

铜及铜合金的金相制备



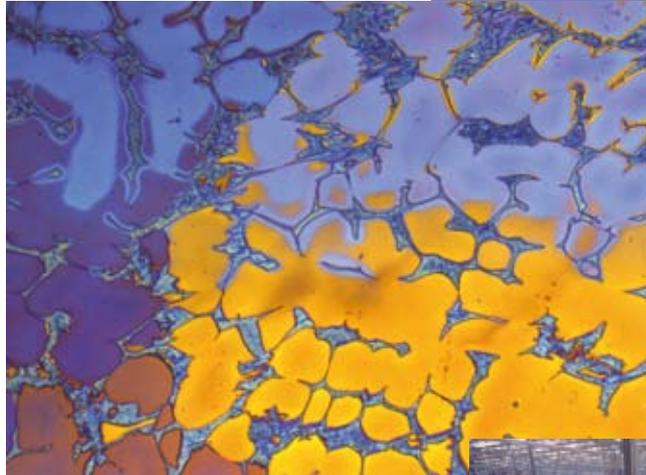
应用说明

铜、金和锡，是古代人最早使用的金属。其诱人的色泽以及耐腐蚀性和易成型性，是铜广泛用来制造早期兵器、首饰、宗教容器和日常用具的原因。

金属铜约在公元前9000年为人所知，到公元前5000年被广泛地使用。当它与锡组成合金的价值被人们认识到后，青铜器时代来临了，并在欧洲和地中海国家催生出深邃的文化与经济发展。

铜的铸造历史悠久，但是直到20世纪20年代，人们才开始尝试铜及其合金的热轧及拔丝工艺。现在，大多数生产的铜均为锻造形式，凭借高导电性，铜广泛用于电缆、开关元件、变压器、电动机绕组和发电机等领域。无氧铜主要用于电子工业。

铜良好的耐腐蚀性和热传导性使其特别适用于化学、食品和饮料工业的管路、容器和热交换器等。除了传统的水管和加热管之外，建筑师们近年来还发现建筑物外墙若采用氧化铜板结构会具有非常好的外观。



铝青铜， $CuAl_{18}$ ，其 α - δ 共析体呈现树枝状组织。Klemm着色腐蚀，偏振光，放大100x。



铜及铜合金的金相检验主要用于测量其晶粒度，以及定性和定量测量氧化铜的含量来检查其纯度。有时候，对于特定的黄铜，需要确定铅的分布，因为这可能会影响到机加工工艺。对于铸造铜合金，需要评估共晶体或铅的显微组织和分布，以及是否存在缩孔或疏松。

铜及铜合金的金相制备的难点

纯铜很软，延展性好，易变形，并且易产生划痕。

青铜，甚至某些较硬的黄铜，可能会严重划伤。

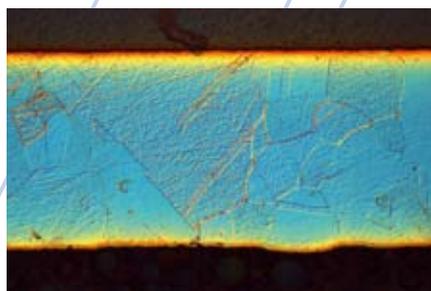


图1: 纯铜导线，OP-S终抛，DIC，放大200x

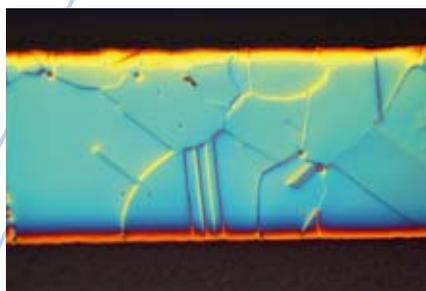


图2: 试样同图1，OP-S-氨水-过氧化氢混合物终抛，DIC，放大200x

解决方案

- 避免接触粗糙的磨料
- 用柔软抛光布进行彻底的金刚石抛光
- 化学-机械精抛

制造和应用



图3:
电解精炼

铜
从原材料到电解铜

天然条件下存在的金属铜主要是从硫化物矿中通过冶金熔炼工艺提炼得到。另外，少量的铜也可以采用湿法冶金工艺制造。下文简单叙述了铜制造过程的四个步骤。

1. 冰铜，75% Cu:

