

铝及铝合金的金相制备

Struers

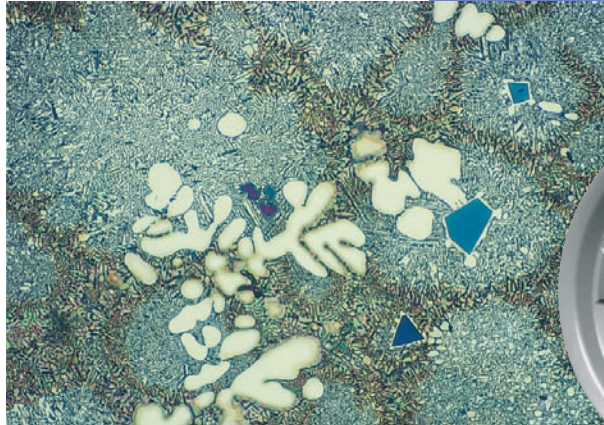
应用说明

与铁、铜等其他历史悠久的金属不同，铝是一种相对比较年轻的金属，直至19世纪初才为人们所知。1886年，人们发明了一种至今仍在使用铝的生产法：霍尔-赫劳尔特电解炼铝法。

铝呈银白色，比重很轻，以纯金属或合金的形式应用广泛。只要很少量的合金化元素就能够提高强度；由于其低密度，铝合金特别适用于航空和航天工业。同时，为减轻重量，铝合金还大量用于汽车工业。

铝的表面有一层牢固结合的氧化铝钝化膜，从而使其具有很高的耐腐蚀性。当表面被损坏时，此氧化膜能够自然恢复。因此，铝特别适用于抛光和涂刷表面，以及各种颜色的阳极氧化处理，这样，铝又成为建筑业所青睐的材料。

铝的其他特性还包括良好导热性和易成形性，像铸造、冷热加工和机加工等。铝无毒无味，因此成为食品和包装，例如罐头、锡箔、烤面包机、饮料泵等使用材料的首选。



铝-硅铸件，硝酸浸蚀

最新的Al-Li和Ti-Al等合金采用粉末冶金工艺制造，另外，铝还被用作复合材料的基体金属。作为一种多功能材料，铝在将来的应用领域会更广泛。

在质量控制领域，铝的金相分析主要用于晶粒度的确定以及抛光和浸蚀后试样的显微结构缺陷判断。另外，还将检查样品中的杂质，例如氧化物或铝化锆等（图2）。铸造材料将评估其不同相的形貌和分布，以及可能存在的疏松。对于可锻材料，将检查轧制和挤压过程中造成的缺陷，以及测量镀层厚度。



金相制备的难点

- 纯铝非常软，并且很容易发生机械变形和划伤
- 碳化硅和金刚石颗粒可能会被压入到试样表面中（图1）

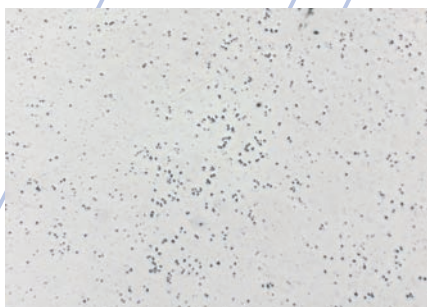


图1：3微米抛光后，金刚石嵌入纯铝中，放大200x

- 大量变形后的锻造合金难以显示组织结构



图2：铝压铸铸件表面的氧化物

解决方案

- 用最细的碳化硅砂纸进行粗磨
- 金刚砂抛光和/或最终抛光的时间必须足够长，以去除所有嵌入的颗粒
- 用二氧化硅悬浮液进行最终抛光
- 用Barker试剂进行电解抛光

铝的生产 和应用

铝是地壳中含量最高的金属之一。它不是以纯铝的形式被发现，而总是与其他元素组成化合物。唯一经济的提取方式是从铝土矿中提取，其中含有60% 氢氧化物形态的氧化铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$)，其余为金属氧化物 ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2$)。生产过程比较复杂，并且消耗大量的能量，主要分两个步骤，如下文所述。

