

文章编号: 1004-0609(2003)02-0387-06

ZMnD-1J 锰铜阻尼合金的时效组织^①

郭二军, 王丽萍, 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: 借助于透射电子显微分析和衍射花样分析, 研究了 ZMnD-1J 四元锰铜阻尼合金时效时的组织转变过程, 进而探索了其组织变化与合金阻尼性能的关系。结果表明: 时效时的组织变化包括时效初期花呢结构的形成、微细孪晶的形成和稳定相 α -Mn 形成的 3 个阶段; 时效前后最明显的差别是时效后产生了微细孪晶, 随孪晶数量的增加阻尼性能增加, 孪晶密度达最大值时, 阻尼性能也最大; 随时效时间的延长, α -Mn 数量增加, 孪晶数量减少, 阻尼性能也降低。

关键词: 阻尼合金; 锰铜合金; 时效; 组织

中图分类号: TG 145

文献标识码: A

材料的内耗(或阻尼)研究始于 20 世纪 40 年代^[1], 但是人们对高阻尼材料产生兴趣却是在 20 世纪 70 年代^[2]。由于工业的发展, 振动和噪声问题越来越突出, 传统的防噪减振措施不能满足需要, 人们希望有一个根本解决问题的方法, 即寻找高阻尼材料, 将振动和噪声抑制在发生源处。所以, 开发具有大的阻尼本领的阻尼材料在减振、防噪和提高结构件的性能等方面具有重要的意义, 将成为 21 世纪材料科学研究的热点之一^[3~5]。

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、北京有色金属研究总院正在开展此类合金研制^[4], 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研究一种高阻尼实用型变形锰铜合金^[5]。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, 并在船舶工业中开始进行应用试验^[6]; 作者在文献[7]中开发出了 ZMnD-1J 高阻尼、高强度锰铜四元合金, 其典型性能达到: SDC 为 44.5%, $\sigma_b = 678$ MPa, $\delta = 24.1\%$, 可作结构材料使用, 并在文献[8]中对 ZMnD-1J 四元锰铜合金时效过程的晶体结构变化规律进行了讨论。

关于 Mn-Cu 合金时效过程中的组织转变, 国外做了一些工作^[9~11]; 国内这方面的报道还很少见。Butler 等^[12]首先揭示了 70Mn-Cu 合金时效过程中形成的亚结构组织——花呢结构(Mottled substructure)和 80Mn-Cu 中的条状组织(Banded microstructure)。

Hedley^[13]对 57Mn-Cu 的研究发现, 在 400 °C 长时间时效时形成微孪晶(Micromins), 在 450 °C 时效时形成花呢结构(Tweed datten)。Vitek^[14]把 70Mn-Cu 合金固溶状态时形成的显微组织也看作是花呢结构, 而把时效过程解释为随着时效时间的增加花呢结构逐渐粗化的过程, 同时, 他在 80Mn-Cu 合金时效的试样中看到了类似的孪晶畴界。虽然他们都对不同成分的 Mn-Cu 合金在不同的工艺下发现了这两种结构, 但对其结构的看法各不相同, 且对它们之间的联系都未进行深入细致的研究和探讨, 而且这些研究都是针对二元合金进行的。鉴于此, 本文作者将对 ZMnD-1J 四元合金的时效过程的组织变化作较为细致的研究。

1 实验

实验采用纯度为 99.95% 的 Cu, 96% 的 Mn, 99.97% Al 和 99.99% 的 Zn 为原料, 在电阻炉石墨坩埚中将 Mn 50%, Al 12%, Zn 5%, 余为铜的 ZMnD-1J 四元锰铜合金熔化, 表面加特殊保护剂防止氧化烧损。铸锭经 850 °C, 26 h 均匀化退火后, 轧制成 8 mm 厚的薄板, 经过酸洗去掉氧化皮, 再从中切取阻尼系数试样和电镜试样。

将试样在 430 °C 分别时效 0.5 h, 1 h, 2 h 和 6 h, 根据这组试样的透射显微组织分析探讨时效组织随时效时间的变化, 同时测试各组织状态下的阻尼性能, 以寻求阻尼性能与组织变化间的关系。为

