

M. V. Biezma, O. Gómez de la Rasilla, R. Haubner, P. Linhardt

Etching of Manganese Aluminum Bronze by Ultrasound in Seawater

Ultraschallätzen von Manganaluminiumbronze in Meerwasser

Received: January 19, 2022

Accepted: March 21, 2022

Eingegangen: 19. Januar 2022

Angenommen: 21. März 2022

Übersetzung: E. Engert

Abstract

Manganese Aluminum Bronze (MAB), UNS designation C95700, is an alloy widely used for large marine propellers and other components in hydropower units. MAB has a complex microstructure due to precipitation of intermetallic phases as consequence of the cast process or thermal treatments. When investigating the marine corrosion behavior of MAB alloys, it was found that a metallographic etching attack occurred under the effect of ultrasound, similar to that observed with chemical reagents used for high-alloy bronzes. The main aim of this work is to compare the effects of etching on polished metallographic samples by ultrasound in seawater with that obtained with conventional chemical agents. It can be concluded that the effect of ultrasound is

Kurzfassung

Manganaluminiumbronze (MAB), UNS-Bezeichnung C95700, ist eine häufig für große Schiffsschrauben und andere Komponenten in Wasserkraftanlagen verwendete Legierung. Aufgrund der Ausscheidung von intermetallischen Phasen, die auf den Gießprozess bzw. Wärmebehandlungen zurückzuführen sind, weist MAB ein komplexes Gefüge auf. Im Rahmen von Untersuchungen des Korrosionsverhaltens von MAB-Legierungen in Meerwasser wurde festgestellt, dass unter Einwirkung von Ultraschall ein ähnlicher metallographischer Ätzangriff erfolgte wie bei für hochlegierte Bronzen verwendeten chemischen Reagenzien. Hauptanliegen dieses Beitrags ist ein Vergleich der Ätzwirkungen von Ultraschall in Meerwasser bei polierten metallographischen Proben mit der durch herkömmliche chemische Stoffe erzielten

Authors:

M. V. Biezma, O. Gómez de la Rasilla Universidad de Cantabria, Dpto. de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales, Spain

R. Haubner, P. Linhardt TU Wien, Institute for Chemical Technologies and Analytics, Austria; E-Mail: Paul.Linhardt@tuwien.ac.at

able to reveal, with great precision, the microstructure of MAB alloys, without the use of aggressive chemical agents, while the time under the influence of ultrasonic energy allows for fine-tuning the etching effect.

Keywords: *Manganese Aluminum Bronze; MAB; microstructure; metallography; ultrasound; etching.*

1 Introduction

Bronzes have excellent properties with regard to their corrosion resistance. These alloys are often used in critical applications where corrosion, cavitation, and erosion can occur, e. g., in shipbuilding and in hydropower plants. For such applications, the use of high-alloy bronzes such as nickel-aluminum-bronze (NAB) or manganese-aluminum-bronze (MAB) is appropriate and widespread [1, 2]. Both alloys are characterized by a complex multiphase microstructure [3] and there are numerous studies on NAB [4–6], but less on MAB [7, 8]. Despite the differences in the chemical composition of the two bronzes, they have similar microstructures made up mainly of well-differentiated phases: α , β , and κ . However, these phases are significantly different in terms of size, geometry, distribution, and chemical composition [1, 9].

The Cu-rich α -phase has a fcc structure and is easy to distinguish from the Al-rich β -phase with a bcc structure by its size and sharp shapes. The κ -phases are a group of intermetallic precipitates, which contain higher amounts of Fe, Al, Ni, and Mn. There is a defined classification of four types of κ -phases [4, 10].

The metallographic preparation consists of grinding and polishing stages, followed by

Wirkung. Es kann festgehalten werden, dass das Gefüge von MAB-Legierungen durch die Einwirkung von Ultraschall und ohne Einsatz aggressiver chemischer Stoffe mit großer Präzision sichtbar gemacht werden kann. Dabei kann die Ätzwirkung über die Dauer der Einwirkung der Ultraschallenergie fein abgestimmt werden.

Schlagwörter: *Manganaluminiumbronze, MAB, Gefüge, Metallographie, Ultraschall, Ätzen*

1 Einleitung

Bronzen bieten eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Diese Legierungen kommen häufig in kritischen Anwendungen zum Einsatz, bei denen Korrosion, Kavitation und Erosion auftreten können, so z. B. im Schiffsbau und in Wasserkraftwerken. Für solche Anwendungen geeignet und weit verbreitet sind hochlegierte Bronzen, wie Nickelaluminiumbronze (NAB) oder Manganaluminiumbronze (MAB) [1, 2]. Beide Legierungen weisen ein komplexes mehrphasiges Gefüge auf [3]. Zu NAB finden sich zahlreiche Untersuchungen [4–6], eher weniger zu MAB [7, 8]. Trotz der Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der beiden Bronzen haben beide ein sich ähnelndes Gefüge, das sich im Wesentlichen aus den stark unterschiedlichen Phasen α , β , und κ zusammensetzt. Diese Phasen unterscheiden sich erheblich in Bezug auf ihre Größe, Geometrie, Verteilung und chemische Zusammensetzung [1, 9].

Die Cu-reiche α -Phase hat eine kfz-Struktur und ist aufgrund ihrer Größe und scharfkantiger Formen leicht von der Al-reichen β -Phase mit krz-Struktur zu unterscheiden. Die κ -Phasen sind eine Gruppe intermetallischer Ausscheidungen, die größere Mengen an Fe, Al, Ni und Mn enthalten. Eine definierte Klassifizierung umfasst vier Arten von κ -Phase [4, 10].