在此熔炼过程的第一步提炼中，铜精矿，主要是黄铜矿 (CuFeS_2)，在氧闪速炉中用助熔剂焙烧和融化成冰铜。冰铜是硫化铜和硫化铁的混合物，铜含量约为75%。

2. 粗铜，96-98% Cu:

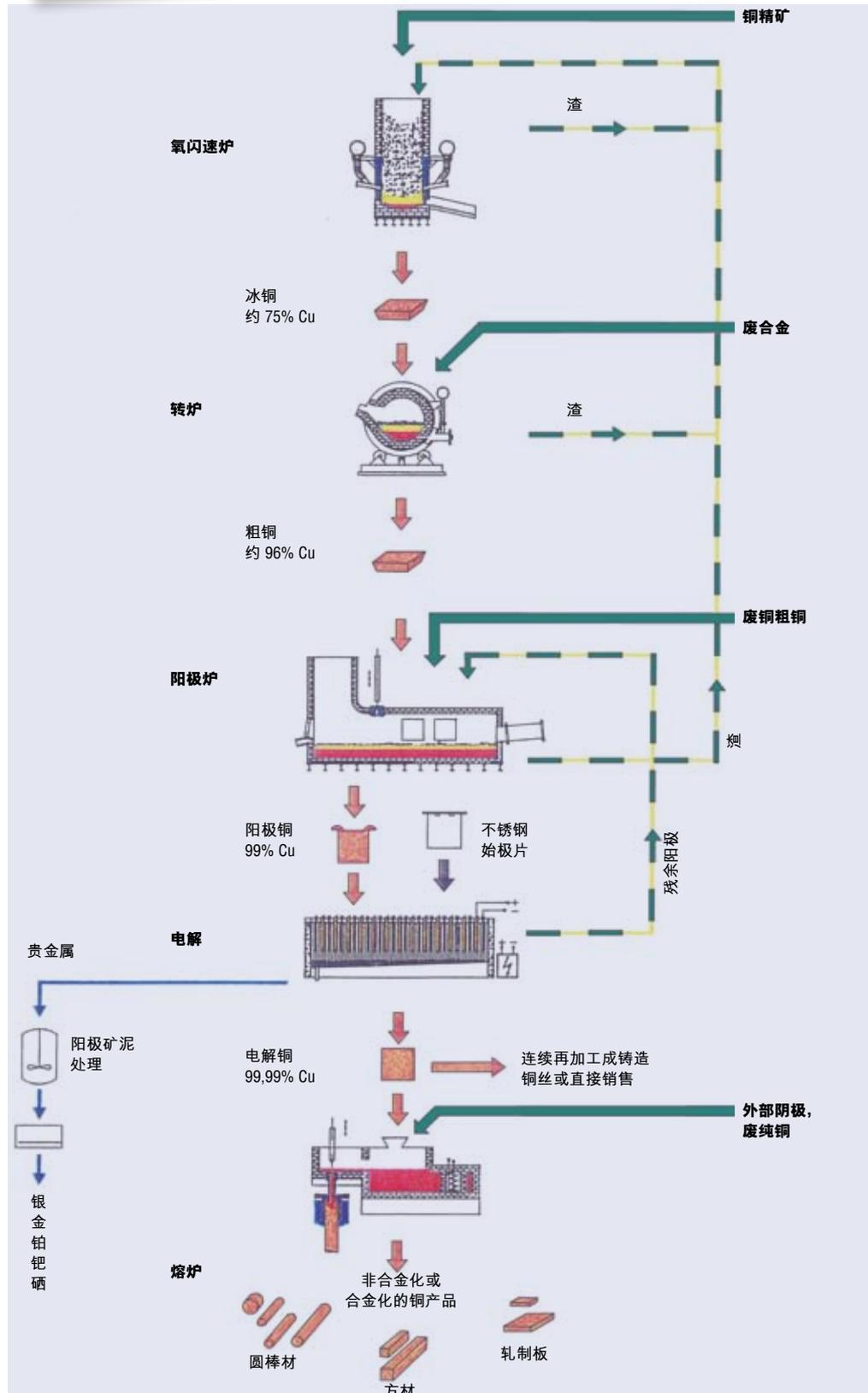
在转炉内，空气吹入到液态冰铜中，以氧化硫化物。所产生的粗铜中铜含量约为96-98%。

