

镍铝青铜合金

组织结构优化及腐蚀疲劳性能

吕维洁 王立强 著



科学出版社

镍铝青铜合金 组织结构优化及腐蚀疲劳性能

吕维洁 王立强 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

镍铝青铜是一种广泛应用于海洋工程领域的耐腐蚀合金,尤其是在船舶螺旋桨叶片、泵体和阀门等部件上有着广泛而重要的应用。本书以显微组织与合金性能的响应关系为主线,总结归纳近年来镍铝青铜合金领域的最新研究成果,主要内容包括镍铝青铜合金的组织调控与力学性能的响应关系、镍铝青铜合金的腐蚀行为、镍铝青铜合金的应力腐蚀行为、镍铝青铜合金的疲劳和腐蚀疲劳性能、镍铝青铜合金的表面改性及其耐腐蚀性能等。

本书可供船舶、机械、材料等领域的工程技术人员参考,也可以为高等院校相关专业的师生和科研工作者提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

镍铝青铜合金组织结构优化及腐蚀疲劳性能/吕维洁,王立强著. —北京:科学出版社,2018.5

ISBN 978-7-03-056711-6

I. ①镍… II. ①吕… ②王… III. ①铜镍合金—铝合金—结构性能—研究 ②铜镍合金—铝合金—腐蚀疲劳—研究 IV. ①TG146.1 ②TG178.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 044563 号

责任编辑:王钰 / 责任校对:马英菊

责任印制:吕春珉 / 封面设计:东方人华设计部

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2018 年 5 月第 一 版

开本: B5 (720×1000)

2018 年 5 月第一次印刷

印张: 13 1/4 插页: 4

字数: 258 000

定价: 90.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈中科〉)

销售部电话 010-62136230 编辑部电话 010-62135763-2015

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303



前 言

21 世纪是海洋世纪,随着陆地资源的不断耗尽、人口数量的膨胀和陆地环境的污染恶化,世界各国都把海洋领域的发展放在越来越重要的位置。海洋对国家的工业经济发展、主权利益维护和国土安全保障都有着极为重要的战略意义。我国具有漫长的海岸线,海洋资源丰富,同时海上岛屿众多,海洋领土争端不少。党的十八大报告从战略高度对我国海洋事业的发展做出了全面部署,明确指出我国将要建设成世界性的“海洋强国”。这对推动经济可持续健康发展,对维护国家主权、安全、发展利益,对实现全面建成小康社会目标进而实现中华民族伟大复兴,都具有重大而深远的意义。抓住机遇,进一步关心海洋、认识海洋、经略海洋,推动建设符合世界发展潮流和中国特色的“海洋强国”,成为一项紧迫的国家战略任务。

要建设“海洋强国”,海洋装备的自主化、现代化便是实现这一目标的关键所在,而其中,镍铝青铜合金作为一种广泛应用于海洋装备的耐腐蚀合金,对设备的持久、稳定、高效运行和服役,提供了重要保障。镍铝青铜合金由于具有良好的机械和耐腐蚀性能,在船舶螺旋桨叶片和泵体、阀门等部件上有着广泛的应用。1942 年,英国海军首次将按标准牌号生产的镍铝青铜合金作为鱼雷快艇螺旋桨的主要材料;美国在 20 世纪 50 年代使用该合金成功制造出直径长达 6m 的舰船用螺旋桨;日本于 20 世纪 50 年代中期开始研制镍铝青铜螺旋桨并迅速将其进行工业化规模生产,目前成为生产镍铝青铜螺旋桨较多的国家之一;荷兰的利普斯公司也在该时期研制出了被称为“库尼尔”合金的镍铝青铜合金,用于生产直径为 6.5~7m 的大型船舶螺旋桨,且生产量每年都在增长。我国在镍铝青铜合金领域发展起步较晚,20 世纪 70 年代后期才开始研制自己的镍铝青铜螺旋桨材料,但受技术限制,大型船舶螺旋桨尤其是用于海洋平台的全回转推进器螺旋桨仍需大量进口。

近年来,随着我国在海洋事业上的不断发展,国内在镍铝青铜合金领域的研究、生产和工程应用方面都得到了越来越多的关注。为了进一步推动我国海洋用镍铝青铜耐腐蚀合金的长足发展,不断提升我国海洋材料的使用性能与服役寿命,迫切需要为广大科研人员、院校师生及工程应用工作者提供有关镍铝青铜合金的专业书籍,有鉴于此,我们组织撰写了本书。

本书以镍铝青铜合金的显微组织与性能的响应关系为主线,系统深入地总结了上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室吕维洁及其研究团队近几年来在镍铝青铜合金方面的最新研究成果。本着“技术+科学”的指导思想,在镍铝青铜

合金的组织演变、静态腐蚀性能、应力腐蚀、腐蚀疲劳及表面改性新技术等方面进行了系统而详细的介绍。全书共 6 章。第 1 章综述了镍铝青铜合金的国内外研究现状及其相关的基本知识，明确了镍铝青铜合金在使用服役过程中的主要失效方式。第 2 章讨论了合金的组织演变规律，建立了合金不同微观组织与其机械性能的响应关系，其中包括热处理、搅拌摩擦加工及热轧制等加工处理方式。第 3~5 章试图建立组织与合金静态腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳性能间的关系，分析合金在腐蚀环境下的各种失效破坏机制。第 6 章讨论了几种表面改性新技术在镍铝青铜合金上的应用与探索，并对其相应的耐腐蚀性能变化进行了分析研究，为提高合金的耐腐蚀性能提供了新思路。