Die metallographische Präparation umfasst üblicherweise Schleif- und Polierschritte ge-

subsequent chemical etching to make the microstructure visible. In order to obtain good results, the correct choice of the etching agent and the etching time are important [11]. Table 1 compiles the most commonly used etchants for MAB and the etching conditions. Some authors describe the advantage of ethanol-based etching agents as the etching effect is less than that of water-based agents [1, 12]. There also exist special methods of preparation for transmission electron microscopy, such as electrochemical etch-

folgt von einer chemischen Ätzung um das Gefüge sichtbar zu machen. Damit gute Ergebnisse erzielt werden können, ist es wichtig, das richtige Ätzmittel und die richtige Ätzzeit zu wählen [11]. Tabelle 1 fasst die am häufigsten für MAB verwendeten Ätzmittel und Ätzbedingungen zusammen. Einige Autoren beschreiben den Vorzug einer im Vergleich zu Ätzmitteln auf Wasserbasis schwächer ausfallenden Ätzwirkung von Mitteln auf Ethanolbasis [1, 12]. Des Weiteren gibt es speziell auf die Transmissionselektronenmikroskopie abge-

Chemical agent / Chemischer Stoff		Composition / Zusammensetzung	Base / Basis	Exposure Time / Ätzzeit	Reference / Quelle
FeCl ₃	Ethanol	15 ml HCl, 5 g FeCl ₃	100 ml ethanol / 100 ml Ethanol	–	[12]
		2 ml HCl, 5 g FeCl ₃	95 ml ethanol / 95 ml Ethanol	–	[16]
		30 ml HCl, 10 g FeCl ₃	120 ml ethanol / 120 ml Ethanol	3-5 seconds / 3-5 Sekunden	[17]
	H ₂ O	10 ml HCl, 1 g FeCl ₃	20 ml distilled H ₂ O / 20 ml destilliertes H ₂ O	–	[15]
		30 ml HCl, 10 g FeCl ₃	120 ml distilled H ₂ O / 120 ml destilliertes H ₂ O	3-5 seconds / 3-5 Sekunden	[17]
		15 ml HCl, 5 g FeCl ₃	80 ml H ₂ O	–	[18]
		10-15 % HCl, 5 % FeCl ₃	Distilled H ₂ O / Destilliertes H ₂ O	10 seconds / 10 Sekunden	[6]
	HNO ₃	50 ml HNO ₃	50 ml distilled H ₂ O / 50 ml destilliertes H ₂ O	–	[19]
NH ₄ Cl	25 ml NH ₄ Cl	25 ml distilled H ₂ O / 25 ml destilliertes H ₂ O 25 ml H ₂ O ₂	13 seconds / 13 Sekunden	[6] [11] [17]	
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	10 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	100 ml distilled H ₂ O / 100 ml destilliertes H ₂ O	Few seconds / einige Sekunden	[17]	
NH ₄ OH	25 ml NH ₄ OH	25 ml distilled H ₂ O / 25 ml destilliertes H ₂ O 5-25 ml H ₂ O ₂	–	[17]	

Tab. 1: Chemical agents for metallographic etching of MAB.

Tab. 1: Chemische Stoffe für das metallographische Ätzen von MAB.

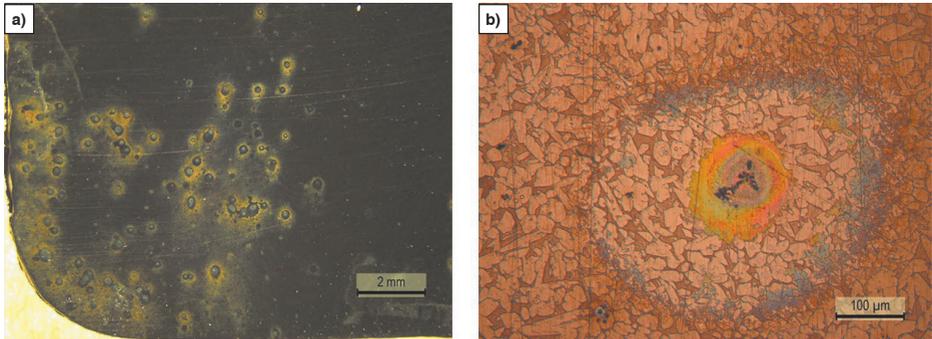


Fig. 1 a and b: Cavitation damage at a MAB surface after cavitation impact from ultrasound, in natural sea water; a) Stereo microscope, b) Optical microscope.

Bild 1a und b: Kavitationsschäden auf einer MAB-Oberfläche nach Kavitationsschlägen durch Ultraschall in natürlichem Meerwasser; a) Stereomikroskop, b) Lichtmikroskop.

ing using 25 % HNO_3 in methanol cooled to $-40 \pm 1^\circ\text{C}$ while applying 10–12 V [10], or with 10 vol.% H_3PO_4 solution at 6 V for 3–4 s [13].

For the use of MAB bronzes in applications where cavitation occurs, it is important to understand the attack of the aqueous medium on the different phases of the structure. These phenomena have hardly been investigated so far, one study [14] deals with the influence of cavitation on MAB bronzes in the as-cast state. Figure 1 shows two MAB surfaces that were exposed to strong cavitation in our laboratory by applying ultrasound (US) for only 15 minutes and which already show clear indications of attack and impacts on the surfaces.

In the present study, MAB specimen surfaces were investigated in different aqueous media under the influence of US for controlled times. However, in order to investigate the ultrasonic effect on the etching of the structure, the conditions that lead to

stimmte Präparationsverfahren, beispielsweise elektrochemisches Ätzen mit 25 % HNO_3 in auf $-40 \pm 1^\circ\text{C}$ abgekühltem Methanol bei einer angelegten Spannung von 10–12 V [10] oder mit einer Lösung mit 10 % Vol. H_3PO_4 bei 6 V für 3 bis 4 Sekunden [13].

Sollen MAB-Bronzen für Anwendungen zum Einsatz kommen, in denen Kavitation auftritt, ist es wichtig, den Angriff des wässrigen Mediums auf die verschiedenen Phasen des Gefüges zu verstehen. Diese Phänomene wurden bisher kaum untersucht. Eine Untersuchung [14] beschäftigt sich mit dem Einfluss von Kavitation auf MAB-Bronzen im Gusszustand. Bild 1 zeigt zwei MAB-Oberflächen, die in unserem Labor durch Anwendung von Ultraschall (US) über eine Dauer von lediglich 15 Minuten einer starken Kavitation ausgesetzt wurden und bereits klare Anzeichen eines Angriffs und von Einschlägen auf die Oberflächen aufweisen.

