

铅黄铜中 α 和 β 相的背散射电子图像观察及其电子探针分析

EPMA-008

摘要：铅黄铜具有一系列优良特性使之在现在工业中应用极为广泛。铅黄铜中铅固溶量极小，主要以游离形式存在。基体的 α 和 β 相在不同的温度下具有各自不同的性能特点，在不同的行业及产品上两种相的控制比例也会有所不同。这两种相是由不同含量的铜和锌形成的有限固溶体，平均原子序数差异极小。通过使用岛津电子探针 EPMA 测试铅黄铜，展示了岛津 EPMA 配备的背散射电子检测器具有高分辨率特点。

关键词：铅黄铜 $\alpha\beta$ 相 背散射电子 微区分析 电子探针

黄铜是由铜和锌两种元素构成的合金。室温下的黄铜组织状态可能有三种：当锌含量小于 35wt% 时，组织是单相的 α 固溶体，即为 α 黄铜，其塑性很好，能够进行热加工和冷加工，但是在进行一系列热加工时很容易存在的问题是产生中温脆性。锌含量为 36%~46% 时，合金组织中不但存在塑性很好的 α 相，而且存在 β 相，被称为两相黄铜或 $(\alpha+\beta)$ 黄铜，其中 β 相在高温下具有极好的塑性，其含量越多对加工变形越有利，但 β 相极易长大，粗大的晶粒使锻造性能大为降低。锌量为 46%~50% 时，在室温条件下组织是单相的 β 相，即为 β 黄铜。

黄铜分为普通黄铜和特殊黄铜两种。特殊黄铜是向普通黄铜中添加一些元素达到改善合金的耐腐蚀性能或机械加工性能的目的，如铝黄铜，铅黄铜等。

铅黄铜是现代工业生产中的一种极为重要的、应用较多的复杂黄铜，其具有优良的铸造性能、切削加工性能、耐磨性能和焊接性能，且对一般腐蚀有良好的稳定性，能承受冷热加工，具有良好的导电、导热性和高强度等特点，广泛应用于机械、电子、五金、建筑、通讯、卫浴洁具等行业。

铅黄铜中铅固溶量极小，主要以游离形式存在，以改善黄铜的切削性能。可以认为其基本相 α 和 β 随温度的变化情况与含铜量相同的铜锌二元合金相似。

由于两相黄铜中铜和锌形成的有限固溶体 α 和 β 的平均原子序数相差极小，所以常用来考察背散射电子 (BSE) 检测器的性能。而铅黄铜中由于游离态的铅原子序数相对于铜和锌来说极高，所以衬度调节难度更高，对背散射电子检测器的挑战更大。

实验部分

1.1 仪器

岛津电子探针 EPMA-1720



1.2 仪器配置

X 射线检出角：52.5°

罗兰圆尺寸：统一 4 英寸

晶体类型：约翰逊型全聚焦晶体

通道数：5 通道共 10 种晶体

1.3 分析条件

测试参数

加速电压 (AccV): 20 kV

束流 (Beam Current): 面分析 50nA,
定量测试 20 nA

测试时间 (Sampling time): 面分析 15 ms/point,
定量测试 10 s

强度单位 (Unit): Counts

1.4 样品处理

常规金相制样的方式: 镶嵌、磨制和抛光。

■ 结果与讨论

选择抛光后的铅黄铜试样 1#, 使用 BSE 检测器直接观察, 得到的结果见图 1, 可以看到明显的三种不同衬度构成, 说明由三种相的存在。对此区域进行主要元素 Cu 和 Zn 的分布特征面分析, 结果见图 2.b 和图 2.c。