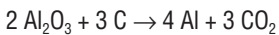
从铝土矿中提取纯矾土 (氧化铝, Al_2O_3)

首先粉碎并磨细铝土矿，用氢氧化钠在高压下加热。在此过程中，形成可溶性铝酸钠，以及沉淀分离下来的不可溶性的铁、钛和硅残余物，称为“赤泥”。在高度稀释的铝酸钠溶液中再加入新生的氢氧化铝“晶核”，以激发和加速纯氢氧化铝 ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 的初始结晶过程。通过1200°C条件下的焙烧，除去氢氧化铝中的水，留下纯无水矾土 (氧化铝)。

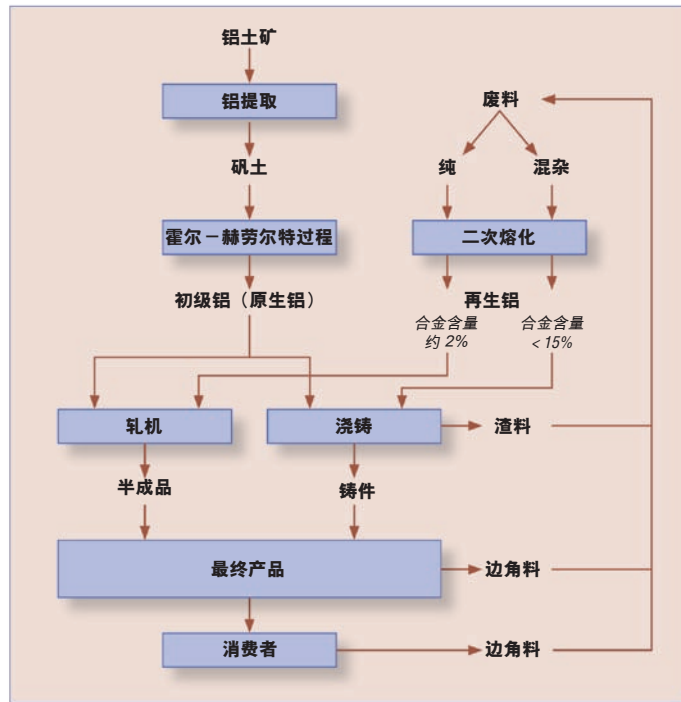
霍尔-赫劳尔特过程：矾土转化为铝

纯矾土的化学反应需要通过电化学过程从氧化物中提取出铝。氧化铝的熔点非常高，达2050°C，与冰晶石混合后熔点可降至950°C。另外，冰晶石还提高了导电率，从而也提高了电解能力。

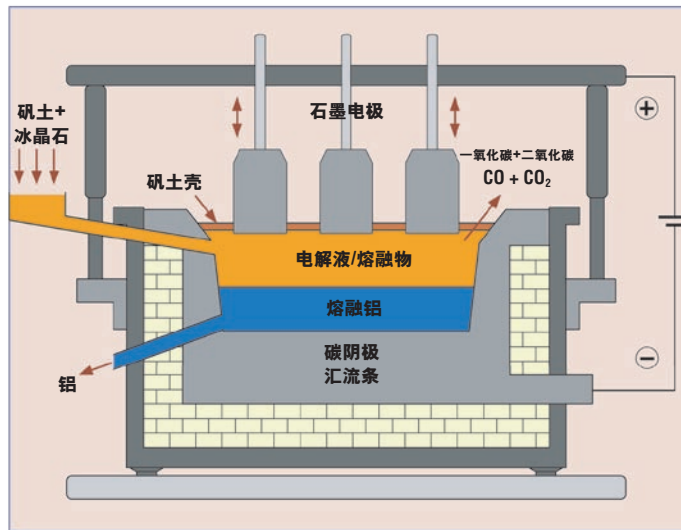
电解在一个很大的碳或石墨衬里钢制容器中中进行，此容器中安装有钢棒，以导电。碳衬里炉壁和炉底构成阴极，氧化铝-冰晶石熔融物是电解液。石墨块吊在熔融物上方，作为阳极。在电解过程中，阳极碳与矾土中的氧发生反应，并在二次反应中，形成金属铝和二氧化碳：