3. 阳极铜，99% Cu:

粗铜在阳极炉中精炼。连同废铜和电解精炼剩下的阳极一起熔化。空气吹入到熔融物中，形成氧化气氛，使杂质还原并以炉渣的形式排出。熔融物的高含氧量需要降低至不到0.1%，否则铜的氧化物可能会使铜变脆。通过向熔融物中吹入天然气来降低含氧量，使氧化铜还原为铜，并释放出水蒸气和二氧化碳。所获得的铜纯度为99%，浇注成阳极棒，然后用来进行电解精炼。

4. 电解精炼，电解铜，99.99% Cu:

阳极铜仍然夹带镍、铅、银、钯和金等杂质。在电解精炼过程中，杂质落到电解池的底部并回收，同时制出高纯度铜。硫酸和硫酸铜起电解液的作用。通入直流电，阳极发生氧化，溶解，纯铜沉积在纯粉阴极处和不锈钢始极片上，然后用机械方法取下。



铜的制造简图



图4：
饮用水分配控制阀



图5：铜夹杂红色氧化铜，暗场，放大500x

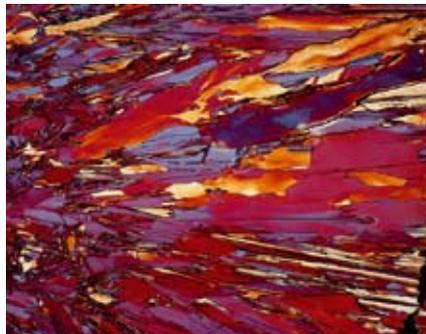


图7：电解铜，Klemm侵蚀，放大100x



图6：无氧铜，用过二硫酸侵蚀，放大100x



位于柏林的丹麦大使馆，外墙装饰有氧化铜板。
图片使用许可：丹麦外交部

此高纯度铜形成的阴极板与50%纯废铜一起熔化，浇铸成板材、圆形和方形型坯，然后再制成薄板、管材、线材和铸锭（目前，几乎有一半的铜需求来自废铜和回收铜）。

随着纯度提高，导电率和导热率，以及铜的价格，亦均升高。因此，是否使用纯铜取决于产品应用。凭借其卓越的性能，电子元器件所用的无氧铜（OFE）成为半导体、开关，以及真空技术和电子管用密封圈的基础材料。

铜用量最大的领域包括建筑物外墙、屋顶、饮用水管和加热装置，以及电气零件工业的电动机线圈、发电机和供电系统。其他应用领域包括低温和空调技术、化学工业，以及饮料和酿造业。

铜合金

铜合金的应用领域非常广泛；然而，锌（黄铜）和锡（青铜）是铜最重要的合金化元素。下文简要叙述某些最重要的合金及其应用。

黄铜是含锌5~45%的铜合金。由于锌的原因，铜的溶解度增加，并且合金非常均质。含锌量低于28%的黄铜称为红黄铜，特别适合机加工。随着含锌量增加，铜颜色将由微红变为黄铜的黄色。含锌量高达37%的合金由 α 固溶体组成，并且适合进行冷成形。随着含锌量增加，黄铜的硬度升高，因此更适合机加工。从38%含锌量开始，合金显示出 α - β 两相显微结构，适合进行热成形。通过加入铝、锰、铁、镍和锡等金属，可以制造出具有特殊化学或机械性能的特种合金。加入少量的铅可以提高黄铜的可加工性。

根据含锌量的不同，黄铜广泛用于多个领域：从钟表、珠宝、电子器件（CuZn5）、弹簧、螺钉、销、模塑件（CuZn30）、到电枢（CuZn40），以及耐海水腐蚀泵壳的轴承（CuZn10Sn2）等。