本书内容得到了国家重点基础研究发展计划（“973”计划）的支持，在此表示衷心感谢！

在撰写本书过程中，参考了众多著作和文献资料，在此向原作者表示衷心感谢！

本书由吕维洁组织撰写，王立强负责统稿、修改和定稿工作。丁阳、吕玉廷、秦真波、赵蓉、罗芹、赵冰洁等为本书有关章节提供了宝贵的材料，并承担了书稿的一部分编排、校对工作，在此也向他们表示衷心感谢。

本书围绕镍铝青铜合金的几个科学问题深入浅出地进行介绍，语言简明扼要，内容涉及广泛。其中有些内容是作者的最新研究成果，而有些内容则涉及仍在研究的工作，对一些问题的理解还不够深入，加之学术水平和知识面有所局限，故书中难免存在不足之处，敬请读者批评指正。

作 者

2017 年 11 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 镍铝青铜合金的发展与应用	1
1.1.2 镍铝青铜合金在工业中面临的问题和挑战	2
1.2 镍铝青铜合金的组织结构与相变规律	3
1.2.1 合金元素对镍铝青铜合金组织的影响	3
1.2.2 其他元素对镍铝青铜合金组织的影响	5
1.2.3 镍铝青铜合金的显微组织	6
1.2.4 镍铝青铜合金的相变规律	7
1.3 腐蚀环境中的镍铝青铜合金	9
1.3.1 镍铝青铜合金的静态腐蚀	9
1.3.2 镍铝青铜合金的选相腐蚀	12
1.3.3 镍铝青铜合金的侵蚀-腐蚀性能	15
1.3.4 镍铝青铜合金的腐蚀疲劳性能	16
1.4 镍铝青铜合金表面改性方法	16
1.4.1 镍铝青铜合金表面覆层	17
1.4.2 镍铝青铜合金表面改性	17
1.4.3 镍铝青铜合金的搅拌摩擦加工	18
参考文献	20
第 2 章 镍铝青铜合金的组织调控与力学性能的响应关系	24
2.1 引言	24
2.2 镍铝青铜合金的热处理	24
2.2.1 热处理工艺的制定	25
2.2.2 热处理后的微观组织	25
2.2.3 热处理后的力学性能	26
2.3 镍铝青铜合金的搅拌摩擦加工	30
2.3.1 搅拌摩擦加工的工艺设计	30
2.3.2 搅拌摩擦加工镍铝青铜合金的宏观缺陷及形成原因	34

2.3.3	搅拌摩擦加工镍铝青铜合金的显微组织不均匀性	36
2.3.4	搅拌摩擦加工镍铝青铜合金的强化机制	39
2.3.5	搅拌摩擦加工后热处理镍铝青铜合金	42
2.4	镍铝青铜合金的热轧制	46
2.4.1	轧制过程中的组织演变规律	47
2.4.2	轧制合金的力学性能和强化机制	52
	参考文献	53
第3章	镍铝青铜合金的腐蚀行为	55
3.1	引言	55
3.2	铸态镍铝青铜合金的选相腐蚀行为	55
3.2.1	腐蚀环境对镍铝青铜合金选相腐蚀行为的影响	58
3.2.2	热处理状态对镍铝青铜合金选相腐蚀行为的影响	58
3.3	镍铝青铜合金腐蚀行为的电化学表征	59
3.3.1	传统电化学在镍铝青铜合金腐蚀表征中的应用	59
3.3.2	微区电化学在镍铝青铜合金腐蚀表征中的应用	61
3.4	热处理态镍铝青铜合金的腐蚀行为	63
3.4.1	热处理态镍铝青铜合金的静态腐蚀行为	63
3.4.2	热处理态镍铝青铜合金的空泡腐蚀行为	69
3.4.3	空蚀过程中静态腐蚀与机械汽蚀间的协同作用	72
3.5	搅拌摩擦加工镍铝青铜合金的腐蚀行为	77
3.5.1	搅拌摩擦加工镍铝青铜合金的盐雾腐蚀性能	77
3.5.2	搅拌摩擦加工镍铝青铜合金腐蚀性能的电化学表征	80
	参考文献	82
第4章	镍铝青铜合金的应力腐蚀行为	85
4.1	引言	85
4.2	镍铝青铜合金的残余应力	85
4.2.1	镍铝青铜合金残余应力测试实验过程	86
4.2.2	结果与讨论	86
4.3	残余应力对镍铝青铜合金腐蚀性能的影响	101
4.3.1	镍铝青铜合金腐蚀性能测试实验过程	101
4.3.2	结果与讨论	102
4.4	镍铝青铜合金的应力腐蚀敏感性	110
4.4.1	镍铝青铜合金应力腐蚀敏感性测试实验过程	110