熔融铝比电解液-熔融物的密度高，沉淀在容器的底部。每天开炉一次，铸成铝锭。此过程可以获得纯度为99.0~99.9%的铝，其中绝大部分用来制造铝合金。



铝生产过程简图



采用电解炼铝法制造纯铝简图

通过二次电解，半成品铝的纯度可以提高到99.98%，铸铝锭可以达到99.99%。纯铝具有很高的耐腐蚀性，特别适用于电解抛光。它用于光亮产品，例如装饰条、反射镜、电解容器的箔材，以及化学和食品工业中的管材。当然纯度越高，成本也越高，所以应根据具体应用的要求选材。

图中所示是铝的生产过程。主要产品是半成品的变形铝合金，含有少于2%的合金化元素，铸造铝合金含有少于15%的合金化元素。

大部分**铝合金**可归类为变形合金和铸造合金。这两类合金通过是否可以热处理来分别。与纯铝的机械性能相比，这些合金添加极少量的合金元素即可提高抗拉强度、屈服强度和硬度。最重要的合金化元素是硅、镁、铜、锌和锰。合金元素与铝或其他物质 (Mg_2Si 、 Al_2Cu 、 MgZn_2 和 Al-Fe-Si) 化合物的合成将影响其可加工性。这些共晶化合物必须先采用热加工工艺均匀细化分布，然后再进行冷加工。



使用高抛光铝制造反射镜的灯具

提高铝合金机械性能的最重要的工艺是时效硬化。此工艺需要形成随着温度降低，合金元素溶解度也降低的固溶体，例如AlCuMg和AlMgSi。

自然时效硬化（例如AlCuMg）

固溶退火之后，工件立即进行淬火，这样固溶体中Al₂Cu的析出受到抑制。然后，工件在环境温度下时效处理。在此过程中，铝晶格从过饱和溶液中析出铜。这样，铝晶格产生的应变使强度和硬度增加。自然时效大约需要5~8天。

人工时效硬化

动力学过程同上文所述。但是，时效在较高的温度下进行。例如，对于AlMgSi合金，在固溶退火和淬火之后，在120~175°C条件下时效4~48小时。Mg₂Si相的析出在铝晶格中产生内部应变，从而使强度和硬度增加。

变形合金

轧制板料和压制合金锭采用连续铸造工艺生产。在很多时候，铸造后接着进行退火，以实现均匀化。铸造结构通过热轧、挤拔或锻造工艺转化为锻造结构。只有经过热成形将易碎的共晶晶粒和晶界破碎，才能进行变形合金随后的冷加工（图3~5）。



图3: 铝合金2024, 铸造, 晶界上发生共晶析出, 未浸蚀, 放大200x。

变形合金的主要合金元素是铜、镁、锌和锰。硅和铁影响机械性能和耐腐蚀性能，根据要求的纯度和应用不同，既可以作为合金化元素也可以成为杂质。

例如，变形合金可以用于机械工程和模具结构中的板材，薄板和带材等轧制产品，以及散热器和热交换器等电镀产品。电镀板材必须集特定的机械性能与高耐腐蚀性于一身，安装铝合金制芯板，这些芯板的两侧覆盖纯铝，并进行轧制。这些电镀薄板用于飞机结构的某些半成品，或者装饰用途，例如汽车装饰件和反射镜等。