图8：耐磨及滚柱轴承的黄铜罩



图9: 锻造青铜管和型材

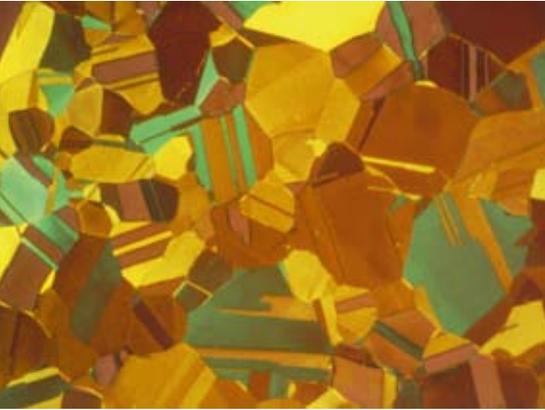


图10: α黄铜, 着色腐蚀, 放大200x

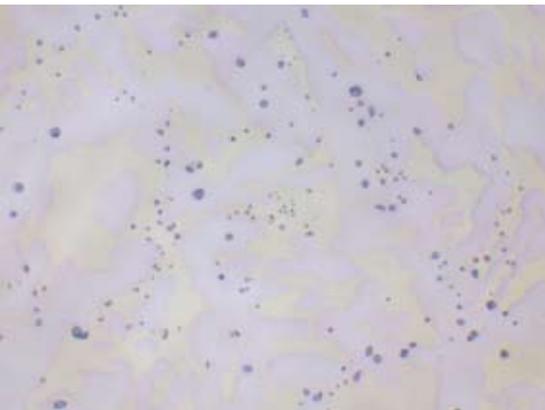


图11: α-β黄铜铸件 (CuZn40Pb2), 灰蓝色铅夹杂物, 未侵蚀, 放大500x

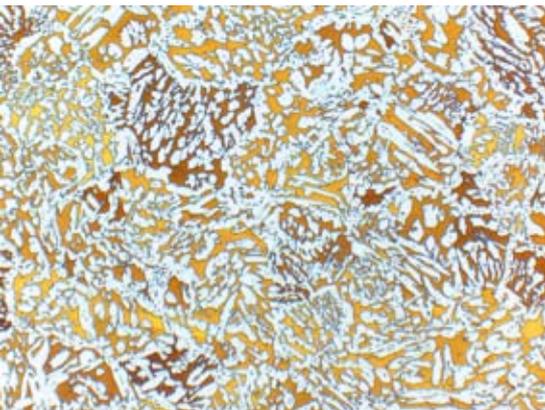


图12: α-β黄铜铸件, Klemm侵蚀, 淡色α固溶体和深色β固溶体基体, 放大100x。

青铜是铜锡合金, 分成含锡量在8.5%以下的锻造合金、含锡量通常在9~12%的铸造青铜, 以及含锡量高达20%的所谓铸钟青铜。

根据所需要的特性, 可以向锻造合金中加入少量的锌和磷, 例如轴承。这种合金称为磷青铜。铅、镍和铁是铸造合金的常见添加元素。

铜-锡-锌合金称为炮铜。这种合金常常用来制造滑动轴承、蜗轮蜗杆、轴承衬套等, 这些零件需要提供一个能够承受高接触载荷的支撑表面。除了良好的耐腐蚀性之外, 炮铜还具有较低的摩擦系数, 从而降低了在此类条件下咬合发生的概率。

铝青铜是含铝量不超过11%的铜合金, 具有良好的高温强度和卓越的耐腐蚀性。特别适合制造船舶螺旋桨、泵和水轮机的高应力转子、轴承, 以及化学工业所用零件。铜-铝锻造合金还适用于机械和光学工程。

铍青铜具有较高的强度和硬度, 在与其他金属碰撞时不产生火花。因此, 这种类型的青铜特别适合于制造精炼厂等爆炸性环境里所用工具。

由于具有卓越的耐腐蚀性, 铜-镍合金用来制造海水淡化装置、硬币、烤箱的加热丝及吹风机。铜-镍-锌合金, 称为德银, 具有高强度、良好的耐腐蚀性和易成型性。应用领域包括手术仪器、食品工业、银餐具的基础金属、连接器触点, 以及首饰等。



图13: 铸青铜泵壳



图14: 带石墨的锻造青铜衬里

铜及铜合金制备过程中的难点

随着纯度升高, 铜变得更软, 更易于发生机械变形和划伤。因此, 研磨可能会使高纯度铜严重变形, 同时磨粒和抛光膏也可能被压入表面内。铜合金较硬, 但是仍然可能会产生划痕, 对于某些青铜, 可能只在个别的晶粒上会出现这种情况。