4.4.2 结果与讨论	111
4.4.3 微观组织与拉伸应变速率对镍铝青铜合金应力腐蚀敏感性的影响	118
4.4.4 镍铝青铜合金应力腐蚀行为的影响机制	121
参考文献	124
第 5 章 镍铝青铜合金的疲劳性能和腐蚀疲劳性能	127
5.1 引言	127
5.2 热处理后镍铝青铜合金的疲劳裂纹扩展	127
5.2.1 疲劳裂纹扩展速率测试实验过程	127
5.2.2 热处理后镍铝青铜合金疲劳裂纹扩展实验结果	130
5.2.3 微观组织形貌对裂纹扩展的影响	136
5.2.4 各相力学性能、合金断裂韧性对裂纹扩展的影响	137
5.3 搅拌摩擦加工镍铝青铜合金的疲劳裂纹扩展	138
5.3.1 搅拌摩擦加工镍铝青铜合金的疲劳裂纹扩展速率测试结果	139
5.3.2 显微组织对搅拌摩擦加工镍铝青铜合金疲劳裂纹扩展速率的影响	142
5.3.3 应力强度因子对搅拌摩擦加工镍铝青铜合金疲劳裂纹扩展速率的影响	144
5.3.4 组织优化后镍铝青铜合金的疲劳性能及机理	148
5.4 镍铝青铜合金的腐蚀疲劳性能	150
5.4.1 腐蚀介质(环境)对镍铝青铜合金腐蚀疲劳性能的影响	151
5.4.2 应力强度因子对镍铝青铜合金腐蚀疲劳性能的影响	153
5.4.3 应力加载频率对镍铝青铜合金腐蚀疲劳性能的影响	154
5.4.4 腐蚀疲劳裂纹中的腐蚀化学反应	156
5.4.5 镍铝青铜合金的腐蚀疲劳裂纹扩展规律	156
参考文献	158
第 6 章 镍铝青铜合金的表面改性及其耐腐蚀性能研究	160
6.1 引言	160
6.2 离子注入镍对镍铝青铜合金耐腐蚀性能的影响	160
6.2.1 离子注入技术构筑表面富镍层	160
6.2.2 注入层结构分析	162
6.2.3 表面富镍对腐蚀行为的影响	163
6.2.4 注入镍前后腐蚀膜层对比分析	168
6.2.5 表面富镍提高镍铝青铜合金耐腐蚀性能的机理	171
6.3 表面合金化对镍铝青铜合金耐腐蚀性能的影响	172
6.3.1 表面改性合金化过程	173

6.3.2	微观结构演变过程	173
6.3.3	耐腐蚀性能	176
6.3.4	表面合金化后的腐蚀机制	182
6.4	机械喷丸对镍铝青铜合金表面耐腐蚀性能的影响	192
6.4.1	镍铝青铜合金喷丸表面显微形貌观察	193
6.4.2	喷丸后镍铝青铜合金表面的残余压应力分布	195
6.4.3	喷丸后镍铝青铜合金的显微硬度	196
6.4.4	镍铝青铜合金喷丸表面静态腐蚀行为	198
6.4.5	镍铝青铜合金喷丸表面空蚀行为	200
	参考文献	201

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

1.1.1 镍铝青铜合金的发展与应用

近几十年来,随着经济全球化的发展,国与国之间的贸易交流不断加深,海洋船舶运输由于其较低的运输成本,逐渐成为货品运输的主要方式之一。据报道,在我国由远洋舰队(如油船、天然气船、散装货船等)运输的进出口贸易商品占比高达 90%。另外,我国具有辽阔的海域,其面积约占陆地面积的一半,大小岛屿 1.1 万余个;同时,我国的大陆海岸线长达 1.8 万 km,海洋资源丰富,随着海洋战略的发展,在水域开发及海防方面也需要各种工作船及军舰。因此,船舶行业在我国具有很好的发展潜力。

螺旋桨是船舶的主要部件之一,它不仅是船舶前进的动力构件,也是定位导向的关键部件。由于螺旋桨长期工作在高腐蚀性的复杂海洋环境下,材料构件容易受到电化学腐蚀及冲刷腐蚀等多种腐蚀而发生破坏^[1,2]。另外,由于螺旋桨特殊的外形构造,根部截面处厚度较大,在螺旋桨旋转工作时,流动的液体在压力降低到临界蒸气压以下时,会导致其内部溶解的气体析出,形成气泡并长大;而在压力增大时,气泡会被压缩,直至爆破^[3]。空泡破灭时会产生冲击波或微射流,对螺旋桨叶片(以下简称桨叶)表面重复打击,从而引起空泡腐蚀。因此,船舶螺旋桨在复杂的海洋环境下会受到多种腐蚀的耦合作用。据报道,在海洋中使用的大型桨叶 90%的破坏是由腐蚀作用引起的。开发制备力学性能良好、耐腐蚀性能优异且价格低廉的螺旋桨材料成为提高海洋装备服役性能的关键因素之一。

在过去的一个多世纪中,高强度黄铜由于其较高的强度、较好的耐腐蚀和耐疲劳性能,一直是制造螺旋桨的主要材料,但是高强度黄铜的相对密度较大,腐蚀疲劳强度偏低,而且容易发生应力腐蚀开裂。此外,黄铜还容易发生脱锌腐蚀,对材料产生较大的破坏。因此,传统的高强度黄铜合金并不能满足现代高服役性能海洋装备的制造要求,开发具有更好力学性能和耐腐蚀性能的螺旋桨材料迫在眉睫。早在 1910 年,人们发现铝青铜具有较好的力学性能和耐腐蚀性能,具有替代黄铜的潜力,但是由于当时的铸造水平有限,在熔炼铝青铜的过程中容易混入空气,使铝氧化生成 Al_2O_3 而形成夹杂物,极大降低了合金的力学性能和耐腐蚀