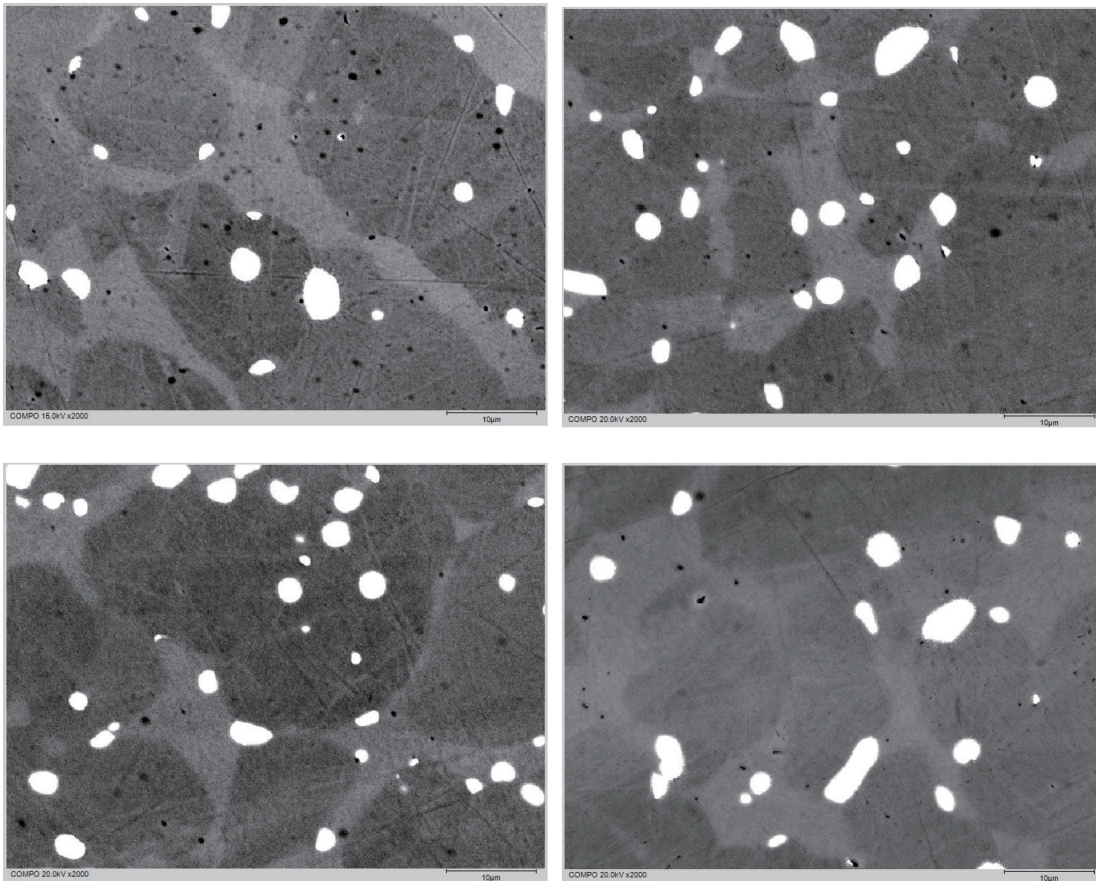
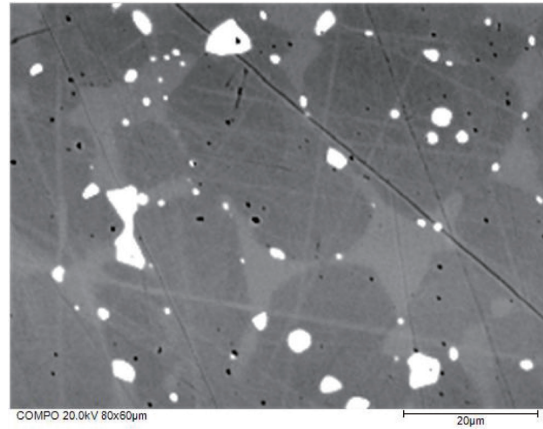
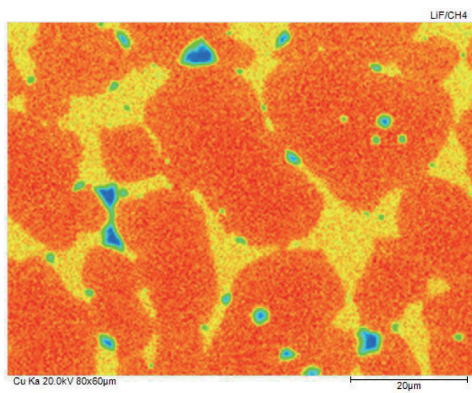


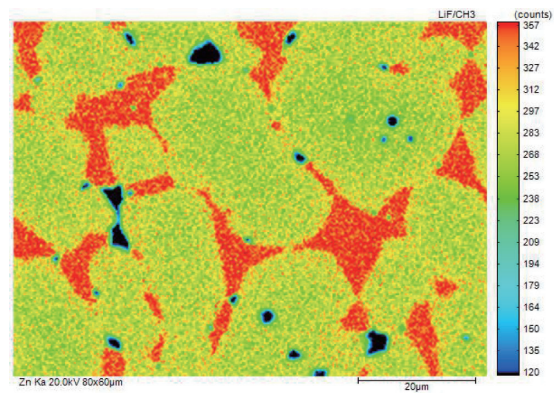
图1 铅黄铜试样1#上不同位置的背散射电子(BSE)图像观察



(a)



(b)



(c)