铜及铜合金制备的建议

对于铜的**切割**, 可以采用普遍适用于有色金属的硬质SiC切割轮。

对于**镶样**, 在大多数情况下, 酚醛树脂就足够了。



CitoPress
热镶样机

机械研磨和抛光

建议以尽可能细的粒度对铜进行粗磨，以避免发生过大的机械变形。必须考虑试样的硬度、大小和数目，但是即使对于较大数目的纯铜试样，用500#SiC薄片¹进行粗磨即已足够。较大的铜合金铸件可以用220#或320#SiC薄片研磨。另外，减小研磨力以避免发生深层变形也是非常重要的。

如制备数据表所示，对于软合金，推荐用细粒度SiC薄片进行精磨；对于较硬的合金，可以使用带金刚石的MD-Largo。使用MD-Largo可以获得更好的平整度和边缘保护。

必须通过金刚石抛光去除研磨产生的所有变形以及嵌入的磨粒。使用二氧化硅进行化学-机械精抛可以获得几乎没有任何划痕的表面，因此这种方法特别重要。对于纯铜，实践证明用含有硝酸铁的溶液进行终抛可以获得非常好的结果。对于铜合金，推荐采用带有过氧化氢的OP-S悬浮液和氨水的混合液（配方见下表）。抛光1分钟后，在显微镜下检查结果。如有必要，继续抛光1分钟，并再次检查结果。建议重复执行此抛光/检查程序，直到获得要求的质量结果为止。如果抛光过快或过强，则应该用水稀释混合液。

（抛光结束前约30秒钟，将水倒在抛光布上，以冲洗试样和抛光布。然后，再次用干净的自来水洗净试样，并干燥。）

制备数据适用于6个已镶试样的自动研磨和抛光，试样直径30mm，夹固在试样夹具座中。

电解抛光特别适用于纯铜和 α 黄铜锻造合金。两相 α - β 黄铜也可以采用电解抛光。但是结果并不非常适合进行定量分析，特别是当合金中含有铅时。

机械制备

纯铜和低合金含量的铜合金。

研磨

步骤	PG	FG 1	FG 2	FG 3
表面	SiC薄片	SiC薄片	SiC薄片	SiC薄片
粒度	320	800	1200	4000
润滑剂	水	水	水	水
转速	300	300	300	300
力(牛)	150	150	150	150
时间	根据需要	1分钟	1分钟	1分钟

抛光

步骤	DP	OP	
表面	MD-Mol	OP-Chem	* 用水润湿抛光布，倒入数滴侵蚀剂抛光，不加抛光剂。配方：参见第6页中的表格。
悬浮液	DiaPro Mol	硝酸铁*	
转速	150	150	
力(牛)	150	90	
时间	4分钟	1分钟	

铜合金

研磨

步骤	PG	FG
表面	SiC薄片	MD-Largo
粒度*/悬浮液	220 或 320	DiaPro Allegro/Largo
润滑剂	水	
转速	300	150
力(牛)	180	180
时间	根据需要	4分钟

抛光

步骤	DP	OP
表面	MD-Mol*	OP-Chem
粒度*/悬浮液	DiaPro Mol	OP-S**
转速	150	150
力(牛)	150	90
时间	3分钟	1-2分钟