In vorliegender Untersuchung wurden Oberflächen von MAB-Proben in unterschiedlichen wässrigen Medien unter der Einwirkung von US zeitlich kontrolliert untersucht. Im Rahmen der Untersuchung der US-Wirkung auf die Ätzung des Gefüges wurden allerdings Bedin-

cavitation impacts were avoided by keeping the US power sufficiently low.

gungen vermieden, die zu Kavitationsschlägen führen, indem die US-Leistung ausreichend gering gehalten wurde.

2 Experimental details

2 Versuchsdetails

2.1 Material and test conditions

2.1 Werkstoff und Betriebsbedingungen

Cast MAB (Cu-8Mn-8Al-5Fe, UNS C97500) was used in this study; its chemical composition is provided in Table 2. Samples of 20 × 20 × 2 mm were cut from an ingot, ground with SiC papers from 220 to 1000, and polished to a mirror finish with an aqueous suspension of 0.3 μm aluminum oxide suspension. The samples were cleaned with deionized water and dried.

In dieser Untersuchung wurde mit MA-Gussbronze (Cu-8Mn-8Al-5Fe, UNS C97500) gearbeitet. Ihre chemische Zusammensetzung geht aus Tabelle 2 hervor. Aus einem Barren wurden Proben mit den Abmessungen 20 × 20 × 2 mm geschnitten. Diese wurden mit SiC-Papier einer Körnung von 220 bis 1000 geschliffen und mit einer wässrigen Suspension von 0,3 μm Aluminiumoxid spiegelblank poliert. Die Proben wurden mit deionisiertem Wasser gereinigt und getrocknet.

Two series of tests were carried out to compare conventional metallographic

Zum Vergleich vom herkömmlichen metallographischen Ätzen mit dem Ultraschallverfah-

	Cu	Al	Ni	Fe	Mn	Zn	Sn	Pb	Si
MAB	71.9	7.03	2.21	3.82	12.5	2.1300	0.0104	0.0241	0.0767

Tab. 2: MAB bronze chemical composition (wt.%, analysis from the foundry).

Tab. 2: Chemische Zusammensetzung der MAB-Bronze (Gew.-%, Analyse der Gießerei).

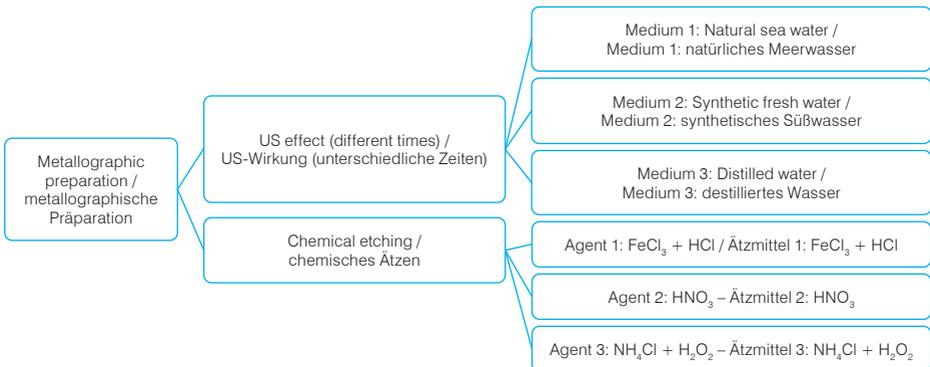


Fig. 2: Research outline.

Bild 2: Übersicht über die Forschungsarbeit.

(a) Major constituents of NSW / Hauptbestandteile von NMW	Concentration / Konzentration
Sulfate / Sulfat	720-900 mg S – $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$
Phosphate / Phosphat	0-23 mg P – $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$
Chloride / Chlorid	17.6-19.2 g Cl/L

(b) Composition of SFW / Zusammensetzung von SSW	Concentration / Konzentration
sodium bicarbonate NaHCO_3 / Natriumbicarbonat NaHCO_3	84 mg/L (1 mmol/L)
sodium sulfate Na_2SO_4 / Natriumsulfat Na_2SO_4	71 mg/L (0.5 mmol/L)

Tab. 3a and b: Relevant constituents of (a) natural sea water (NSW) of Santander Bay, Cantabria, Spain, and (b) synthetic freshwater (SFW).

Tab. 3a und b: Relevante Bestandteile von (a) natürlichem Meerwasser (NMW) der Bucht von Santander, Kantabrien, Spanien, und (b) synthetischem Süßwasser (SSW).

Chemical agent / Chemischer Stoff	Composition / Zusammensetzung	Exposure time (s) / Ätzeit (s)
$\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$	5% FeCl_3 10-15% HCl 100 ml distilled water / 100 ml destilliertes Wasser	3
HNO_3	20 ml HNO_3 100 ml distilled water / 100 ml destilliertes Wasser	1
NH_4Cl	25 ml NH_4Cl 25 ml distilled water + 5 drops of H_2O_2 / 25 ml destilliertes Wasser+ 5 Tropfen H_2O_2	15

Tab. 4: Chemical agents used for MAB etching.

Tab. 4: Für das Ätzen von MAB verwendete chemische Stoffe.

etchings with the ultrasonic method (Figure 2).

In one set of experiments, the influence of US on the attack on the samples in different, partly natural media, as well as different treatment times, was investigated. The media were: (1) Natural Sea Water (NSW) from Santander Bay, Cantabria, Spain (Table 3a); (2) Synthetic Fresh Water (SFW), (Table 3b); (3) Distilled Water (DW). In the second set of tests, the samples were prepared with conventional metallographic etching agents (Table 4).

ren wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt (Bild 2).

Im Rahmen der ersten Versuchsreihe wurde die Wirkung von US auf den Probenangriff in unterschiedlichen, teilweise natürlichen Medien und bei unterschiedlichen Behandlungsdauern untersucht. Folgende Medien kamen zum Einsatz: (1) natürliches Meerwasser (NMW) von der Bucht von Santander, Kantabrien, Spanien, (Tabelle 3a); (2) synthetisches Süßwasser (SSW), (Tabelle 3b) und (3) destilliertes Wasser (DW). Im Rahmen der zweiten Versuchsreihe wurden die Proben mit konventionellen metallographischen Ätzmitteln präpariert (Tabelle 4).