性能。同时，在铝青铜的铸造过程中，当合金缓慢冷却到 565℃时会发生共析转变，产生离散或网状分布的 γ_2 相。 γ_2 相的铝含量较高，会与基体相形成电偶腐蚀对，从而明显增加铝青铜合金的腐蚀敏感性。此外， γ_2 相是一种硬质脆性相，因此在铝青铜的铸造过程中形成的 γ_2 相对合金的力学性能和耐腐蚀性能都有着不利影响。随着铸造技术的不断发展，材料学工作者在铝青铜中加入了适量的镍、铁、锰等合金元素对其进行成分优化，成功避免了 γ_2 相的形成，这实际上是利用调整成分配比的方法来防止这一共析转变的进行，比较常用的方式有两种^[4]：其一是加入多量的锰元素，推迟 β 相的共析转变，从而在室温下获得稳定的 $\alpha+\beta$ 相组织，抑制共析转变生成 γ_2 相，这就是高锰铝青铜；其二是加入多量的镍元素，使 $\alpha/(\alpha+\beta)$ 相的溶解限向铝侧移动，避免 β 相的存在，从而在 α 相内生成各种细小而弥散的 κ 相，这便是高强度镍铝青铜。镍铝青铜中镍、铁、锰等合金元素的存在使其组织变得异常复杂，典型的铸造镍铝青铜主要由 α 相、 β' 相（残余马氏体 β 相）及 κ_I 相、 κ_{II} 相、 κ_{III} 相和 κ_{IV} 相组成^[5]。

镍铝青铜螺旋桨材料是以铝青铜合金为基础，向其中加入镍、铁、锰等合金元素开发而来的，具有优异的综合性能：①较高的抗拉强度和海水腐蚀疲劳强度；②优异的耐海水腐蚀和耐空泡腐蚀性能；③高强度镍铝青铜制造的螺旋桨，其转动惯量比黄铜材料制造的螺旋桨降低 15%~19%，在船用发动机功率相同的情况下，提高了螺旋桨的承载能力。基于上述几个优点，镍铝青铜合金已经取代高强度黄铜合金、铝青铜合金，成为主要的船用螺旋桨材料^[6]。

1942 年，英国海军首次使用标准牌号大量生产镍铝青铜合金，将其用作鱼雷快艇螺旋桨的主要材料；美国于 20 世纪 50 年代使用镍铝青铜合金制造直径高达 6m 的舰船用螺旋桨，之后将其推广并广泛使用；日本和荷兰均于 20 世纪 50 年代中期开始，相继研制自己牌号的镍铝青铜合金，并将其用来生产直径为 6.5~7m 的大型螺旋桨；而中国在船用螺旋桨合金方面的研究起步较晚，发展比较落后，于 20 世纪 70 年代后期才正式对镍铝青铜合金进行研究开发，并在 80 年代初期将其广泛应用于海洋船舶工业中。中国船级社对镍铝青铜合金铸件的化学成分做出了详细规定，如表 1.1 所示。

表 1.1 中国船级社规定的镍铝青铜合金铸件的化学成分 （单位：%）

元素	Cu	Al	Ni	Fe	Mn	Zn	Sn	Pb
化学成分 (质量分数)	77~82	7.0~11.0	3.0~6.0	2.0~6.0	0.5~4.0	0.1	0.1	0.03

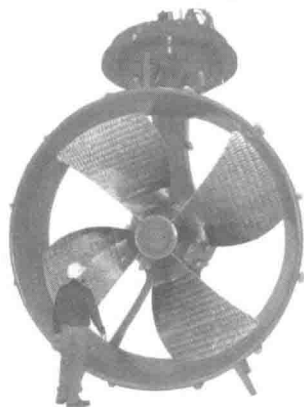
1.1.2 镍铝青铜合金在工业中面临的问题和挑战

目前，镍铝青铜合金是大型船舶及海洋装备全回转推进器螺旋桨的主要材料。

例如,用于海洋石油“981”钻井平台的全回转推进器螺旋桨如图 1.1 所示。这种桨叶结构复杂,尺寸较大(直径大于 4m),高速运转时,单个桨叶承载的推力高达十几吨,并且螺旋桨在严苛的海洋环境服役过程中会受到极端恶劣条件(高温、高盐、大风、巨浪及洋流等)的影响。此外,由于液体内部压力的起伏变化,液体蒸气及溶于液体中的气体形核、生长及溃灭的空化过程会在桨叶表面形成空蚀作用,气泡破灭瞬时冲击速度可达 500m/s,瞬时高压可达 1000MPa,对材料产生极大的破坏^[7,8]。铸态镍铝青铜合金的组织较为复杂,典型微观组织包括 α 相、 β' 相和 κ 相(κ_I 、 κ_{II} 、 κ_{III} 、 κ_{IV})。铸态组织较为粗大,力学性能较低;粗大的 κ_I 相和 κ_{II} 相容易和基体产生相间残余应力,在熔铸冷却和变形加工后容易诱发残余应力的生成,从而容易在服役过程中发生合金的应力腐蚀开裂;片层的共析组织由于电位电势的不同,容易诱发合金选相腐蚀,一般而言,镍铝青铜合金的选相腐蚀起始于 $\alpha + \kappa_{III}$ 共析组织结构中的 α 相。作为桨叶的主要结构材料,镍铝青铜合金在海洋腐蚀环境和交变应力载荷,以及洋流冲击的综合作用下,常常发生合金的腐蚀疲劳破坏。另外,绝大多数的镍铝青铜螺旋桨是非真空铸造,在铸造的过程中容易混入杂质,从而形成空洞缺陷,对合金的力学性能和耐腐蚀性能产生不利影响。



