

[文章编号] 1004- 0609(2001) 03- 0428- 05

QA19-2 合金脱铝腐蚀的 TEM 研究^①

韩 忠¹, 赵 晖², 林海潮¹

(1. 中国科学院金属研究所 快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110015;

2. 沈阳工业学院 材料科学与工程系, 沈阳 110015)

[摘 要] 针对 QA19-2 合金在海洋环境中亚稳 β_1 相优先脱铝腐蚀的问题, 利用 TEM, EDX 以及 XRD 分析, 对其发生脱铝和未发生脱铝的区域进行了细致的研究。结果表明, QA19-2 合金的脱铝腐蚀与亚稳 β_1 相的马氏体相变有关, 腐蚀优先发生在相变产物片状 β_1 相区, β_1 马氏体相的优先腐蚀是由有序的 DO_3 结构及其内部存在的大量层错造成的。同时在 TEM 下观察到脱铝腐蚀形成的小孔及高含铝量的细小腐蚀产物。

[关键词] 铜合金; 脱铝腐蚀; TEM

[中图分类号] TG 172. 2

[文献标识码] A

对于多相的或有组织转变的合金, 其组织对成分的选择性腐蚀有重要影响。铝青铜的脱铝与其微观组织形态有特别明显的关系^[1]。Cu-10Al 合金可以通过不同的热处理而得到 α 固溶体或马氏体组织, 后者在 0. 5 mol/L H_2SO_4 溶液中恒电位极化后发生严重的脱铝腐蚀, 而前者在同样的条件下几乎未受侵蚀^[2, 3]。单相的 α 铝青铜在一般情况下很少发生脱铝, 而复相铝青铜则有脱铝倾向。含铝量高于 8. 4% 的铝青铜, 在工业状态下可出现第二相 β 相。当铝含量达到 9. 5% 以上, 在合金缓冷到共析温度时, β 相将发生共析分解: $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$, 形成所谓的“铝青铜珠光体”。此时初生的 α 相被相互连结的 $\alpha + \gamma_2$ 共析体所包围, 共析体中 γ_2 相的阳极溶解为脱铝深入合金内部提供了通道^[1]。这种复相铝青铜在 890 °C 或更高的温度下淬火, 亚稳 β 相发生马氏体相变。通常认为复相铝青铜在热处理后得到 $\alpha + \beta$ 组织可减小脱铝倾向。

作者对 QA19-2 合金在 3. 5% NaCl 溶液中的脱铝腐蚀进行了研究^[4, 5], 结果表明, 亚稳 β 相发生优先脱铝腐蚀。利用透射电镜及其能谱, 以及 X 射线衍射, 对 QA19-2 合金在海洋环境中发生脱铝和未发生脱铝的区域进行研究, 以了解合金中亚稳 β 相结构及相变在脱铝腐蚀过程中的作用。

1 实验

1. 1 实验材料

实验用样品为舰船海水管路中使用两年的铝青铜管, 铝青铜管的牌号为 QA19-2, 其化学成分(质量分数, %) 为: Al 8. 95, Mn 2. 33, 其余为 Cu。

1. 2 实验条件及方法

利用 TEM 观察 QA19-2 合金中未脱铝和已脱铝区域的相结构, 并利用 X 射线衍射仪进行相组成测试。

首先在 SEM 下观察 QA19-2 管, 找出相应的脱铝及未脱铝区域^[4]。利用线切割在脱铝区域以及未脱铝区域切取样品数片(厚度为 0. 2 mm)。先经水磨砂纸 400[#] ~ 800[#] 精心磨至 30 μm 后, 再进行离子减薄, 制成薄膜样品, 然后在 EM 420 Philips 分析电子显微镜上进行观察及 EDX 分析, 同时利用 PW1700 型 X 射线衍射仪对 QA19-2 合金脱铝区及未脱铝区表面进行了 X 射线衍射实验。