① 收稿日期: 2002-05-09 修订日期: 2002-08-03

作者简介: 郭二军(1963-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯联系人: 郭二军, 副教授, 哈尔滨市南岗区学府路 52 号 96 信箱; 电话: +86-451-6615042; E-mail: ghn1990@yahoo.com.cn

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+ 25mL glycerol+ 50mL C₂H₅OH。

2 结果与分析

2.1 花呢结构的形成

图 1 所示是合金在固溶淬火后的透射显微组织,该组织由大量的位错堆积而成,位错密度很高,相互交织构成了较为均匀的位错网络。从位错密度可见,淬火状态的应力很大。

图 2(a) 所示是时效 0.5 h 的透射显微组织,由

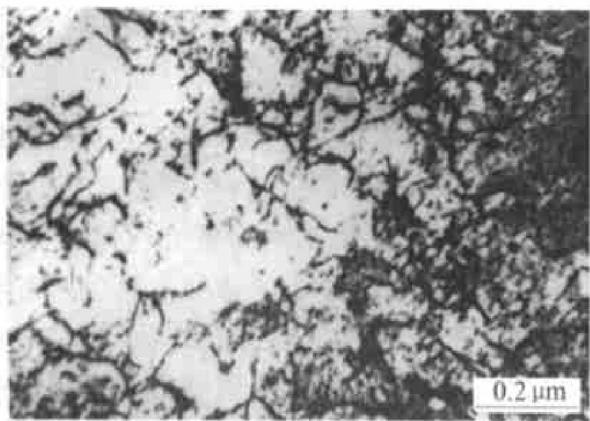


图 1 固溶淬火组织的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photograph of alloy after solution quench

图可见:在短时间时效时,组织中的位错已完全消失,取而代之的是组织中产生了花呢结构,从其暗场像的观察,可见这种组织的弥散度很大,结构之间无清晰可分的界限。

随着时效时间的延长(1 h),花呢结构渐渐粗化,并初步形成了界面雏形(见图 2(b)),在界面之间仍然可见粗化了的花呢结构。但在时效初期(< 1 h)界面较少,组织的变化不很明显。

为了解释这种结构,提出一种假设,即在 α -Mn 脱溶前,由 γ 固溶体分解产生了不均匀的富 Mn 或富 Cu 区,也就是说原子在时效初期进行了重新分配。一般来说,在单相合金中原子的重新分布会改变 X 射线散射的角度分布,因此,富 Mn 区的形成会在衍射图上产生一个小角度散射。但由于 Mn 和 Cu 的 X 射线散射振幅几乎相同,故无法用 X 射线衍射来证实 Mn-Cu 合金中富 Mn 区的存在。

借鉴材料透射电子显微技术对调幅组织的分析方法,拍摄了该合金花呢结构的衍射花样(见图 2(c))。仔细观察可见:每一个斑点周围都有 4 个卫星斑点,同时一些衍射斑点的形态产生畸变,有些拉长,这正是调幅组织的典型特征,可以推断花呢结构就是调幅组织。调幅组织是调幅分解的结果,其形成的两相结构相同,只是成分上有差异。这就间接说明在时效初期原子重新分布,产生很多细小的富 Mn 区。这些富 Mn 区的 M_s 升高,为下阶段的