高强度变形铝合金用于机械工程、输送和电镀应用，以及运动休闲产品，例如滑雪板捆扎件、滑雪杖，以及山地自行车的齿轮等。

非硬化合金通过冷加工硬化

主要合金元素	序列号	合金实例
纯度高于99%, 含微量 Cu, Fe, Si	1xxx	Al 99.0; Al 99.5; Al 99.85
Mn	3xxx	Al-Mn; Al-Cu-Mn-Mg
Mg	5xxx	AlMg3; Al-Mg-Mn-Cr
其他元素	8xxx	Al-Fe-Si; Al-Li-Mg-Cu

采用自然和人工时效工艺硬化的合金

Cu	2xxx	Al-Cu-Si-Mg
Si	4xxx	Al-Si-Mg
Mg, Si	6xxx	Al-Mg-Si
Zn	7xxx	Al-Zn-Mg-Cu

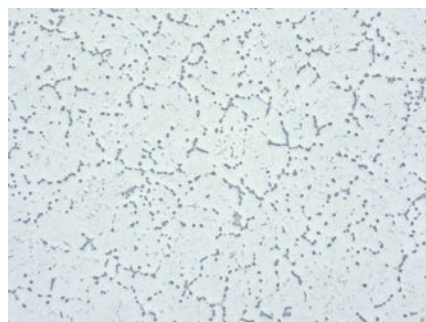
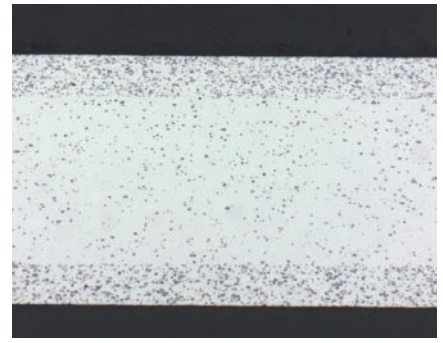


图4: 如图3, 均匀化, 未浸蚀, 放大200x。



电镀板, 芯: 铝合金3503, 电镀: 铝合金4104, 未浸蚀, 放大100x。



电镀板, 芯: 铝合金2024, 电镀: 99.5%铝, Dix和Keller浸蚀, 放大50x。

铝越来越多地用作复合材料的基底金属，特别是航空与航天工业所用的纤维增强铝。

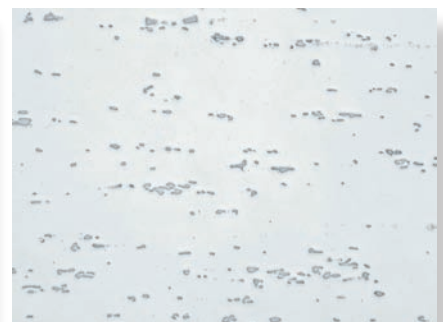


图5: 如图4, 热轧, 未浸蚀, 放大200x。

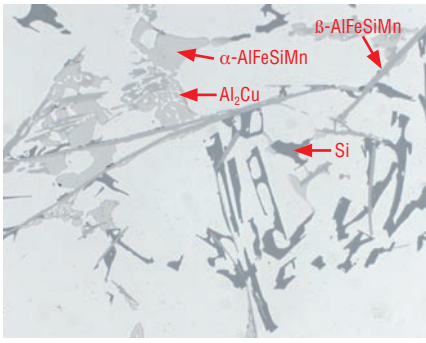


图6: AlSi6Cu4铸件, 可以通过典型颜色分辨各相。

铸造合金

铝铸件进行合金化的主要目的是提高机械性能, 主要合金元素包括硅、镁和铜。超过饱和固溶度的合金元素以纯金属的形式析出, 例如硅, 或者以共晶和金属间相的形式存在。

硅可以提高铝的可铸造性, 在共晶合金中, 例如AlSi12, 在铸造之前添加了少量的钠以细化共晶体。在此细化过程中, 硅不是呈粗针状或片状析出(图7), 而是与 α 固溶体形成非常细的共晶体(图8)。在这些合金中, 硬化作用是非常低的, 因此添加了镁, 以便获得时效硬化效果。