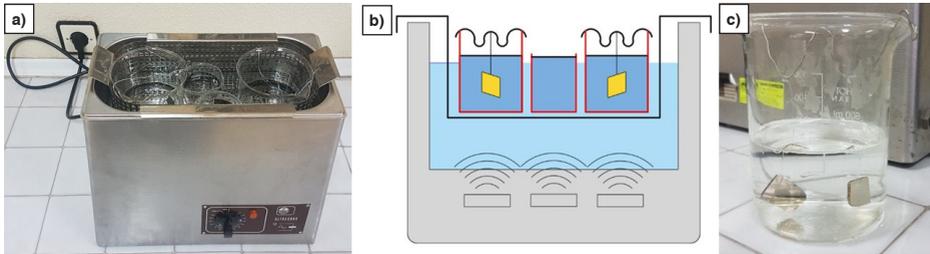


Fig. 3a to c: Ultrasonic treatment: (a) US bath, (b) scheme of US set up and transducers, (c) specimens in vertical position, before placing in the US bath.

Bild 3a bis c: Ultraschallbehandlung: (a) US-Bad, (b) schematische Darstellung des US-Versuchsaufbaus mit Wandlern, (c) Proben in vertikaler Position vor der Platzierung im US-Bad.

After the tests, all samples were cleaned with distilled water, dried with warm air, and were subjected to microstructural characterization by a stereoscopic microscope (SL) Leica model EZ4 W, and an optical microscope (OM) Leica model DM4000 M.

2.2 Ultrasound test

An ultrasonic bath, Selecta model 3000513, was used for the experiments (Figure 3a). This device has an output of 150 W with 3 piezo transducers operating at 40 KHz. Several glass beakers (600 ml) were placed on a metal holder in the US bath. The test media were poured into the beakers and the MAB samples were placed horizontally or vertically with a nylon thread attached to a hanger made from a metal wire (Figure 3b, 3c). The US bath was filled with tap water in order to couple the ultrasound to the beakers and finally to the samples. Some more beakers without samples were also placed in the bath in order to fix the position of the beakers with samples relative to the transducers. The MAB samples were exposed to the US wave effect for up to 60 minutes. The energy input of the ultrasound into the experimental setup also increases the temperature of the US bath. The water in

Nach den Versuchen wurden alle Proben mit destilliertem Wasser gereinigt, in Warmluft getrocknet und ihr Gefüge mit einem Leica EZ4 W Stereomikroskop (SM) und einem Leica DM4000 M Lichtmikroskop (LM) charakterisiert.

2.2 Ultraschallversuch

Für die Versuche kam ein Selecta 3000513 Ultraschallbad zum Einsatz (Bild 3a). Das Gerät hat eine Leistung von 150 W und ist mit drei 40-kHz-Piezowandlern ausgestattet. Mehrere Bechergläser (600 ml) wurden im US-Bad auf einen Metallhalter gestellt. Das Versuchsmedium wurde in die Bechergläser gegeben. Die MAB-Proben wurden darin mit einem Nylonfaden horizontal bzw. vertikal an einem Aufhänger aus Metalldraht befestigt (Bild 3b, 3c). Das US-Bad wurde zur Übertragung des Ultraschalls auf die Bechergläser und schließlich die Proben mit Leitungswasser gefüllt. Zusätzlich wurden zur Fixierung der Position der Bechergläser mit den Proben relativ zu den Wandlern weitere Bechergläser ohne Proben in das Bad gestellt. Die MAB-Proben wurden bis zu 60 Minuten lang der Einwirkung der US-Wellen ausgesetzt. Durch den Energieeintrag des Ultraschalls in die Versuchsanordnung erhöht sich auch die Temperatur des US-Bads.

the bath reached a maximum temperature of 31 °C.

Das Wasser im Bad erreichte dabei eine maximale Temperatur von 31 °C.

3 Results and discussion

To determine the effect of the ultrasound on the degree of metallographic attack according to the position of the MAB specimens in the bath, a preliminary test was carried out in which the specimens were placed both horizontally and vertically. It has been observed that the effect of attack is more noticeable when the specimens are positioned vertically (Figure 4). This position was selected for all further tests.

3 Ergebnisse und Diskussion

Um zu bestimmen, wie sich der Ultraschall entsprechend der Position der MAB-Proben im Bad auf das Ausmaß des metallographischen Angriffs auswirkt, wurde ein Vorversuch durchgeführt, in dem die Proben sowohl horizontal als auch vertikal angeordnet waren. Dabei wurde für vertikal angeordnete Proben ein stärkerer Angriff festgestellt (Bild 4). Für alle weiteren Versuche wurde diese Anordnung übernommen.

Figure 5 shows a detailed picture of the MAB sample treated for 60 minutes in NSW. The three phases occurring in the structure can be clearly distinguished. The alpha phase has a dendritic, quasi-equiaxed grain with a light orange color. The beta phase is dark brown in color and is found in the interdendritic areas. The kappa phase is recognizable by its characteristic rosette morphology and the grey color, it is predominantly surrounded by alpha phase [3, 10].

Bild 5 zeigt eine Detailaufnahme der 60 Minuten lang in NSW behandelten MAB-Probe. Die drei im Gefüge auftretenden Phasen lassen sich deutlich voneinander unterscheiden. Die Alphaphase weist eine dendritische, quasi gleichachsige Kornstruktur mit oranger Färbung auf. Die Betaphase ist dunkelbraun und tritt in den interdendritischen Bereichen auf. Die Kappaphase ist an ihrer charakteristischen Rosettenmorphologie und der grauen Färbung zu erkennen. Sie ist überwiegend von Alphaphase umgeben [3, 10].