* 备选：MD-Dac

** 96毫升OP-S，2毫升氨水（25%），2毫升过氧化氢（3%）

电解抛光获得良好效果的前提是先用2000#或4000#SiC薄片进行预精磨。由于铸造合金中含有不同的相，所以不适合进行电解抛光。

电解液：	D2
面积：	0.5 cm ²
电压：	24 伏
流量：	10
时间：	20 秒钟

抛光之后，试样可以用相同的电解液在2—4伏电压作用下直接侵蚀4秒钟。

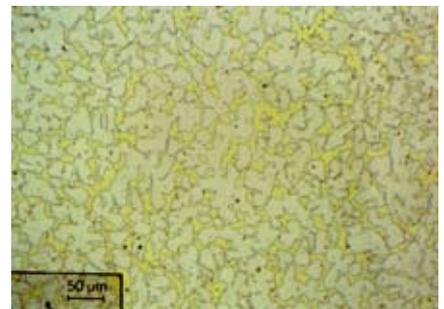


图15: α - β 黄铜铸件，机械抛光，未侵蚀，放大200x。

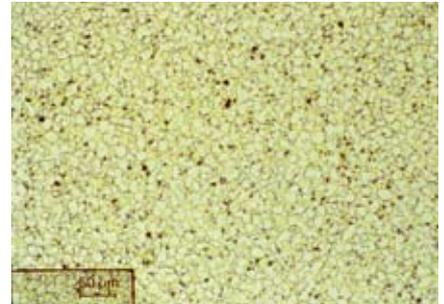


图16: 试样同图15，电解抛光，未侵蚀，放大200x。

侵蚀

对铜及铜合金可应用多种侵蚀剂，并且侵蚀相对比较容易。大多数铸造合金并不难侵蚀。为某些锻造合金寻找适合的侵蚀剂则比较困难，特别是当合金进行过深度冷作时。此时，可以采用着色腐蚀。

需要注意：铅会被侵蚀剂除去，几乎只剩下一个个黑洞。在侵蚀之前，必须拍摄显微照片，确定铅的数量和分布。纯铅的颜色为灰蓝色。

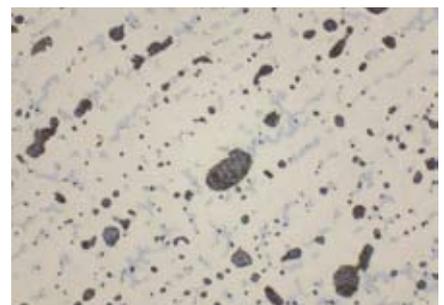


图17: 青铜铸件，CuSn8Pb，未侵蚀，大大小小的蓝灰色铅夹杂物，可看到淡蓝色 α - δ 共析体，放大500x。

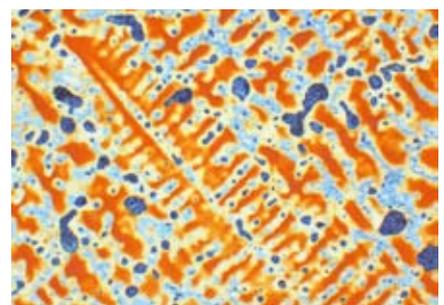


图18: 试样同图17，Klemm着色腐蚀，树枝状组织，带浅蓝色共析体和蓝色铅夹杂物，放大500x。

¹ SiC薄片，即SiC Foil，需配合MD-Gekko或Gekko PSA使用。

司特尔(上海)国际贸易有限公司
中国上海市杨浦区大连路970号
海上海9号楼702室
邮编: 200092
电话: +86 (21) 5228 8811
传真: +86 (21) 5228 8821
struers.cn@struers.dk



Struers A/S
Pederstrupvej 84
DK-2750 Ballerup, Denmark
Phone +45 44 600 800
Fax +45 44 600 801
struers@struers.dk

POLAND
Struers Sp. z o.o.
Oddział w Polsce
ul. Lirowa 27
PL-02-387 Warszawa
Phone +48 22 824 52 80
Fax +48 22 882 06 43
poland@struers.de

ROMANIA
Struers GmbH
Sucursala Sibiu
Str. Scoala de Inot, nr. 18
RO-550005 Sibiu
Phone +40 269 244 558
Fax +40 269 244 559
romania@struers.de

SCHWEIZ
Struers GmbH
Zweigniederlassung Schweiz
Weissenbrunnstrasse 41
CH-8903 Birnsdorf
Telefon +41 44 777 63 07
Fax +41 44 777 63 09
switzerland@struers.de

SINGAPORE
Struers Singapore
627A Aljunied Road,
#07-08 BizTech Centre
Singapore 389842
Phone +65 6299 2268
Fax +65 6299 2661
struers.sg@struers.dk

SWEDEN
Struers A/S
Ekbacksvägen 22, 3 tr
SE-168 69 Bromma
Telefon +46 (0)8 447 53 90
Telefax +46 (0)8 447 53 99
struers@struers.dk