铸造合金采用砂型、激冷或压铸等方法铸造。具有特殊性能的合金用来制造各类不同产品, 例如活塞座、滑动轴承、机械零件、汽缸盖、闸瓦等。

下表列出了部分重要的铸造合金及其性能:

AlSi10Mg	时效硬化, 抗振, 耐腐蚀
AlSi5Cu1	时效硬化, 良好的可铸造性, 用于焊接, 用于薄截面铸件
AlMg3	耐海水腐蚀
AlSi25+ Cu Ni	时效硬化, 特种合金, 用于活塞, 含硅量高, 因此耐磨损
AlMgSiPb	适用于机加工
AlSi9Cu3	可铸造性良好的通用合金, 最重要的压力铸造合金

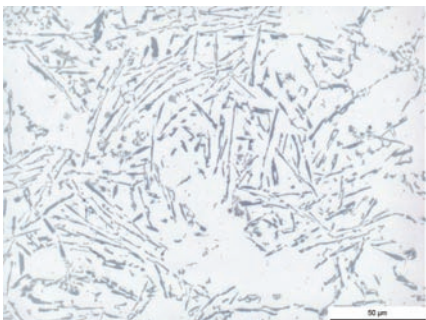


图7: 铝-硅铸件, 未变质处理, 放大500x。

铝和铝合金试样制备过程中的难点

随着纯度提高, 铝变得更软, 并且更易于发生机械变形和划伤。因此, 研磨可能会加剧高纯度铝的变形。

研磨和抛光剂可能会压入表面。随着合金元素含量增加, 铝的硬度也增加, 因此铸铝会变得比较容易制备。但是仍然需要强调: 铝基底必须仔细抛光, 以避免组织分析出错(图9和图10)。

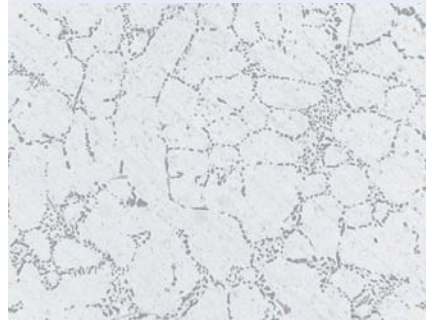


图9: 铝-硅铸件, 用3微米金刚石抛光后, 仍可看到细小划痕, 放大200x。



图10: 组织如图9所示, 但是用OP-U悬浮液进行精抛光。基底金属精抛后, 共晶体具有更高的对比度, 放大200x。

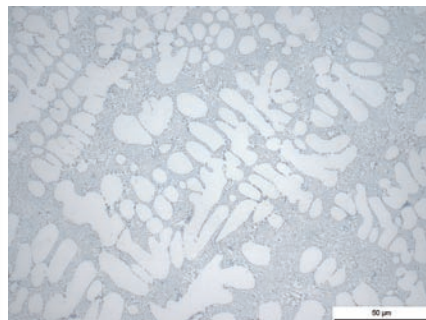


图8: 铝-硅铸件, 变质处理, 放大500x。

铝和铝合金试样制备的建议

使用碳化硅砂轮进行铝的切割, 这种砂轮广泛适用于有色金属。对于镶嵌树脂, 在大多数情况下, 酚醛树脂已足够。薄板、箔和电解抛光试样最好镶嵌在缓慢固化的环氧树脂中, 另外, 样品应该从镶嵌物后面显露出, 作为电解抛光时的触点。

机械研磨和抛光

建议用最细的砂粒进行平面研磨, 以避免产生过大的机械变形。必须考虑硬度、尺寸和样品数目, 但是对于粗磨, 即使尺寸较大的纯铝样品, 500#砂纸也已足够。较大的铝合金铸件可以用220#或320#砂纸进行研磨。另外很重要, 研磨时压力要小, 以避免产生深层变形, 降低砂纸和样品表面之间的摩擦力, 对于纯铝, 尤为重要。