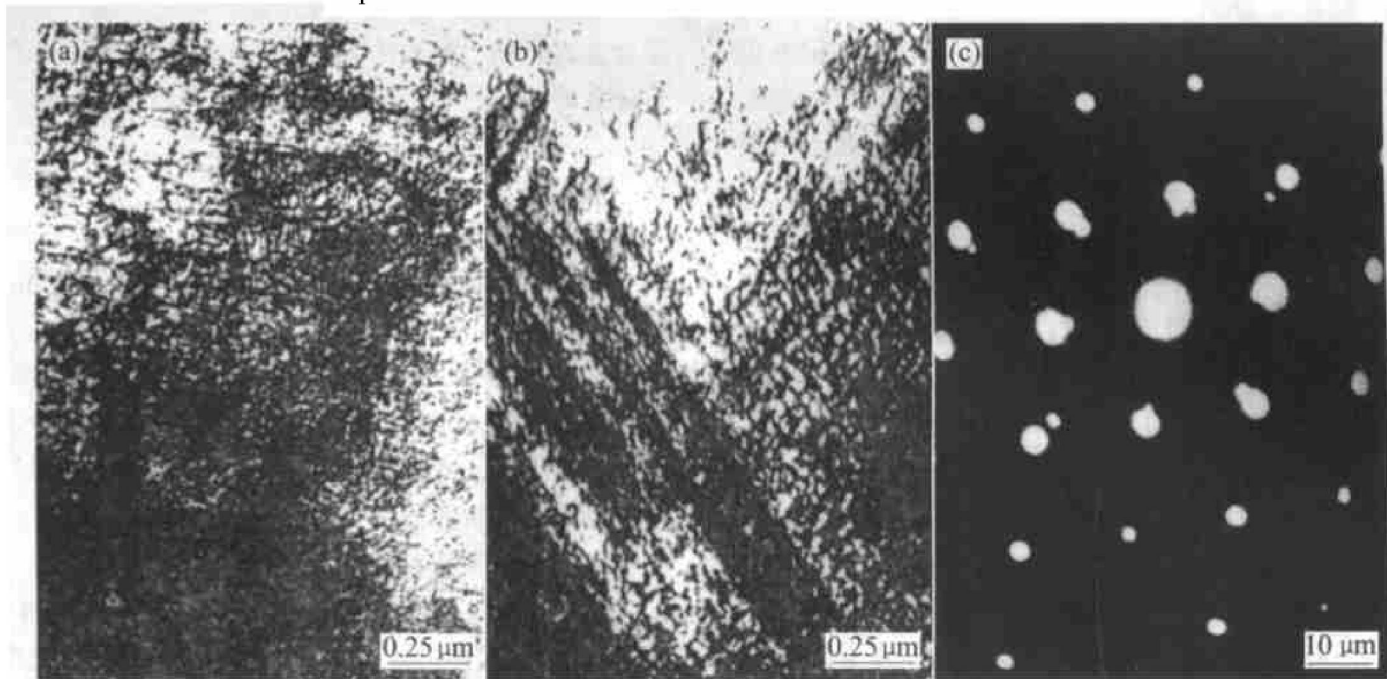


图 2 时效初期花呢结构的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of mottled substructure during primary aging

(a) —Aging for 0.5 h; (b) —Aging for 1 h;
(c) —Diffraction pattern of mottled substructure

晶体结构的显著变化创造了条件。

2.2 微细孪晶组织的形成

当时效时间超过 2 h 时, 组织发生了较大的变化, 显示了大量界面的存在, 如图 3(a) 所示。这些界面相互平行分布, 密度极高, 其衍射花样(图 3b)是典型的孪晶衍射花样, 证明花呢结构被孪晶组织所取代。

如果从更大的视野来看, 孪晶可分为两部分: 一次孪晶和微细孪晶。一次孪晶的尺寸较大, 一般贯穿 γ 相固溶体晶粒(见图 3(c))。微细孪晶的密度大, 尺寸小(见图 3(d))。实验中还发现两种孪晶经常共同存在(见图 3(d)), 也有相当一部分微孪晶与一次孪晶没有更多的联系, 还存在找不到一次孪晶边界的可能。

从一定角度讲, 花呢结构纵横交错的条纹间隔开的小角度分层(图 2(a))就可看作是孪晶的胚芽。花呢结构在进一步时效时的不稳定而产生分解, 出现晶格扭曲, 表现了花呢结构在某个方向上的延续而产生微孪晶。