(a) 钻井平台



(b) 镍铝青铜螺旋桨示意图

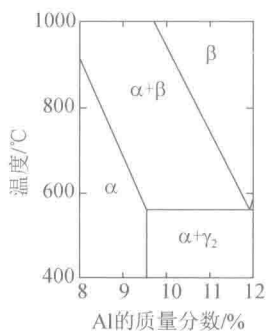
图 1.1 镍铝青铜合金在海洋石油“981”钻井平台的应用

1.2 镍铝青铜合金的组织结构与相变规律

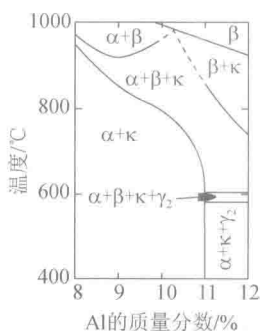
1.2.1 合金元素对镍铝青铜合金组织的影响

铝在铜中的溶解度理论上可达 8.5% (300℃)。铝含量越高,高温时氧化越

严重,产生的氧化铝或分散或集中存在于铜液中,很难上浮,浇铸时会带入铸件造成疏松,使铸件的致密性下降。图 1.2 为 Cu-Al 系相图,由 Cu-Al 二元相图 [图 1.2 (a)] 可见,在铸造铝青铜的过程中,当缓慢冷却降至低温 565℃ 时, Cu-Al 二元合金会发生共析转变,产生 γ_2 相,会明显增加铝青铜合金的腐蚀敏感性和脆性,因而对合金的力学性能和耐腐蚀性能产生不利影响。另外, γ_2 相的分布状态也会对合金的耐腐蚀性能产生较大影响。其中,当该 γ_2 相分布为连续的网状结构时,会明显削弱合金的耐腐蚀性能;而当 γ_2 相不连续分布时,合金的腐蚀只发生在 γ_2 相的表面,不会深入合金的内部。因此,铝青铜合金生成的 γ_2 相不利于合金的力学性能和耐腐蚀性能。由 5% Ni 和 5% Fe 时 Cu-Al-Ni-Fe 系相图截面图 [图 1.2 (b)] 可知,铁和镍的加入可以抑制 γ_2 相的形成,形成 $\alpha + \kappa$ 相,从而改善铝青铜合金的力学性能和耐腐蚀性能。



(a) Cu-Al 二元相图



(b) 5% Ni 和 5% Fe 时 Cu-Al-Ni-Fe 系相图截面图

图 1.2 Cu-Al 系相图 (一) [9]

铁元素的加入对 S 曲线的影响如图 1.3 所示,几乎没有改变 525℃ 附近的共析转变速率,仅对低温转变开始的时间有所推迟。加入铁元素使 α 相区稍微扩大,如图 1.3 (a) 所示,而当铁含量超过固溶限时,则析出 κ 相 (Fe-Al 相)。铁含量超过包晶点 (约 3.5%) 时呈枝状初晶,使 β 相细化;但铁含量超过 5% 时 κ 相增多,使合金耐蚀性恶化。在镍铝青铜中,铁元素和镍元素的加入一起避免了 γ_2 相的生成。另外,铁可以细化合金的晶粒,而且高镍时铁的加入并不会使延伸率过于下降,富铁的 κ 相一般呈枝状初晶,对力学性能影响也不大。因此,镍铝青铜合金中通常要加入与镍等量的铁,一般是 4%~5%。

加入镍元素会使铝固溶限先减少后增加,因此,使 α 相区扩大。镍元素和铁元素的加入量各在 4% 以上时才能避免 γ_2 相的析出,但此时合金会析出 κ 相 (Ni-Al 相)。另外,相的形态随着镍和铁含量的比例不同也不一致。当加入的合金元素是高镍低铁时, κ 相 (Ni-Al 相) 聚集,呈层状析出,力学性能下降;而当合金元素是低镍高铁时, κ 相 (Fe-Al 相) 为初次晶,呈枝状析出,耐腐蚀性能不佳。