2 结果与分析

2. 1 QA19-2 合金脱铝区及未脱铝区相结构的 TEM 观察及 XRD 分析

观察 QA19-2 合金中未发生脱铝腐蚀的区域, 可以发现合金中存在大量的片状组织, 其 TEM 明场像见图 1。为了分析片状组织的结构, 采用 EDX 分析系统, 测试了几组片状组织及无片状组织区域的成分, 其平均值见表 1。

可以看出, 表 1 中所列的无片状组织区即为基

① [收稿日期] 2000- 09- 04; [修订日期] 2000- 12- 22

[作者简介] 韩 忠(1968-), 女, 副研究员, 博士。

表 1 片状组织区及无片状组织区的成分

Table 1 Components of areas with plates and without plates

Element	Area with plates		Area without plates	
	Mass fraction / %	Mole fraction / %	Mass fraction / %	Mole fraction / %
Al	12.1	24.0	8.2	16.5
Mn	2.8	2.9	2.9	3.0
Cu	85.0	73.1	88.9	80.4

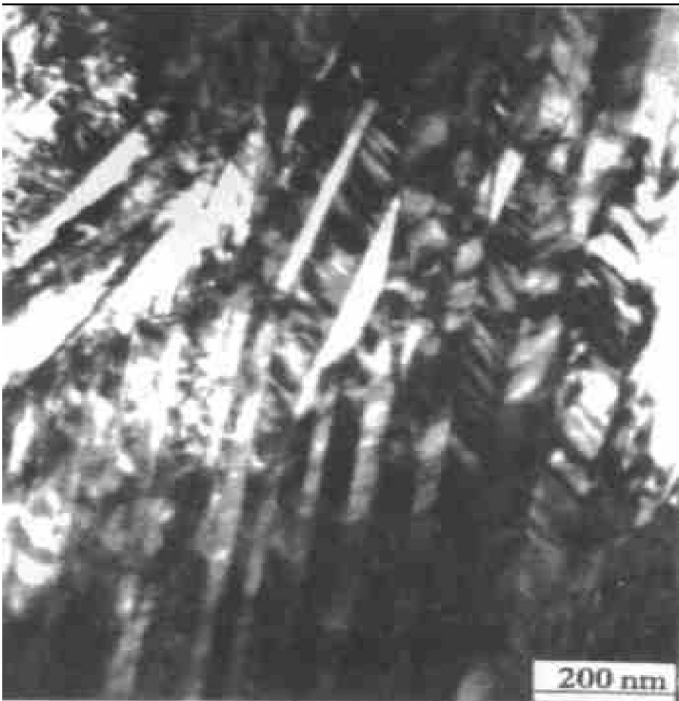


图 1 片状组织 TEM 明场像

Fig. 1 TEM bright-field image of plates

体 α 相区, 而片状组织区成分的摩尔比为 Cu: Al=73.1: 24.0 $\cong$ 3: 1, 因此片状组织为具有 DO₃ 有序结构的 Cu₃Al 相^[6]。

根据 Cu-Al 合金空冷时的亚稳相变图^[6] (见图 2), 可以断定片状组织为亚稳有序相 β_1 经过马氏体相变形成的 β'_1 马氏体^[6,7]。仔细观察可以发现片状 β'_1 马氏体内部有大量的层错 (见图 3)。

QAl9-2 合金中未脱铝区域的 X 射线衍射结果 (见图 4(a)) 表明, 合金由 α 相及 β'_1 Cu₃Al 有序相组成。 α 相是指 Al 在 Cu 中的固溶体, 其点阵常数 $a_0=0.366\text{ nm}$ ^[8], 明显大于纯铜的 $a_0=0.3615\text{ nm}$ 。 α 相的点阵常数之所以比纯铜偏大, 表明它固溶了一定量的 Al 原子与 Mn 原子。

TEM 观察 QAl9-2 合金中脱铝腐蚀区的样品, 可以看到, 脱铝腐蚀后的合金中仍存在大量的 α 相区, 片状组织已经几乎不存在, 仅在非常少的视场内才能见到。由此可以推断, β'_1 马氏体在脱铝腐蚀过程中被优先腐蚀了。该区域的 X 射线衍射结果