与一次孪晶共存的微细孪晶是伴随一次孪晶的产生而产生的。由于一次孪晶的产生使得相变时产

生体积变化, 为使其自身能量减小而形成了大量的微细孪晶。这些微细孪晶的纵向生长因很快受到一次孪晶的限制, 便开始横向展开。同时, 由于不同部分的微孪晶界的限制, 造成了每一部分孪晶界面之间的取向小、孪晶细小等特点。从存在的大量终止在晶粒内部分布均匀且纵向比较发达的微孪晶可以推知: 在微孪晶达到其晶界或受其它边界阻碍时, 横向生长才开始展开; 而从相互交叉的微孪晶组织(图 3(d))可以知道, 在一个较稳定的以某一取向存在的微孪晶边缘, 将会有新的微孪晶以特别取向进行生长的可能性。

从实验结果可知, 时效前后组织的最明显差别就是时效后产生了微孪晶。微孪晶的出现是在时效 0.5 h 后逐渐由花呢结构转化而得, 此时伴随合金阻尼性能的提高(图 4 所示)。在 2 h 时效时, 孪晶的密度达到了最大值, 相应的合金的阻尼性能也达到了最大值。可见合金的阻尼性能是伴随着微孪晶的出现而拥有的。

2.3 稳定相 α -Mn 的形成

随着时效时间的进一步延长, 组织中开始出现析出物, 这些析出物呈条状(图 5(a))。图 5(b)所示

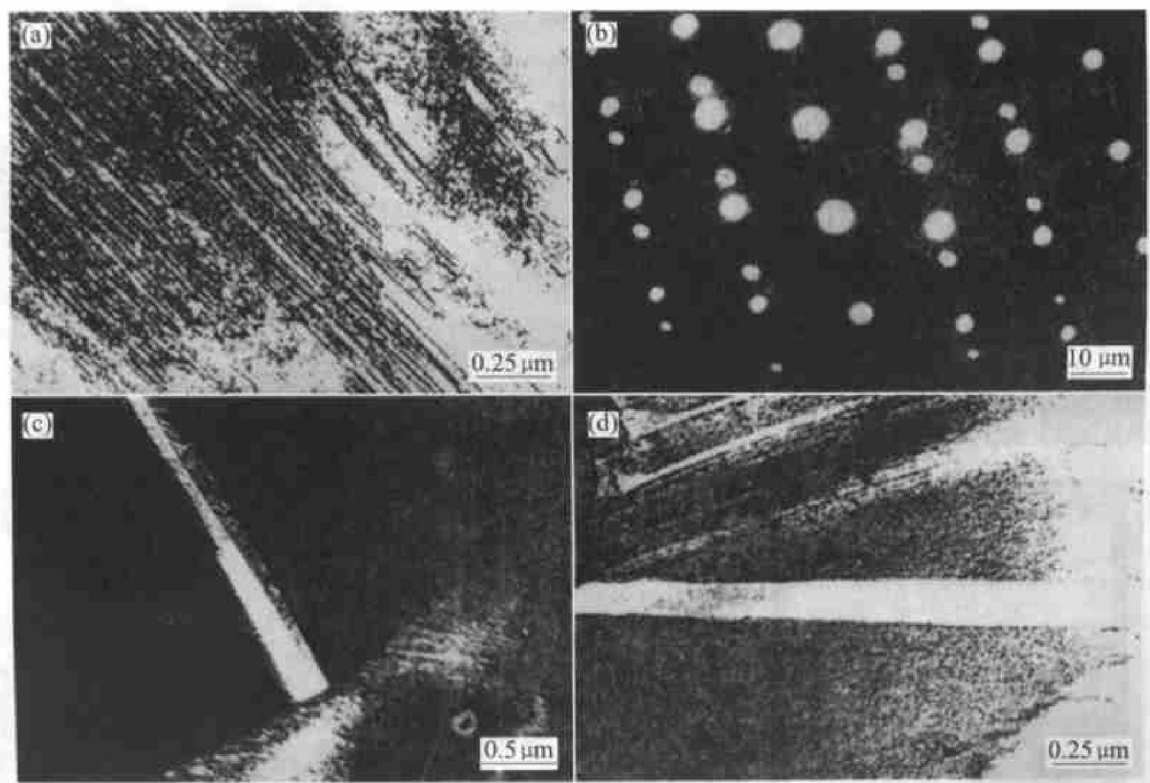


图 3 时效 2 h 组织的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of alloy aged for 2h