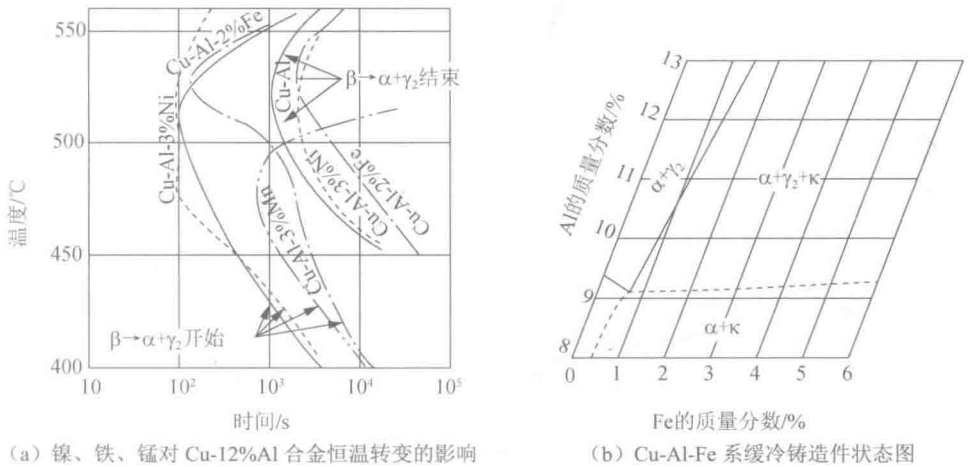


图 1.3 Cu-Al 系相图 (二)

锰是熔炼过程中添加的一种脱氧剂，可提高熔体的流动性。加入锰元素使铝青铜的共析转变显著减慢。锰元素降低了铝在 α 相中的溶解度，但锰元素可以大量溶入 α 相基体中，作为固溶强化元素增加合金的力学性能。另外，加入过量的锰有使镍铝青铜合金的组织产生粗化的倾向，因此一般仅加入少量的锰 ($<3.5\%$)。

1.2.2 其他元素对镍铝青铜合金组织的影响

为进一步提高镍铝青铜合金的服役性能和使用寿命，科研工作者和工程人员在镍铝青铜合金中添加锆、铈、钕等元素，对其进行微合金化，以期获得更高性能的镍铝青铜合金材料。由 Cu-Zr 二元相图^[10]可以发现，965℃时锆元素在铜中的固溶度为 0.15%，并且随着温度下降其固溶度急剧降低，500℃时锆元素在铜中的固溶度只为 0.01%。因此，锆具有强化作用，其强化相为 Cu_5Zr 或 Cu_3Zr 。此外，锆还可与铝在合金凝固过程中形成 Al_3Zr (熔点 1580℃) 等高熔点物相，对合金的后续凝固起到非均质形核作用，细化合金组织，同时还可以改善合金的“缓冷脆性”。铈是一种活性元素，向镍铝青铜合金中加入微量铈元素可以有效净化熔体，去除杂质，改善铸造镍铝青铜合金的质量。许晓静等^[11, 12]成功制备了含有 0.045% 锆、0.057% 钕和 0.029% 铈的镍铝青铜合金。图 1.4 为微合金化前后镍铝青铜合金的微观组织形貌，比较两者可以看出，微合金化后的镍铝青铜合金组织中 β' 相、 κ_1 相和 κ_{II} 相没有明显变化； α 相显著细化，晶粒大小只有原来的几分之一；同时层片状的 κ_{III} 相长度大大缩短，但数目却增加许多；此外， α 相内 κ_{IV} 相也明显变少，这些都说明微合金化元素起到了细化组织的作用。通过进一步研究发现，微合金化后镍铝青铜合金的耐浸泡腐蚀性能、耐电化学腐蚀性能及耐磨性方面都有了显著提升^[12]。