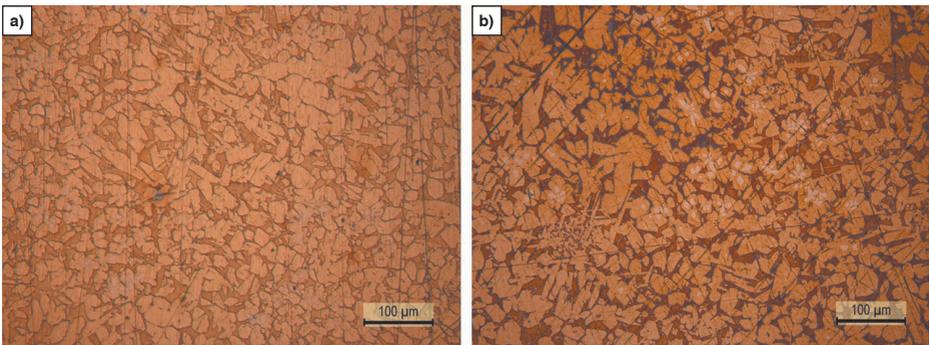


Fig. 4a and b: Comparison of sample position during US assisted etching in NSW for 45 minutes, (a) horizontal position, (b) vertical position.

Bild 4a und b: Vergleich der Probenposition bei 45-minütigem US-unterstütztem Ätzen, (a) horizontale Position, (b) vertikale Position.

In order to test the influence of the duration of the ultrasound treatment, samples were treated in NSW for 5, 8 and 10 minutes and compared with the original sample (Figure 6). In all treated samples, the κ -phases appear with light grey color. The structure

Um zu untersuchen, wie sich die Dauer der Ultraschallbehandlung auswirkt, wurden Proben 5, 8 und 10 Minuten in NMW behandelt und mit der Originalprobe verglichen (Bild 6). In allen so behandelten Proben weisen die κ -Phasen eine hellgraue Färbung auf. Das Ge-

Fig. 5: MAB phases in LOM, revealed by US assisted etching in NSW for 60 minutes.

Bild 5: MAB-Phasen im LOM, sichtbar gemacht durch 60-minütiges US-unterstütztes Ätzen in NMW.

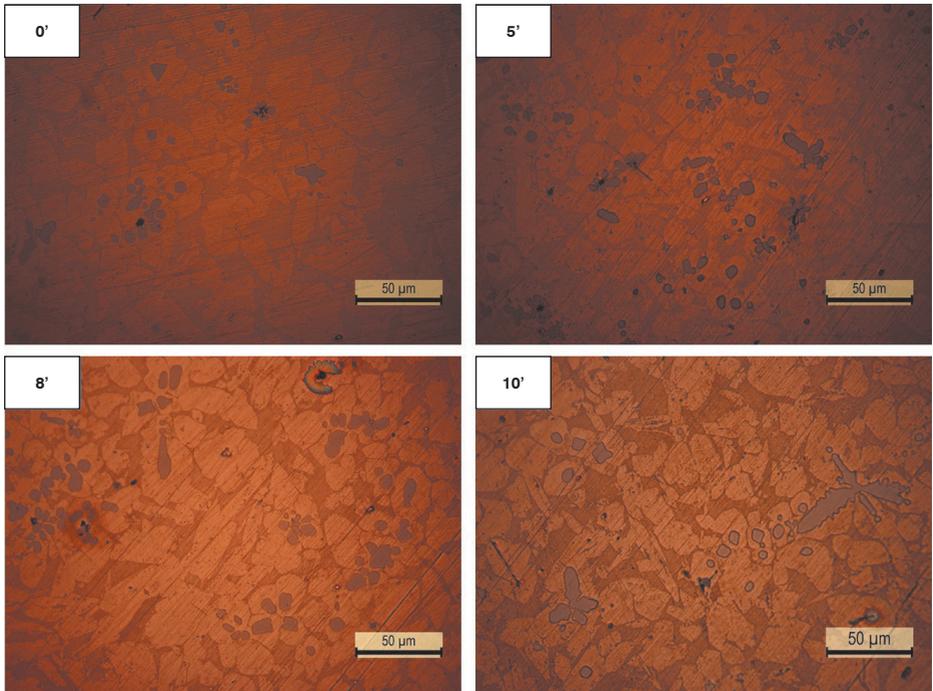
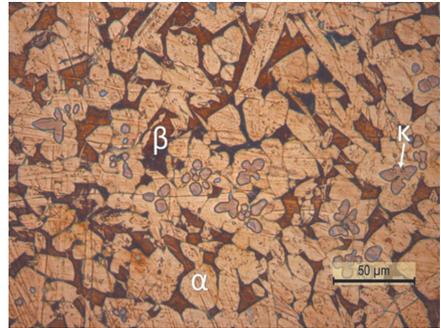


Fig. 6: Evolution of US assisted etching up to 10 minutes in NSW.

Bild 6: US-unterstütztes Ätzen in NMW im zeitlichen Verlauf bis zu einer Dauer von 10 Minuten.

can be easily identified after an etching time of 8 minutes.

For determination of the most suitable etching parameters, MAB samples were treated in the US bath for 15, 30, 45, and 60 minutes. The media selected were DW, SFW, and NSW. In view of NSW being a chloride-containing electrolyte that comes close to real operating conditions of components in marine applications, the tests in NSW were carried out twice (NSW-I and NSW-II). The re-

fuge lässt sich nach einer Ätzzeit von 8 Minuten leicht identifizieren.

Zur Bestimmung der am besten geeigneten Ätzparameter wurden MAB-Proben 15, 30, 45 und 60 Minuten im US-Bad behandelt. Hierfür ausgewählt wurden die Medien DW, SSW und NMW. Angesichts der Tatsache, dass NMW ein chloridhaltiger Elektrolyt ist, der nahezu reale Betriebsbedingungen von Komponenten in marinen Anwendungen reproduziert, wurden die Versuche in NMW zweifach durch-



Fig. 7: Evolution of etching using US bath in different media.

Bild 7: US-unterstütztes Ätzen in NMW in unterschiedlichen Medien im zeitlichen Verlauf.

sults of this series of tests are summarized in Figure 7.