- (a) —Microstructure of appearing great deal of interface; (b) —Diffraction pattern of interface;
(c) —Germinant twin; (d) —Germinant twin coexisting with microtwinning

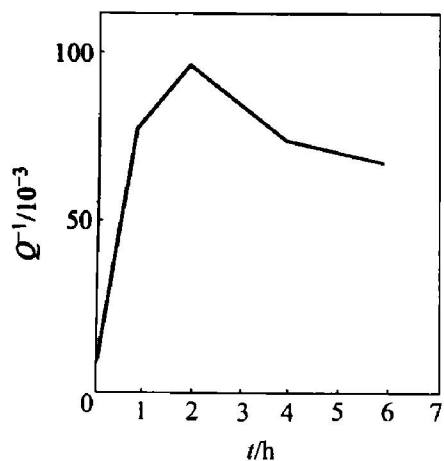


图4 内耗 Q^{-1} 与时效时间 t 的关系

Fig. 4 Relation between internal energy loss (Q^{-1}) and aging time (t)

是析出物的衍射花样, 图 5(c) 所示是析出物的能谱, 图 5(d) 所示是标定后的衍射花样。通过衍射花样的标定和能谱分析可见该析出物是 αMn 。 αMn 在短时间(时效 $< 2\text{ h}$)时效时数量极少, 在接近 2 h 时, 只偶而在晶界发现; 当时效时间接近 6 h 时, αMn 数量明显增多, 条状增长。这时不仅在晶界, 而且在晶内也大量析出, 尤其在孪晶界面平行析出。在 αMn 随时效时间的延长而增多的同时, 微孪晶的数量也越来越少, 界面也渐渐模糊不清(图

6), 所以导致了合金的阻尼性能也随时效时间的延长而降低(图 4)。

上面通过 3 个阶段分析了时效时的组织变化。实际上, 这 3 个阶段既有区别又有联系, 并无绝对的界限。在组织发生较大变化导致微孪晶形成时, 还有一些区域产生花呢结构, 同时也有一些区域的花呢结构在粗化。在微孪晶转变初期, 合金阻尼性能已显著增加, 但由于微孪晶数量不足, 还不能达最大值。在微孪晶数量增加的同时, αMn 已开始脱溶, 在微孪晶密度达最大值、阻尼性能达最大值时, αMn 脱溶的数量和尺寸都加大, 在 αMn 大量脱溶的同时, 微细孪晶的数量也减少。当然也有花呢结构转变较迟的区域在开始进行微孪晶转变, 但相对来说, 微孪晶数量已逐渐减少, 合金阻尼性能逐渐降低。

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, 微孪晶移动时, 微孪晶之间, 以及微孪晶与母相之间的摩擦, 使得振动能量由摩擦转化成熟而大大耗散。因微孪晶能够消长, 并在外界条件恢复到初始状态时, 微孪晶组织也随之恢复, 没有残留其它应变, 使得材料能够连续保持高阻尼特性。关于微孪晶的移动和消长规律将在后续文章中加以讨论。