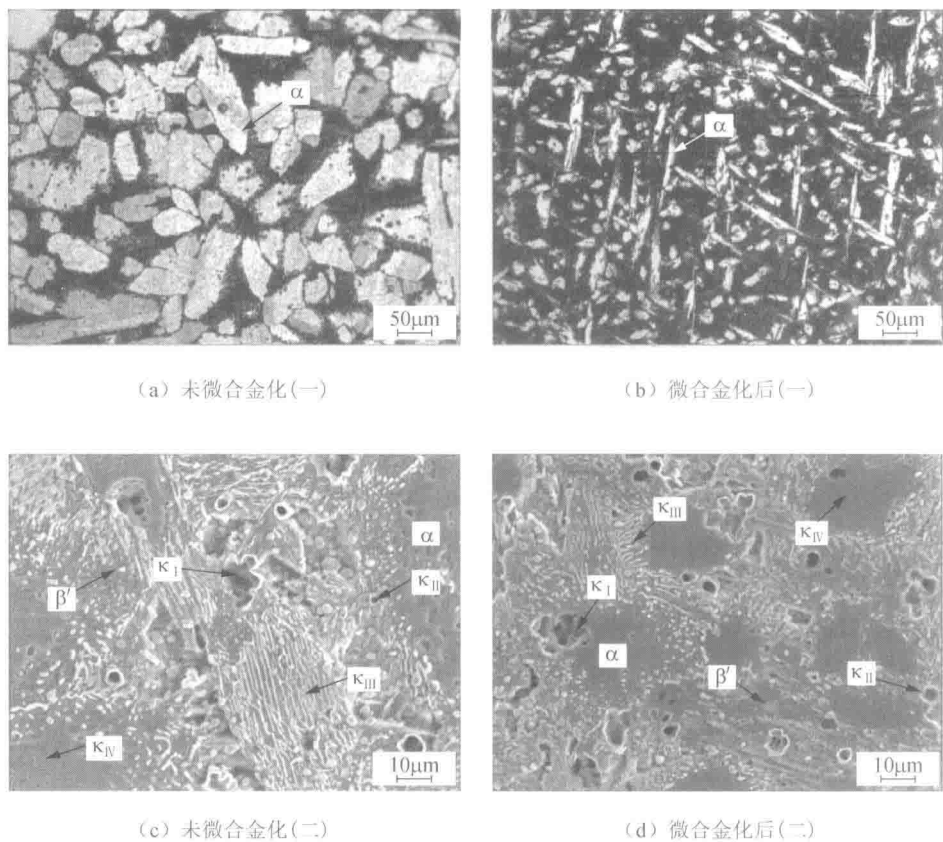


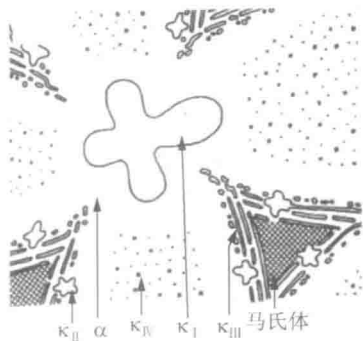
图 1.4 微合金化前后镍铝青铜合金的微观组织形貌

1.2.3 镍铝青铜合金的显微组织

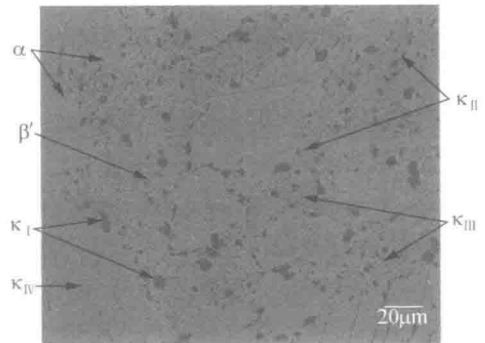
在平衡冷却条件下，镍铝青铜合金的典型微观组织包括 α 相、 β' 相和 κ 相 (κ_I 、 κ_{II} 、 κ_{III} 、 κ_{IV})，如图 1.5 所示。图 1.5 (a) 中白色的基体为面心立方结构的 α 相，它是合金元素在铜中形成的固溶体，其晶格参数为 $(3.64\pm0.04)\text{\AA}$ 。

镍铝青铜合金中位于 α 相中间呈较大花形的为 κ_I 相，它一般在铁的含量高于 4.5% 时才会形成，直径为 $20\sim50\mu\text{m}$ ，该相具有较高的铁含量，而铝含量少于 25%。在其中心部分还包含富铜的析出物，该相不具有单晶结构，可能包含无序富铁的 bcc 结构固溶体、以 Fe_3Al 为基的 DO_3 结构和以 FeAl 为基的 B2 结构^[13]。 κ 相具有较高的铁含量，在电化学腐蚀中容易作为阳极而被腐蚀破坏，对合金的耐腐蚀性能产生不利影响，因此，镍铝青铜合金中铁的含量一般低于 4.5%。 κ_{II} 相一般呈球状或者花形，它一般在层状共析产物的周围，直径为 $5\sim10\mu\text{m}$ ，晶体结构为以 Fe_3Al 为基的 DO_3 结构，其中镍、铜和锰取代铁，硅取代铝，晶格参数为 $(5.71\pm0.06)\text{\AA}$ 。 β 相发生共析反应会生成球状或者层片状的 κ_{III} 相，它一般位于 α 相

与 β' 相界面,它是基于NiAl的B2结构,晶格参数为 $(2.88\pm 0.03)\text{\AA}$,其中铁和锰可以取代铝。在 α 基体上分布的是细小的 κ_{IV} 相,其晶粒直径小于 $2\mu\text{m}$, κ_{IV} 相和 κ_{II} 相具有相似的晶体结构,都具有以 Fe_3Al 为基的 DO_3 结构,晶格参数为 $(5.77\pm 0.06)\text{\AA}$ 。 κ_{I} 、 κ_{II} 和 κ_{III} 相与基体具有Kurdjumov-Sachs位向关系;而 κ_{IV} 相与基体的位向关系较为复杂,在Nishiyama-Wasserman和Kurdjumov-Sachs位向关系之间^[9, 13]。



(a) 镍铝青铜合金的典型微观组织示意图^[13]



(b) 镍铝青铜合金电子背散射照片^[14]

图 1.5 镍铝青铜合金的显微组织

如图 1.5 (b) 所示,黑色的为 β' 相,它是液态的 β 相经过非平衡快速冷却而形成的,其结构与高温的 β 相有着明显的差异,因此被称为残余马氏体 β 相或 β' 相。它具有 $3R$ 或 $2H$ 结构,其中还包括高密度具有B2结构的析出物,该析出物的大小取决于合金的冷却速率,晶格参数为 $(2.85\pm 0.03)\text{\AA}$ 。