随后必须用金刚石抛光去除研磨产生的所有深划痕。

如果不清楚样品的水溶性, 那么推荐用无水金刚石悬浮液和润滑剂进行抛光。如果在抛光过程中, 金刚石颗粒压入到表面中, 那么后面的二氧化硅悬浮液精抛光的时间可适当延长(参见图1)。在很多时候, 可以用肉眼看到试样表面的明亮和阴暗区域。这表明精抛光还不够。需要指出的是: 嵌入的颗粒可能会导致组织分析的错误。



铸铝机械部件的截面



图11: 铝-硅铸件用OP-S悬浮液抛光过长, 硅析出物出现明显浮雕, 放大100x。

用OP-U悬浮液抛光1分钟后, 用显微镜检查结果。如有必要, 应继续抛光一分钟, 然后再次检查结果。推荐重复执行此抛光/检查循环, 直到达到要求的品质结果为止。

(在抛光结束之前约30秒钟, 将水倒在抛光布上, 以冲洗样品和抛光布。然后, 用干净的自来水再次清洗样品, 然后干燥。注: 用二氧化硅悬浮液OP-S过度抛光可能会导致明显的浮雕和硅颗粒被拉出, 参见图11)。

下述数据为6个30mm、夹持在支架中的镶嵌试样的自动制备程序。

铝-硅铸件研磨		
步骤	PG	FG
表面	220#SiC砂纸	MD-Largo
砂粒/悬浮液*	220 或 320	DiaPro Allegro/Largo
润滑剂	水	
转速	300	150
力(牛)	180	180
时间	磨平为止	4分钟
抛光		
步骤	DP	OP
表面	MD-Mol*	OP-Chem
悬浮液	DiaPro Mol	OP-U
转速	150	150
力(牛)	150	90
时间	3分钟	1分钟

*或者采用MD-Dac

电解抛光

特别适用于纯铝和变形铝合金。此工艺可获得无划痕表面, 并且速度快, 可再现性高, 所以常常用在质量控制中。对于100倍下常规晶粒度确定, 用

纯铝研磨				
步骤	PG	FG 1	FG 2	FG 3
表面	碳化硅砂纸	碳化硅砂纸	碳化硅砂纸	碳化硅砂纸
砂粒/悬浮液*	320 或 500	800	1200	4000
润滑剂	水	水	水	水
转速	300	300	300	300
力(牛)	150	150	150	150
时间	直到磨平	30秒	30秒	30秒

抛光

步骤	DP	OP	* 为避免产生粗糙的划痕, 可以用蜡摩擦碳化硅砂纸, 然后再研磨。 ** 或者采用 MD-Dac
表面	MD-Mol**	OP-Chem	
悬浮液	DiaPro Mol	OP-U 或 OP-S	
转速	150	150	
力(牛)	150	90	
时间	4分钟	2-5分钟	

纯铝, 备选方法研磨

步骤	PG	FG
表面	碳化硅砂纸	DP-Pan
砂粒/悬浮液*	320	15 μm
润滑剂	水	红色(油基)
转速	300	150
力(牛)	150	150
时间	磨平为止	5分钟

抛光

步骤	DP	OP
表面	DP-Dac 或 DP/Dur	OP-Chem
砂粒/悬浮液	3 μm	OP-U或OP-S
转速	150	150
力(牛)	150	90
时间	4分钟	2-5分钟

*为避免产生粗糙的划痕, 可以用蜡摩擦碳化硅砂纸, 然后再研磨。

1000#碳化硅砂纸进行预研磨即已足够。轧制或拉拔表面不需要进行研磨或抛光。对于纯铝和晶粒形状的精确检测, 样品必须精磨至2000#, 有时候甚至精磨至4000#, 然后再进行电解抛光。由于铸造合金中有许多不同的相, 所以不适用电解抛光。