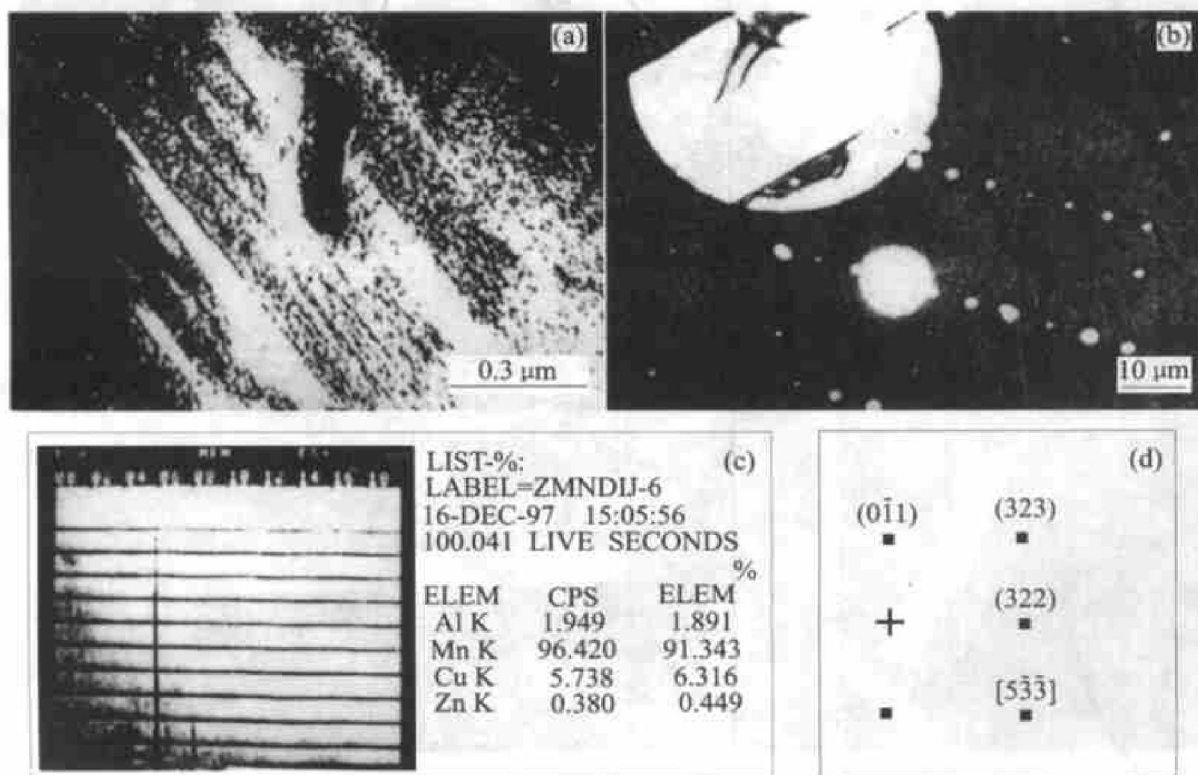


图5 时效 6 h 析出相 αMn 的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photographs of stable phase αMn of alloy aged for 6 h

(a) —Stable phase inside grain; (b) —Diffraction pattern of stable phase inside grain;

(c) —Energy spectrum of stable phase inside grain; (d) —Diffraction pattern after demarcating

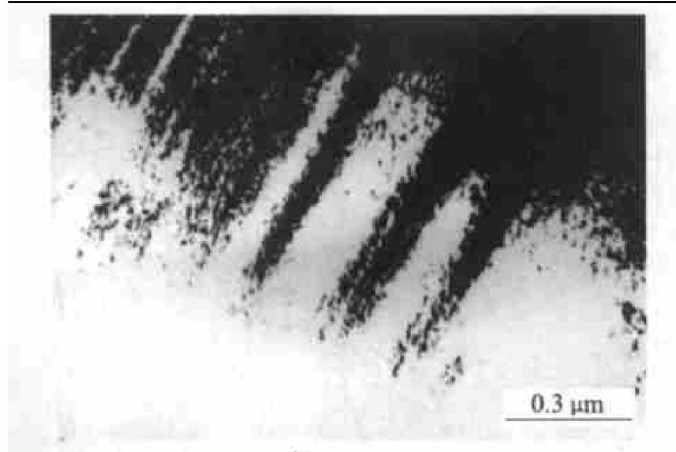


图6 时效6 h 微细孪晶的TEM照片

Fig. 6 TEM photograph of microtwinning of alloy aged for 6 h

3 结论

1) 时效时的组织变化包括3个阶段: 花呢结构的形成、微细孪晶的形成和稳定相 α Mn 的形成。

2) 花呢结构是时效初期调幅分解形成的两相, 两相的结构相同, 成分不同, 存在很多细小的富Mn区。

3) 时效前后最明显的差别就是时效后产生了微孪晶。微孪晶的出现是在时效0.5 h后逐渐由花呢结构转化而来, 在2 h时效时, 孪晶的密度达到了最大值。

4) 随时效时间的延长, 开始析出稳定相 α Mn。 α Mn在短时间(< 2 h)时效时数量极少, 在接近2 h时, 只偶而在晶界发现; 当时效时间接近6 h时, α Mn数量明显增多。在 α Mn大量脱溶的同时, 微细孪晶的数量也减少。