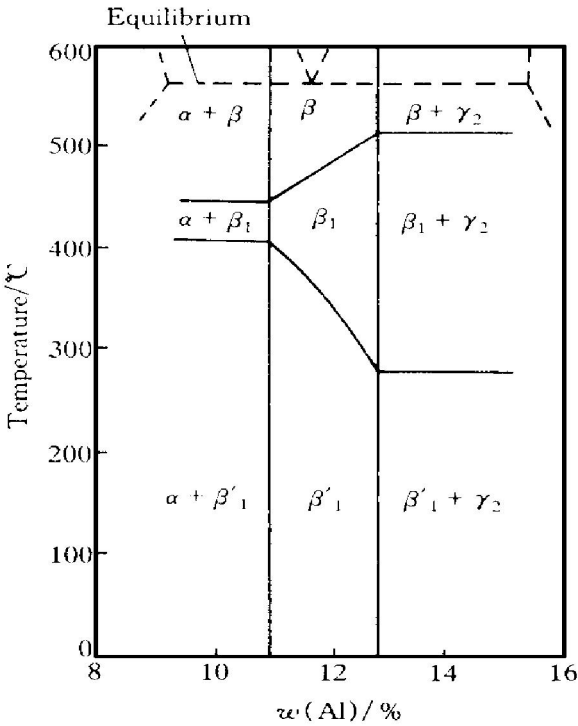


图 2 Cu-Al 合金空冷时的亚稳相变图

Fig. 2 Metastable transformation in Cu-Al alloys during air cooling



图 3 β'_1 马氏体中的大量层错

Fig. 3 β'_1 martensite consisting of a large amount of stacking faults

(见图 4(b)) 也进一步证明了这一点, 衍射谱中多了纯铜的衍射峰, 这是由于脱铝腐蚀而形成富铜区的结果^[5]。

在 TEM 下仔细观察脱铝腐蚀后的样品 (见图 5), 可以看见腐蚀形成的尺寸为 10~ 20 nm 的小

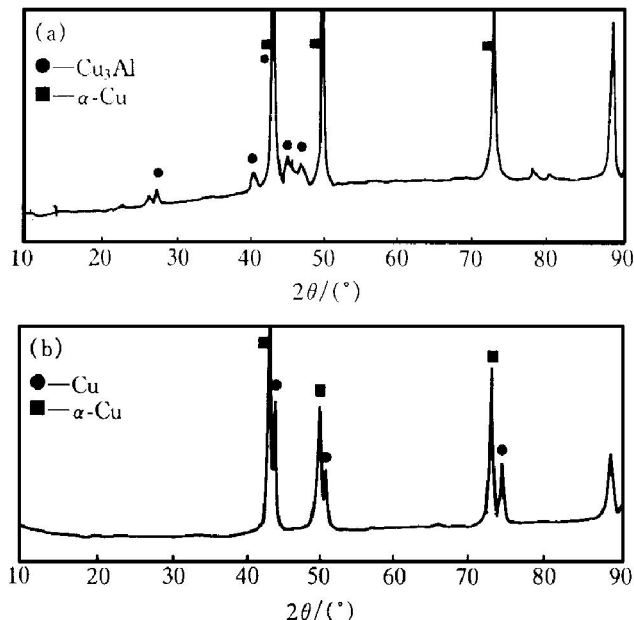


图 4 QA19-2 合金中未脱铝(a)及
脱铝(b)区域的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of QA19-2 alloy before (a)
and after (b) dealuminification corrosion