1.2.4 镍铝青铜合金的相变规律

镍铝青铜合金由于具有较多的合金元素,在热处理过程中其显微组织转变较为复杂。一般来说,镍铝青铜合金从 1070°C 缓慢冷却($\sim 10^{-3}^\circ\text{C/s}$)至室温的相变过程如图 1.6 所示,合金在加热至 1030°C 以上时完全转变为具有体心立方结构的 β 相,当温度逐步降低至 1030°C 时, β 相发生同素异构转变, α 相开始从 β 相中析出,形成初生 α 相,即 $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 反应。随着温度的进一步降低,当低于 930°C 左右时,富铝的球状中间化合物 κ_{I} 或 κ_{II} 开始从 β 相中析出。当合金中铁元素配比含量大于 4.5% 时,组织中会析出 κ_{I} 相;当铁元素配比含量小于 4.5% 时,则析出 κ_{II} 相,即 $\beta \rightarrow \alpha + \kappa_{\text{I}}/\kappa_{\text{II}}$ 。当温度在 860°C 以下时,由于铁元素在基体中溶解度的变化,铁的含量处于过饱和状态,富铁的细小颗粒状 κ_{IV} 相逐渐从基体中析出,弥散分布在 α 相中,即 $\beta \rightarrow \alpha + \kappa_{\text{IV}}$ 。继续降低温度到 800°C 时,剩余的 β 相发生共析反应,形成层片状的 $\alpha/\kappa_{\text{III}}$ 共析组织,即 $\beta \rightarrow \alpha + \kappa_{\text{III}}$ 。因此,在缓慢平衡冷却情况下,镍铝青铜合金的显微组织主要由 α 相、 κ 相(κ_{I} 、 κ_{II} 、 κ_{III} 、 κ_{IV})组成。

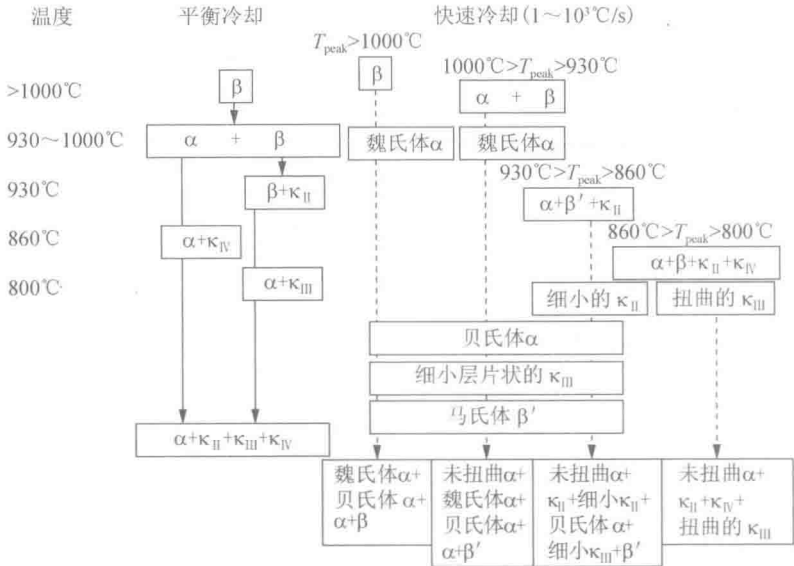


图 1.6 镍铝青铜合金热处理的转变产物^[15]

在较快的冷却速率下 ($1 \sim 10^3^{\circ}\text{C/s}$)，镍铝青铜合金的显微组织变化较大，其中最主要的特征是因为过高的冷却速率， β 相无法完全发生共析转变形成 α/κ_{III} 共析组织，所以在室温组织中会存在一定量的 β' 相。镍铝青铜合金从不同温度进行非平衡快速冷却时，在室温下会形成不同的微观组织，从较高的温度 ($930 \sim 1000^{\circ}\text{C}$) 冷却时，合金会形成魏氏体 α 相、贝氏体 α 相和较多的 β' 相。在 930°C 以下快速冷却不会形成魏氏体 α 相，在 $860 \sim 930^{\circ}\text{C}$ 快速冷却则可以形成细小的 κ_{II} 相、贝氏体 α 相和 β' 相，而在 $800 \sim 860^{\circ}\text{C}$ 快速冷却会形成细小的 κ_{II} 、 κ_{III} 和 κ_{IV} 相。

Anantapong 等^[15]研究了在热加工过程中镍铝青铜合金显微组织的演变规律，他们认为加热温度对镍铝青铜合金显微组织的影响较大，在 $750 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 热处理后，合金的显微组织主要由 α 相、 κ_{II} 相、 κ_{III} 相和 κ_{IV} 相组成；在 $870 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 热处理后，合金的显微组织由 α 相、细小的 κ_{II} 相和 β' 相组成；在 $950 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 热处理后，合金的显微组织由魏氏体 α 和 β' 相组成。从较高的温度冷却可以形成较多的 β' 相，使合金的硬度明显增加；变形之后冷却速率越高，越可以明显增加 β' 相和细小魏氏体 α 相的含量，这样有助于提高合金的硬度。变形和未变形的合金可以从合金的组织上明显地区分出来，在热压缩的过程中，只有当温度较高时，合金才能发生动态再结晶，且这种动态再结晶形成的细晶强化对显微硬度的贡献不如冷却速率的效果明显。

Mcdonald 等^[16]在 400°C 和 600°C 时对镍铝青铜合金进行等径弯角挤压 (equal channel angular pressing, ECAP) 实验，研究了大塑性变形 ECAP 对镍铝青铜合金层状组织的影响。他们认为，ECAP 改变了共析组织的层厚、位向和形貌，大塑