5) 合金的阻尼性能伴随着微孪晶的出现而产生, 随孪晶数量的增加阻尼性能增加, 孪晶密度达最大值时, 阻尼性能也最大。而后随 α Mn数量的增加, 微细孪晶的数量减少, 合金的阻尼性能也降低。

REFERENCES

- [1] Seung-Han B. High damping Fe-Mn martensitic alloys for engineering applications[J]. Nuclear Engineering and Design, 2000, 198(3): 241-252.
- [2] LIU Yong-chang, LI Jiu-fu, YANG Gen-chang, et al. High damping functional materials prepared by spray deposition[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 106(1-3): 94-98.
- [3] 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.
- [4] 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 21-st Century-the 1rd Academic Conference[C]. Xi'an, 1997. 114-144.
- [5] Hiroshi E. Development of vibration damping materials[J]. Journal of Japanese Society of Mechanical Engineering, 1993, 96(893): 63-66.
- [6] 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 research direction and countermeasure of Cu and its alloys[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 21-st Century-the 2rd Academic Conference[C]. Xi'an, 1998. 77-85.
- [7] 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.
- [8] 王丽萍, 郭二军, 姚秀荣, 等. Mn-Cu阻尼合金时效时晶体结构变化的试验研究[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 46-50.
WANG Li-ping, GUO Er-jun, YAO Xiu-rong, et al. Experimental investigation on crystal structure changes of Mn-Cu damping alloy in aging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 46-50.
- [9] Kunio I, Makoto T. Damping capacity of Mn-Co-Cu metastable gamma-phase alloys[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1985, 26(5): 319-324.
- [10] Venkateswararao P, Chatterjee D K. Structural studies on the alloying behaviour of gamma Mn and the development of a high damping capacity Mn-Cu alloys[J]. Journal of Materi-

- als Science, 1980, 15 (1): 139 - 148.
- [11] Kennon N F, Dunne D P, Middleton L A. Metallographic method for manganese-copper alloys [J]. Metallography, 1981, 14(4): 329 - 334
- [12] Butler E P, Kelly P M. High damping capacity manganese-copper alloys[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1968, 242: 2099 - 2109.
- [13] Hedley J A. The mechanism of damping in manganese-copper alloys[J]. Met Sci J, 1968, 2: 129 - 137.
- [14] Vitek J M, Warlimont H. On a metastable miscibility gap in ϵ -Mn-Cu alloys and the origin of their high damping capacity[J]. Metal Science, 1976, 10(1): 7 - 13.

Aging microstructure of ZMnD-1J Mn-Cu damping alloy

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

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

Abstract: The changing process of the microstructure of ZMnD-1J Mn-Cu damping alloy during aging was studied by the analyzing of transmission electron microstructure and diffraction patterns. And then, the relationships between the transformation of the alloy microstructure and its damping property were investigated. The results show that, during aging the transformation of the alloy microstructure consists of three stages, including the form of mottled substructure during primary aging, the forms of microtwinning and stable phase α -Mn. Compared the former microstructure in aging with the latter microstructure in aging, the most obvious different is that the latter produces microtwinning. Damping property increases in direct ratio with the quantity of twin. When the density of twin reaches maximum, damping property is also maximum. Prolonging with period of damping, the quantity of α -Mn increases, the quantity of twin decreases, the damping property decreases.

Key words: damping alloy; Mn-Cu alloy; aging; microstructure

(编辑 吴家泉)