All the selected media have a corrosive, i. e., an etching effect with US, which makes the kappa phase easily recognizable. This is particularly the case with distilled water after 10 minutes US treatment, but etching effects appear in both, DW and SFW. The beta phase presents brown color whereas the kappa phase is light grey. The alpha phase appears in orange and was attacked to lesser degree.

However, the US treatment is significantly different in NSW because the etching effect is stronger and the resulting contrast of phases is more pronounced. In general, it can be observed that the contrast increases with increasing treatment time (Figure 7). The light grey k-phase (intermetallic phases) is embedded in a matrix of α -phase (light brown) and next to the α -phase appears the β -phase (dark brown).

The etching effect, or efficiency of US, depends significantly on the solution selected for the test. Particularly, NSW can be used to produce a suitable etching that allows for identification of all the phases present [9, 18]. It may be noted, however, that similar tests in NSW with NAB under the same conditions did not yield satisfactory etching results. This observation could be attributed to the differences of chemical composition of protective layers of MAB and NAB, respectively. It may indicate the need of increased aggressiveness of the medium for US supported etching of NAB.

Figure 8 compares the results of classical chemical etchings for MAB ($\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$, HNO_3 , and $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$ – see Table 4) with the US etching effects in NSW, SFW (see Table 3), and DW.

geführt (NMW-I und NMW-II). Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Bild 7 zusammengefasst.

Alle ausgewählten Medien wirken korrosiv, d. h. sie haben zusammen mit US eine ätzende Wirkung, durch die die Kapphase leicht erkennbar wird. Das ist insbesondere mit destilliertem Wasser nach 10 Minuten US-Behandlung der Fall. Aber sowohl in DW als auch in SSW treten Ätzwirkungen auf. Die Betaphase ist braun, die Kapphase hellgrau gefärbt. Die in geringem Maß angegriffene Alphaphase erscheint orange.

Die US-Behandlung in NMW unterscheidet sich davon jedoch stark, da die Ätzwirkung stärker und der sich ergebende Phasenkontrast deutlicher ist. Allgemein kann beobachtet werden, dass sich der Kontrast mit längerer Behandlungsdauer erhöht (Bild 7). Die hellgraue k-Phase (intermetallische Phasen) ist in eine Matrix aus α -Phase (hellbraun) eingebettet. Neben der α -Phase erscheint die β -Phase (dunkelbraun).

Die Ätzwirkung bzw. Wirksamkeit von US hängt maßgeblich von der für den Versuch ausgewählten Lösung ab. Insbesondere NMW kann für eine Ätzung eingesetzt werden, mithilfe derer alle vorhandenen Phasen identifiziert werden können [9, 18]. An dieser Stelle muss jedoch angemerkt werden, dass ähnliche Versuche in NMW mit Nickelaluminiumbronze, NAB, unter den gleichen Bedingungen keine zufriedenstellenden Ätzergebnisse erzielten. Das könnte auf die Unterschiede bei der chemischen Zusammensetzung der Schutzschichten von MAB und NAB zurückzuführen sein und kann ein Hinweis darauf sein, dass für US-unterstütztes Ätzen von NAB eine höhere Aggressivität des Mediums erforderlich ist.

In Bild 8 werden für MAB die Ergebnisse von klassischem chemischem Ätzen ($\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$, HNO_3 und $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$ – siehe Tabelle 4) mit den mittels US-Ätzen in NMW, SSW (siehe Tabelle 3) und DW erzielten Ergebnissen verglichen.

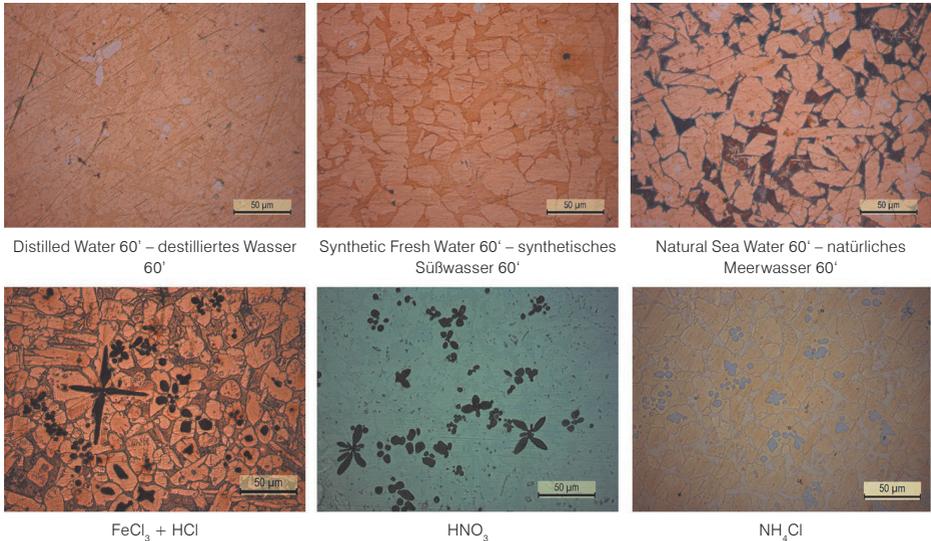


Fig. 8: Comparison of chemical etching (bottom row) versus US assisted etching (top row).

Bild 8: Vergleich chemisches Ätzen (untere Reihe) – US-unterstütztes Ätzen (obere Reihe).

With the etchant $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$, all phases (α -, β - and κ -phase) are well contrasted. The κ -phase appears very dark, almost black. The β -phase is colored dark brown, and the α -phase is orange. Using HNO_3 as the etchant, the κ -phases are etched black, whereas the α - and β -phases are barely distinguishable. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$ as etchant results in much weaker contrast, the α -phase is light yellow, the β -phase light brown, and the κ -phase appears grey.

The most striking difference between the chemical etchants and the ultrasonic etching is the coloration of the κ -phases, which appear grey with US etching and black with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ or HNO_3 . This could be due to the oxidizing power of these chemical etchants. With $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$, however, the κ -phases are colored grey, similar to the US etching. The color differences between α - and β -phase are most intense after the chemical etching with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ and comparably to the US etching in NSW.