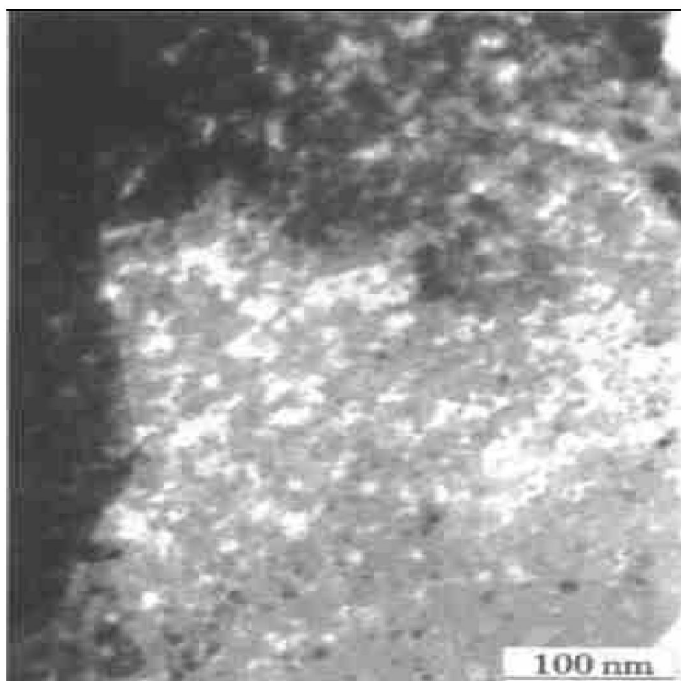


图 5 脱铝腐蚀形成的小孔

Fig. 5 Micro-pits after dealuminification corrosion

孔, 在小孔附近较暗的区域, 利用 EDX 系统测试了几组成分, 其平均值见表 2。

从表 2 中的数据可以看出, 小孔周围是发生脱铝腐蚀后形成的富铜区, 含铜量已高达 97.9% (质量分数, 下同)。仔细观察还可以发现小孔周围分布有很多白色块状物, 其明场像及 SAD 见图 6。利用 EDX 系统对白色块状物进行成分分析, 发现其铝含量已高达 67.4%, 氯含量为 8.9%, 可以初