图2 铅黄铜试样1#中BSE特征图像及元素Cu和Zn的面分析
 a.面分析同时采集的BSE图像；b.元素Cu的分布特征；c.元素Zn的分布特征

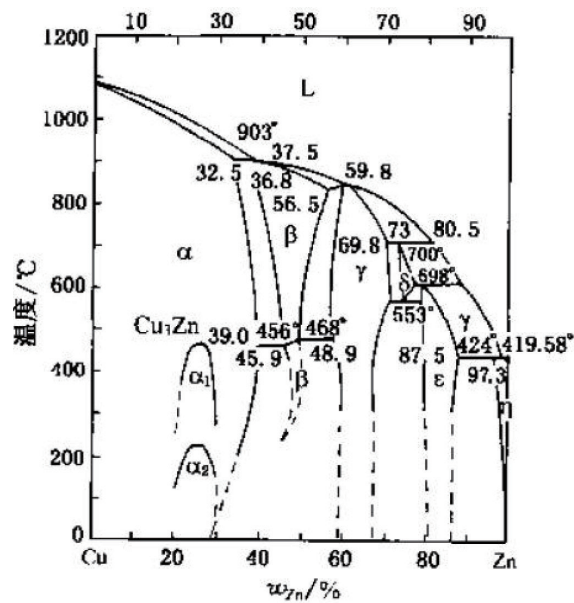


图3 Cu-Zn二元合金相图

铅黄铜中铅固溶量极小(小于0.1%),主要以游离形式存在,可以认为其基本相 α 和 β 随温度的变化情况与含铜量相同的Cu-Zn二元合金相似。对于双相黄铜,根据Cu-Zn二元合金相图(见图3),黄铜在冷却凝固过程中,随着温度的降低首先发生匀晶转变,成为单相的 β 组织;继续降低温度会进入 $\alpha+\beta$ 两相区;当温度继续降低,进入 α 单相区,及 β 相完全转化为 α 相,在降至456°C以后Zn在 α 相中的溶解度随着温度降低而降低,所以随着温度的降低会发生固相转变,即多出的Zn会从 α 相中析出,在晶界处生成 β 相。

测试结果中,试样1#的BSE图像下,白亮颗粒为游离的铅分布,灰色基体组织为 α 相,而分布于晶界的为 β 相。对应元素分布图中,图1.c中基体红色为 α 相构成,图1.d中含Zn量较高的分布在晶界处的为 β 相。

分别对试样1#中 α 和 β 相进行定量分析,结果见表1。计算得出,此区域铅黄铜中 α 原子序数: $Z\alpha=29.35$, β 相原子序数: $Z\beta=29.39$,原子序数相差 $\Delta Z=0.04$ 。由于当前岛津EPMA采用四分体背散射电子检测器,并安装在自主研发的高效信号收集位置上,具有卓越的反应速度和灵敏度,对此 α 和 β 相即使在快速扫描模式下也能获得清晰的图像。

为了验证岛津EPMA背散射电子图像的分辨率的重现性,取另一个铅黄铜试样2#进行定量测试,其 α 和 β 相的定量测试结果分别见表2和表3。计算得到其平均原子序数分别为 $Z\alpha=29.36$ 、 $Z\beta=29.44$,平均原子序数相差 $\Delta Z=0.08$ 。优于GB/T 15074国家标准中的一级性能指标(标准规定平均原子序数相差的仪器性能要求等级:一级不大于1,二级不大于2,三级不大于3)。

表1 铅黄铜中两种相的定量测试结果

Data	Cu Ka	Zn Ka	Total	Cu Ka	Zn Ka
	Mass%			Mol%	
α	64.477	36.431	100.908	64.551	35.449
β	60.508	39.989	100.497	60.888	39.112

表2 铅黄铜试样2#的 α 相定量测试结果

Data	Cu Ka	Zn Ka	Total	Cu Ka	Zn Ka
	Mass%			Mol%	
α -1	63.329	36.948	100.276	63.814	36.186
α -2	63.634	36.387	100.021	64.276	35.724
α -3	63.764	36.555	100.318	64.218	35.782
Average	63.575	36.63	100.205	64.103	35.897
Max	63.764	36.948	100.318	64.276	36.186
Min	63.329	36.387	100.021	63.814	35.724
SD	0.223	0.288	0.131	0.252	0.252
RSD	0.351	0.785	0.131	0.393	0.702

表3 铅黄铜试样2#的 β 相定量测试结果

Data	Cu Ka	Zn Ka	Total	Cu Ka	Zn Ka
	Mass%			Mol%	
β -1	55.159	44.851	100.01	55.856	44.144
β -2	55.513	44.842	100.355	56.018	43.982
β -3	55.597	44.987	100.583	55.976	44.024
Average	55.423	44.893	100.316	55.950	44.050
Max	55.597	44.987	100.583	56.018	44.144
Min	55.159	44.842	100.01	55.856	43.982
SD	0.232	0.081	0.236	0.084	0.084
RSD	0.419	0.18	0.235	0.15	0.191

■ 结论

当前岛津电子探针 EPMA(包括 EPMA-1720 系列和 EPMA-8050G)采用高位四分体高灵敏度半导体背散射电子检测器,具有极优秀的背散射电子检测灵敏度和分辨率,即使对于原子序数相差极小的两种相——第一个试样中 α 和 β 相两者相差仅 0.04——都能够正确分辨,且在快速成像模式下也能清晰反映。在新材料开发的测试验证过程中,这种性能是非常重要的,您可能因此不会因为其他电子探针或扫描电镜由于背散射电子检测器能力不足而错失偏析分布或其他析出相的进一步解析。