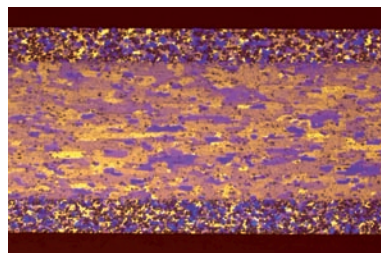


图12: 电镀薄板, 阳极氧化, 晶粒区域清楚可见, 适用于自动图像分析, λ 1/4-板偏振光, 放大100x。

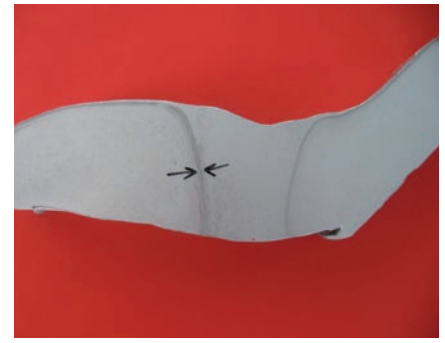


图13: 压制件, 宏观浸蚀, 出现初始析出物和异种析出物, 对最终产品的表面造成负面影响。

电解液:	A2
模面积:	2 cm ²
电压:	39 V
流量:	10
时间:	20 秒

抛光之后, 用Barker试剂进行电解抛光能获得颜色对比, 特别适用于晶粒评估。为获得颜色效果, 可使用λ 1/4-灵敏滤光片获得的偏振光(图12)。

电解液:	200 ml 水 10 ml 氟硼酸 (35%) (Barker's)
模面积:	2 cm ²
电压:	24 V
流量:	8
时间:	1-2 分钟

浸蚀和结构

晶粒度评估使用宏观浸蚀剂; 以及显示挤拔工艺产生的流线(图13)和焊缝。在浸蚀之前, 样品必须研磨至1200#或2400#。

铝的多元合金化能力导致差异极大的金相组织, 在一些多元合金中, 不易识别。某些已知铝金相组织具有下述特性颜色(另见图6):

Si	灰色
Mg ₂ Si	抛光过程中, 无光泽深蓝色 (铸件中: 汉字形)
Al ₂ Cu	粉红-棕色, 红铜色
Al ₆ Mn	浅灰色

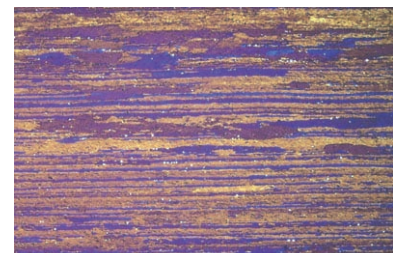


图14: 纯铝, 阳极氧化, 轧制造成结构严重变形, 不适用于自动图像分析, λ 1/4-板偏振光, 放大100x。

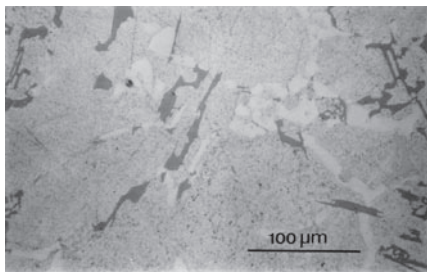


图15: 铝合金试样, 含6%硅和10%铜, 未浸蚀。

根据合金含量不同, 这些共晶相有时候可以通过共晶物的典型形态来识别。有关文献列出了可以用来识别这些相的侵蚀剂(图15和图16)。

具有严重变形结构的变形合金, 例如箔或极薄的板, 难以用化学腐蚀剂进行对比; 这使得自动图像分析难以进行。推荐用Barker试剂对样品进行电解抛光处理, 然后用显微镜“目测手记”评估组织。有时候, 即使使用了Barker试剂, 对比度也不足以进行自动图像分析(图14)。应该指出的是: 变形合金要求“目测手记”进行晶粒度确定的特定规范, 是因为图像分析的精度不够。