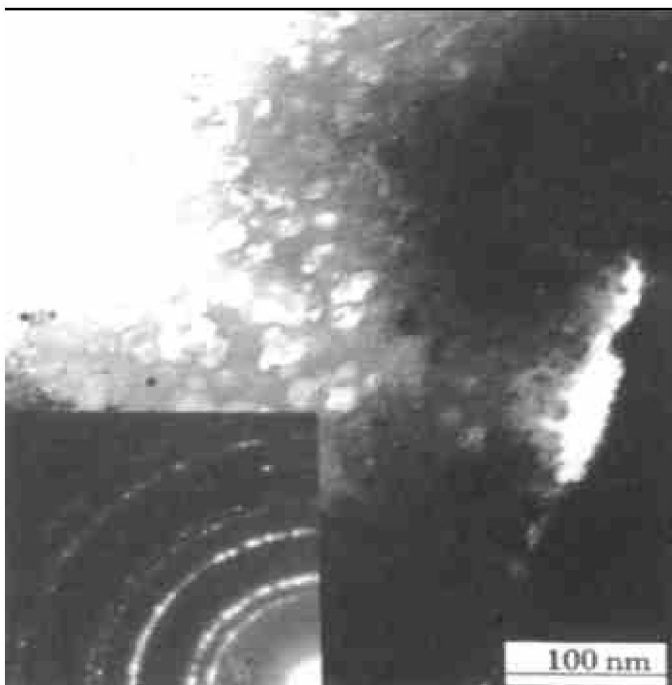


图 6 腐蚀区域的白色块状物及其 SAD 谱

Fig. 6 Corrosion products and SAD pattern

表 2 小孔附近暗区成分

Table 2 Component of dark areas
around micro-pits

Element	Mass fraction/ %	Mole fraction/ %
Al	0.7	1.7
Mn	1.4	1.5
Cu	97.9	96.7

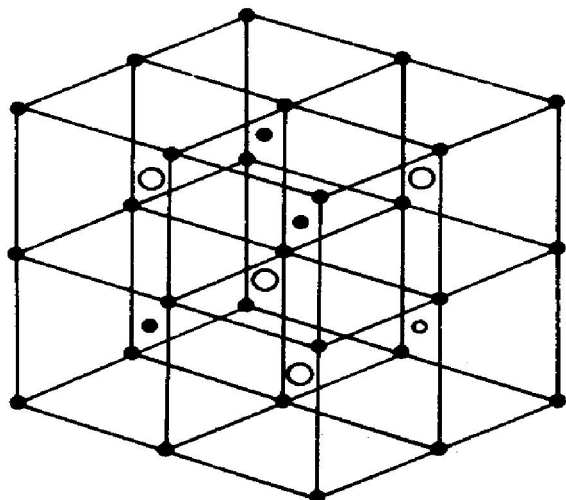
步断定白色块状物为脱铝腐蚀形成的产物。

2.2 QA19-2 合金中 β_1 马氏体优先脱铝腐蚀原因分析

结合文献[4, 5]的实验结果, 可以看出 QA19-2 合金脱铝腐蚀不仅是一种合金元素的选择性溶解, 而且还是一种相的选择性溶解。 β_1 马氏体相与 α 相相比不仅具有较高的 Al 含量, 同时 β_1 相具有 DO_3 结构。

理想的 DO_3 超点阵只存在于理想成分的 Cu_3Al 合金中。但实验结果表明, 在靠近这个比值的很宽成分范围内均存在该类型的超点阵, 三元合金可同样存在 DO_3 有序结构^[9]。

文献表明^[10], 当少量 Al 加入到 β -Cu 的 bcc 结构中时, Al 原子是无规则地代替 Cu 原子, 但当 Al 含量超过 18% (摩尔分数, 下同) 时, Al 原子就集中在一定的位置而离开其他位置, 于是就得到各种有序结构。当 Al 含量由 18% 增至 25% 时, Al 原子就越来越多地集中在图 7 中 O 的位置, 当成分为 Cu_3Al 时, Al 原子就全部占满 O 位置。在完全有序

图 7 DO₃ 结构示意图**Fig. 7** Schematic diagram of ordered DO₃ structure

的 Cu₃Al 结构中, 每个铝原子周围有 8 个最近邻的 Cu 原子。这正是 DO₃ 结构的主要特点, 即每个原子周围的异类最近邻和次近邻原子数最多。

Cu-Al-Mn 合金中的 α 相, 是 Cu 基中含 Al 和 Mn 的固溶体, 是一种无序的 fcc(Al) 结构。其中 Al 原子、Mn 原子和 Cu 原子占据每个节点的几率都相同, 近乎无规则地排列在 fcc 点阵上(见图 8)。

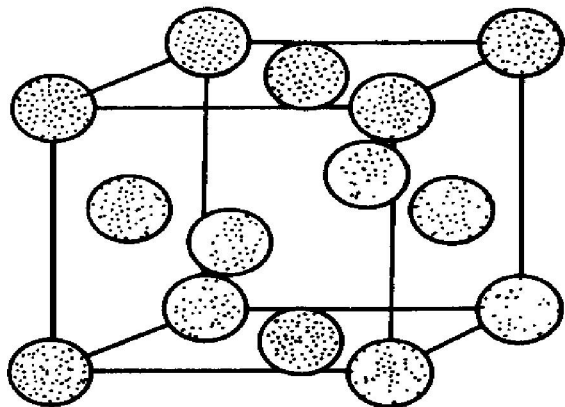


图 8 Al 无序结构示意图

Fig. 8 Schematic diagram of random Al structure

Cu-Al-Mn 合金的脱铝是 Al 原子在 Cu 的晶格中优先溶解, 这种观点已被许多文献所承认。DO₃ 结构中的一个 Al 原子周围拥有最多的最近邻(8 个)和次近邻的 Cu 原子, 这种任何一个 Al 原子周围具有最多的异类 Cu 原子数的有序结构与那种 Cu 和 Al 原子无序排列的 fcc 结构相比, Al 原子在 Cu 晶格中的选择性溶解倾向要更大。因此, 从结构方面分析, 具有 DO₃ 结构的 β_1 马氏体相比无序的 fcc 的 α 相更容易发生 Al 原子的选择性溶解。

另外, β_1 马氏体中的大量层错(见图 8)也对其优先溶解起着重要作用。Swann 等^[11]研究了层错能低的铜合金中大量层错对合金在腐蚀介质中失效的影响。结果表明, 在腐蚀介质中, 层错区域优