Mit dem Ätzmittel $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ gelingt eine gute Kontrastierung aller Phasen (α -, β - und κ -Phase). Die κ -Phase erscheint sehr dunkel, fast schwarz. Die β -Phase ist dunkelbraun gefärbt und die α -Phase hat eine orange Färbung. Wird als Ätzmittel HNO_3 verwendet, werden die κ -Phasen schwarz geätzt, während α - und β -Phase kaum zu unterscheiden sind. Wird $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$ als Ätzmittel verwendet, ist der Kontrast wesentlich schwächer. Die α -Phase ist hellgelb, die β -Phase hellbraun, während die κ -Phase grau erscheint.

Der auffälligste Unterschied zwischen dem Ätzen mit den chemischen Ätzmitteln und dem Ultraschallätzen ist die Färbung der κ -Phasen. Sie erscheinen beim US-Ätzen grau, während sie mit $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ oder HNO_3 schwarz geätzt werden. Das könnte auf die Oxidationskraft dieser chemischen Ätzmittel zurückzuführen sein. Allerdings erhalten die κ -Phasen mit $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$ eine der beim US-Ätzen entstehenden Farbe ähnliche graue Färbung. Die Farbunterschiede zwischen α - und β -Phase sind nach dem chemischen Ätzen mit $\text{FeCl}_3 +$

For the three selected solutions DW, SFW, and NSW, the ingredients influence the US etching significantly: DW shows the least etching effect and the low concentrations of bicarbonate, as well as sulfate in SFW, result in only slightly increased etching attack. By contrast, in NSW with its high chloride concentration, the etching effect is the strongest. This ranking correlates with the corrosiveness of these media and the role of ultrasound in etching is believed to be due to the turbulent flow of the liquid at the sample surface that is created by the US movement. This effect accelerates mass transport in the corrosion process, simultaneously removing metal ions and supplying oxidant (i. e., oxygen). Consequently, passivation by corrosion products is retarded and the phases corrode rather uniformly (get etched) according to their composition and reactivity. By contrast, under stagnant conditions, mass transport occurs only by diffusion, causing limited supply of oxidant and a tendency to passivation; finally resulting in insufficient etching in rather mild media, with unsatisfactory contrast and resolution.

4 Conclusions

This study demonstrates that MAB can be etched by ultrasound in natural seawater, which induces a mechano-chemical interaction and which may be considered a kind of flow induced corrosion.

Etching effects of the microstructure were obtained under ultrasound with selected aqueous solutions; the best results being obtained in this sequence: natural seawater (NSW) > synthetic fresh water (SFW) > dis-

HCl am stärksten und mit dem US-Ätzen in NMW vergleichbar.

Die Bestandteile der drei ausgewählten Lösungen DW, SSW und NMW haben einen wesentlichen Einfluss auf das US-Ätzverhalten: DW hat die schwächste Ätzwirkung und die geringen Konzentrationen an Bicarbonat sowie Sulfat in SSW führen zu einem nur geringfügig stärkeren Ätzangriff. In NMW mit seiner hohen Chloridkonzentration ist die Ätzwirkung hingegen am stärksten. Diese Rangfolge korreliert mit der Korrosivität der Medien. Die Funktion des Ultraschalls beim Ätzen wird auf die turbulente Flüssigkeitsströmung an der Probenoberfläche zurückgeführt, die durch die US-Bewegung erzeugt wird. Dieser Effekt beschleunigt den Stofftransport beim Korrosionsprozess, indem gleichzeitig Metallionen entfernt werden und Oxidans (d. h. Sauerstoff) bereitgestellt wird. Die Passivierung durch Korrosionsprodukte wird infolgedessen gehemmt und die Phasen korrodieren entsprechend ihrer Zusammensetzung und Reaktivität eher einheitlich (werden geätzt). Im Gegensatz dazu findet ein Stofftransport bei stagnierenden Bedingungen nur durch Diffusion statt, sodass Oxidans nur begrenzt bereitgestellt wird und eine Tendenz hin zur Passivation zu verzeichnen ist, sodass Proben in eher milden Medien unzureichend geätzt werden und nur ungenügend Kontrast und Auflösung bieten.

4 Schlussfolgerungen

In dieser Untersuchung wird verdeutlicht, dass MAB durch Ultraschallanwendung in natürlichem Meerwasser geätzt werden kann. Es kommt dabei zu einer mechanochemischen Wechselwirkung, die als eine Art strömungsinduzierte Korrosion angesehen werden kann.

Mit ausgewählten wässrigen Lösungen wurden unter Einwirkung von Ultraschall Ätzwirkungen auf das Gefüge erzielt. Die besten Ergebnisse lieferte natürliches Meerwasser (NSW), gefolgt von synthetischem Süßwasser

tilled water (DW). A minimum US-etching time of eight minutes was determined with NSW in order to identify the microstructure. For all variants, the k-phase appeared grey, the α -phase in orange or brown, and lighter than the β -phase.

The effect of metallographic attack was found more pronounced and with better etching effects when the specimens were placed vertically in the ultrasonic bath in comparison to horizontal arrangement.

The etching effect on MAB samples obtained in NSW by US for 45 minutes offers microstructure resolution comparable to that obtained with the most commonly used chemical etchants for this alloy, i. e., $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$, HNO_3 , and $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$ solutions. The US-assisted etching method using natural seawater was found a suitable alternative to chemical etching methods of MAB.

In general, US-assisted etching in mild solutions may be feasible for other alloys too. The time of US treatment allows for easy control of the etching process.

5 Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the support of Mr. Koldo Bilbao, Wärtsila Ibérica S.A., by providing the MAB material used in this study. TU Wien Bibliothek is acknowledged for financial support through its Open Access Funding Program.