浸蚀液

注: 在处理化学品时, 必须遵守标准安全预防措施。

宏观浸蚀

纯铝	90 ml 水 15 ml 盐酸 10 ml 氢氟酸
----	----------------------------------

深度浸蚀显示初生枝晶组织	100 ml 水 10-25g 氢氧化钠
--------------	-------------------------

微观浸蚀

Flick试剂: 大多数铝及其合金的晶界浸蚀	90-100 ml 水 0.1-10 ml 氢氟酸
---------------------------	------------------------------

Dix 和 Keller 试剂: 含铜铝合金的晶粒区域浸蚀, 亦适用于纯铝。	190 ml 水 5 ml 硝酸 10 ml 盐酸 2 ml 氢氟酸
---	---

着色浸蚀剂:	钼酸溶液相当的 Klemm 或 Weck
--------	-------------------------

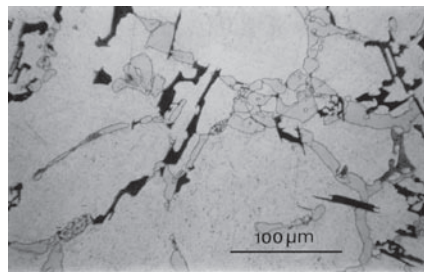


图16: 同图15, 用1g钼酸200 ml水 + 6g氯化铵浸蚀30秒。硅为深蓝色, 可以与灰色CuAl₂区分。

总结

低密度、高强度和耐腐蚀性使铝及铝合金成为许多应用的首选材料, 包括汽车、航空/航天和包装工业等。铝的金相检验主要用于晶粒度测定、金相评估、杂质和机械缺陷等质量控制中。纯铝很容易发生变形, 因此不能用粗砂纸研磨。需要用二氧化硅悬浮液进行非常彻底的精抛光, 以确保除去样品表面夹带的金刚砂。铸造铝合金的抛光相对较容易。对于晶粒度评估, 特别适合使用Barker试剂进行电解抛光, 因为其对对比度优于化学浸蚀。铸造合金中的各个相组织可以根据其色泽特征或者用腐蚀特定相的特种溶液侵蚀来识别。

作者

Elisabeth Weidmann, Anne Guesnier,
Struers A/S, Copenhagen, Denmark

声明

感谢奥地利Ranshofen市AMAG rolling GmbH提供样品材料, 以及准许复制第3页上的灯具照片。特别感谢Petra Mersch女士和Reinhardt Rachlitz博士的支持。

感谢奥地利Ranshofen市Austria Alu-Guss-Gesellschaft G.m.b.H.准许复制第1页上的铝轮毂照片。

感谢丹麦奥尔胡斯市丹麦技术研究院准许复制图17。

参考文献

Structure 38, Thomas, Zwieg, 丹麦技术研究院, 丹麦奥尔胡斯市, 一种具有良好边缘保持性能的铝合金试样机械制备通用方法及其颜色浸蚀。

Structure 8, 铝合金浸蚀, Philippe Lienard博士, Clement Pacque教授, Faculte Polytechnique de Mons, 比利时。

ASM手册, 第9卷, 金相学与微观结构, ASM, 2004。
金属手册, 简装版, ASM, 1997。

Informationsmaterial des Gesamtverbandes Deutscher MetallgieBereien e.V., 杜塞尔多夫。

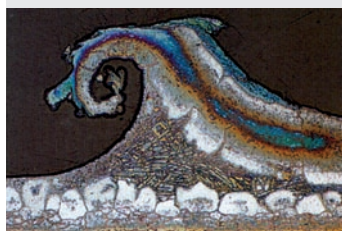


图17: 热交换器焊点上的毛刺, 用氢氧化钠预浸蚀, 根据Weck用高锰酸钾进行着色浸蚀。