrous

- Metal Materials and Their Development Countermeasure in the 21st Century —The 1rd Academic Conference [C]. Xi'an, 1997. 114 - 144.
- [8] 方前锋, 朱震刚, 葛庭燧. 高阻尼材料的阻尼机理及性能评价[J]. 物理, 2000, 29(9): 541 - 544.
FANG Qian-Feng, ZHU Zhen-Gang, GE Ting-Sui. Characterization and mechanism of high damping materials [J]. Physics, 2000, 29(9): 541 - 544.
- [9] Hiroshi E. Development of vibration damping materials [J]. Jour Japanese Society of Echnical Mngineering, 1993, 96(893): 63 - 66 .
- [10] 王碧文. 铜及其合金研究方向及对策[A]. 有色金属材料咨询研究组. 中国有色金属材料发展现状与迈入 21 世纪对策第二次学术研讨会论文集[C]. 西安: 1998. 77 - 85 .
WANG Bi-wen. The reseach direction and countermeasure of Cu and its alloys[A]. Proceedings of Seminar on Recent Development of Chinese Nonferrous Metal Materials and Their Development Countermeasure in the 21st Century —The 2rd Academic Conference [C]. Xi'an, 1998. 77 - 85.
- [11] 王丽萍, 郭二军, 葛青文. Zn、Al 对 Mn-Cu 减振合金减振性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 78 - 84.
WANG Li-ping, GUO Er-jun, GE Qing-wen. Influences of Zn and Al content of Mn-Cu damping casting alloy on damping property [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 78 - 84.
- [12] Kennon N F, Dunne D P, Middleton L A. Metallographic method for manganese-copper alloys [J]. Metallurgy, 1981, 14(4): 329 - 334.
- [13] McDonald L, Perkins J. The "Quiet" alloys [J]. Machine Design, 1978, 50(3): 202 - 206.

Crystal structure changes of Mn-Cu damping alloy at aging

WANG Li-ping, GUO Er-jun, YAO Xiu-rong, ZHU Xing-song

(College of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: The effect of aging temperature and time on the damping property of ZMnD-1J Mn-Cu alloy was studied. Furthermore, the changes of crystal structure in the process of aging were investigated by XRD. The results show that, the damping property of ZMnD-1J Mn-Cu alloy is highly sensitive to the aging temperature and time. When the temperature is controlled in a narrow range, about 430 °C, the time is about 2 h, the best damping property is obtained. There are close relationships between the damping property and crystal structure. Only fcc structure appears high damping property. The abrupt change of crystal structure leads to the sudden change of damping property after aging.

Key words: damping alloy; Mn-Cu alloy; aging; crystal structure

(编辑 朱忠国)