References / Literatur

- [1] Qin, Z.; Zhang, Q.; Luo, Q.; Wu, Z.; Shen, B.; Liu, L.; Wenbin Hu, W.: *Corros. Sci.* 139 (2018), pp 255–266.
DOI: 10.1016/j.corsci.2018.04.043
- [2] Li, X. Y.; Yan, Y. G.; Ma, L.; Xu, Z. M.; Li, J. G.: *Mater. Sci. Eng. A* 382, (2004) 1/2, pp. 82–89.
DOI: 10.1016/j.msea.2004.04.032

(SFW) und destilliertem Wasser (DW). Im Fall von NMW wurde für die Identifizierung des Gefüges eine US-Mindestätzzeit von acht Minuten ermittelt. Bei allen Varianten erschien die k-Phase grau und die α -Phase orange oder braun und jeweils heller als die β -Phase.

Bei einer vertikalen Anordnung der Proben im Ultraschallbad wurde ein stärkerer metallographischer Angriff und eine bessere Ätzwirkungen erzielt als bei horizontaler Anordnung.

45-minütiges US-Ätzen in NMW bietet bei MAB-Proben eine Gefügeauflösung, die mit der vergleichbar ist, wie sie durch die am häufigsten eingesetzten chemischen Ätzmittel für diese Legierung, d. h. $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$, HNO_3 - und $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen, erzielt wird. Das US-unterstützte Ätzverfahren mit natürlichem Meerwasser wird als geeignete Alternative zu chemischen Ätzverfahren von MAB angesehen.

Allgemein kommt US-unterstütztes Ätzen in schwachen Lösungen möglicherweise auch für andere Legierungen infrage. Über die Dauer der US-Behandlung lässt sich der Ätzvorgang leicht steuern.

5 Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die Unterstützung durch Herrn Koldo Bilbao, Wärtsila Ibérica SA, für die Bereitstellung des in dieser Untersuchung verwendeten MAB-Werkstoffs. Der TU Wien Bibliothek wird für die finanzielle Unterstützung im Rahmen ihres Open Access Funding Programms gedankt.

- [3] Brezina, P.: *Int. Met. Rev.* 27(1982) 1, pp. 77–120.
DOI: 10.1179/imr.1982.27.1.77
- [4] Culpan, E. A.; Rose, G.: *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 8, pp. 1647–1657.
DOI: 10.1007/BF00548728
- [5] Hasan, F.; Jahanafrooz, A.; Lorimer, G. W.; Ridley, N.: *Metall. Trans. A.* 13A (1982) 8,

- pp. 1337-1345.
DOI: 10.1007/BF02642870
- [6] Cobo, I.; Biezma Moraleda, M. V.; Sánchez, L.: *Materiales* 1 (2017) 3, pp. 59-62, Accessed: Apr. 03, 2022 URL: <http://hdl.handle.net/10902/13668>
- [7] Song, Q. N.; Xu, N.; Jiang, X.; Liu, Y.; Tong, Y.; Li, J. S.; Bao, Y. F.; Qiao, Y. X.: *J. Mater. Eng. Perform.* 28 (2019), pp. 4053–4064.
DOI: 10.1007/s11249-018-1118-7
- [8] Linhardt, P.; Strobl, S.; Böhm, J.; Biezma, M. V.; Haubner, R.: *Prakt. Metallogr.* 58 (2021) 2, pp. 72–82.
DOI: 10.1515/pm-2020-0004
- [9] Böhm, J.; Linhardt, P.; Strobl, S.; Haubner, R.; Biezma, M. V.: *Mater. Perform. Charact.* 5 (2016) 5, pp. 689–700.
DOI: 10.1520/MPC20160029
- [10] Iqbal, J.; Hasan, F. Ahmad, F.: *J. Mater. Sci. Technol.* 22, (2006) 6, pp. 779–784.
- [11] Vander Voort, G. F.: *Metallography and Microstructures*, vol. 9. ASM International, 2004.
- [12] Mmirzadeh Rahni, M. R.; Beidokhti, B.; Haddad-Sabzevar, M.: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 27 (2017) 3, pp. 507–513.
DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60057-8
- [13] Punburi, P.; Tareelap, N.; Srisukhumbowornchai, N.; Yordsri, V.: *Mater. Chem. Phys.* 212 (2018), pp. 471–478.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.065
- [14] Trethewey, K. R.; Haley, T. J.; Clark, C. C.; Br. Corros. J. 23 (1988) 1, pp. 55–60.
DOI: 10.1179/000705988798271090
- [15] Punburi, P.; Tareelap, N.; Srisukhumbowornchai, N.; Euaruksakul, C.; Yordsri, V.: *Appl. Surf. Sci.* 439 (2018), pp. 1040–1046.
DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.018
- [16] Song, Q. N.; Tong, Y.; Xu, N.; Sun, S. Y.; Li, H. L.; Bao, Y. F.; Jiang, Y. F.; Wang, Z. B.; Qiao, Y. X.: *Wear* 450-451 (2020), pp. 203258.
DOI: 10.1016/j.wear.2020.203258
- [17] Scott, D. A.: *Metallography and Microstructure in Ancient and Historic Metals*. Los Angeles, California: Getty Conservation Institute, 1991.
- [18] Zhai, W.; Lu, W.; Zhang, P.; Zhou, M.; Liu, X.; Zhou, L.: *Mater. Sci. Eng. A* 707 (2017), pp. 325–336.
DOI: 10.1016/j.msea.2017.09.047
- [19] C. H. Tang, F. T. Cheng, and H. C. Man, *Surf. Coat. Technol.* 182 (2004) 2/3, pp. 300–307.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.08.048

Bibliography

DOI 10.1515/pm-2022-0027
Pract. Metallogr. 59 (2022) 5; page 236–250
 © 2022 Walter de Gruyter GmbH,
 Berlin/Boston, Germany
 ISSN 0032–678X · e-ISSN 2195–8599

M. Victoria Biezma-Moraleda



is full professor of Materials Science and Engineering of University of Cantabria, Spain. She is currently involved in the study of the relationship between chemical composition, microstructure, and corrosion behaviour of different metallic

systems, mainly copper based alloys and superduplex stainless steels, as well as failure analysis of materials.

Omar Gómez



is a Master PhD student in Civil Engineering, at the University of Cantabria, Spain. He obtained a research scholarship of Spanish Education Ministry to develop research linked with materials behavior in the Department of Earth and Materials Science and Engineering under supervision of Dr. Biezma-Moraleda.