先发生溶解, 这种沿着层错的优先溶解, 在应力腐蚀过程中会导致裂纹的形成。分析产生这种现象的原因是: 合金中溶质原子的溶解度在层错区比其他正常基体中要高, 因此, 当层错形成时, 溶质原子会向层错区扩散^[12], 这种合金元素的偏析会导致层错区相对于基体仍先遭受腐蚀。这一点也会使 β_1 相发生优先溶解。

3 结论

1) 实验所用 QA19-2 合金中亚稳 β_1 相发生马氏体相变, 形成了 β_1 马氏体。

2) β_1 马氏体相相对于 α 基体发生优先的脱铝腐蚀。

3) 利用 TEM 观察到 QA19-2 合金脱铝腐蚀初期形成的小孔及腐蚀产物。

4) β_1 马氏体相优先腐蚀与其有序的 DO₃ 结构及内部存在的大量层错有关。

[REFERENCES]

- [1] YANG Wu(杨 武), GU Ruixiang(顾睿祥), LI Qiaoyan(黎樵焱), et al. Localized Corrosion of Metals (金属的局部腐蚀) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995. 313- 314.
- [2] Langer R, Kaiser H, Kaesche H. On the corrosion of binary CuAl alloys in sulfuric acid [J]. Werkstoffe und Korrosion, 1978, 29(6): 409- 414.
- [3] Kaesche H. Corrosion of Metals(金属腐蚀) [M]. WU Yinshun(吴荫顺) tranl. Beijing: Chemical Industry Press, 1984.
- [4] HAN Zhong(韩 忠), HE Yufan(何毓璠), LIN Haichao(林海潮), et al. QA19-2 合金在 3.5% NaCl 溶液中脱合金腐蚀研究[J]. Acta Metal Sin(金属学报), 2000, 36(5): 521- 524.
- [5] HAN Zhong, HE Yufan, LIN Haichao, et al. Dealloying characterizations of Cu-Al alloy in marine environment [J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19: 393- 395.
- [6] Brezina P. Heat treatment of complex aluminum bronzes [J]. International Metals Reviews, 1982, 27(2): 77- 120.
- [7] Swann P R, Warlimont H. The electrometallurgy and crystallography of copper-aluminum martensites [J]. Acta Metallurgica, 1963, 11(6): 511- 527.
- [8] PENG Hongying(彭红樱). CuAlNiMnTi 高温形状记忆合金界面及缺陷的高分辨电镜研究[D]. Shenyang:

- Institute of Metal Research, The Chinese of Academy of Sciences, 1997. 73.
- [9] Pearson W B. A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys [M]. New York: Pergamon Press, 1958.
- [10] Barrett C S, Massalski T B. Crystallographic Methods, Principle and Data (3rd Revised Edition) [M]. New York: Pergamon Press, 1980.
- [11] Swann P R, Nutting J. Stacking faults and the failure of alloys in corrosive media [J]. Journal of the Institute of Metals, 1959/1960, 88(11): 478– 480.
- [12] Bolling G F. Yield point phenomena in alpha brass and other face-centred cubic metals [J]. Philosophical Magazine, 1959, 4(41): 537– 559.

TEM observation on dealuminification corrosion of QA19-2 alloy in marine environment

HANG Zhong¹, ZHAO Hui², LIN Haichao¹

(1. State Key Lab. of Rapidly Solidified Nonequilibrium Alloys, Institute of Metal Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Shenyang Institute of Technology,
Shenyang 110015, P. R. China)

[Abstract] In view of preferential dealuminification corrosion of metastable β_1 phase, QA19-2 alloy before and after dealuminification in marine environment was studied by TEM, EDX and XRD analysis. It was indicated that the dealuminification corrosion of QA19-2 alloy is associated with martensite transformation of metastable β_1 phase, and occurs within the transformation products, β_1 martensite plates. The reason is that there are DO_3 structure and a large amount of stacking faults in the β_1 martensite plates. Micropits and aluminum-rich fine corrosion products were also observed by TEM.

[Key words] copper alloy; dealuminification corrosion; TEM

(编辑 袁赛前)