UNITED KINGDOM
Struers Ltd.
Unit 25a
Monkspath Business Park
Solihull B90 4NZ
Phone +44 0121 745 8200
Fax +44 0121 733 6450
info@struers.co.uk

USA
Struers Inc.
24766 Detroit Road
Westlake, OH 44145-1598
Phone +1 440 871 0071
Fax +1 440 871 8188
info@struers.com

ÖSTERREICH
Struers GmbH
Zweigniederlassung Österreich
Ginzkeyplatz 10
A-5020 Salzburg
Telefon +43 662 625 711
Fax +43 662 625 711 78
austria@struers.de

AUSTRALIA & NEW ZEALAND
Struers Australia
18 Mayneview Street
Milton QLD 4064
Australia
Phone: +61 7 3512 9600
Fax: +61 7 3369 8200
info.au@struers.dk

BELGIQUE (Wallonie)
Struers S.A.S.
370, rue du Marché Rollay
F- 94507 Champigny
sur Marne Cedex
Téléphone +33 1 5509 1430
Télécopie +33 1 5509 1449
struers@struers.fr

CANADA
Struers Ltd.
7275 West Credit Avenue
Mississauga, Ontario L5N 5M9
Phone +1 905-814-8855
Fax +1 905-814-1440
info@struers.com

CHINA
Struers Ltd.
Rm. 702 Hi-Shanghai
No. 970 Dalian Road
Shanghai 200092, P.R. China
Phone +86 (21) 5228 8811
Fax +86 (21) 5228 8821
struers.cn@struers.dk

CZECH REPUBLIC
Struers GmbH
Organizační složka
Havlíčková 361
CZ-252 63 Rostoky u Prahy
Phone +420 233 312 625
Fax: +420 233 312 640
czechrepublic@struers.de

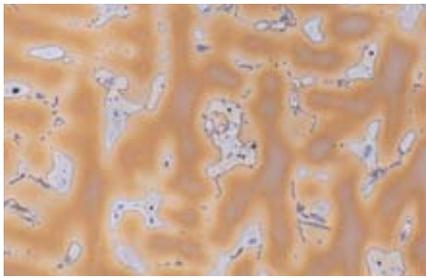
DEUTSCHLAND
Struers GmbH
Carl-Friedrich-Benz-Strasse 5
D-47877 Willich
Telefon +49 (0) 2154 486-0
Fax +49 (0) 2154 486-222
verkauf.struers@struers.de

FRANCE
Struers S.A.S.
370, rue du Marché Rollay
F- 94507 Champigny
sur Marne Cedex
Téléphone +33 1 5509 1430
Télécopie +33 1 5509 1449
struers@struers.fr

IRELAND
Struers Ltd.
Unit 25a
Monkspath Business Park
Solihull B90 4NZ
Phone +44 (0)121 745 8200
Fax +44 (0)121 733 6450
info@struers.co.uk

JAPAN
Marumoto Struers K.K.
Takara 3rd Building
18-6, Higashi Ueno 1-chome
Taito-ku, Tokyo 110-0015
Phone +81 3 5688 2914
Fax +81 3 5688 2927
struers@struers.co.jp

NETHERLANDS/BELGIUM
Struers GmbH Nederland
Electraweg 5
NL-3144 CB Maassluis
Tel. +31 (0) 10 599 72 09
Fax +31 (0) 10 599 72 01
netherlands@struers.de



青铜铸件, CuSn10, 用氯化高铁侵蚀, 树枝状结构 α - δ 共析体, 放大200倍。

应用	侵蚀剂
铜、黄铜和青铜的晶粒区域侵蚀	100 毫升水 10 克过二硫酸铵 使用新鲜溶液!
所有类型的铜	100-120 毫升水或乙醇 20-50 毫升盐酸 5-10 克氯化铁 (浓度可变)
晶界 晶粒区域	25 毫升蒸馏水 25 毫升氨水 5-25 毫升过氧化氢, 3%
α - β 黄铜	120 毫升水 10 克氯化铜铵 添加氨水, 直到沉淀溶解
纯铜快、好抛光	100 毫升水 100 毫升乙醇 19 克硝酸铁
Klemm着色腐蚀	100 毫升冷饱和硫代硫酸钠 40 克焦亚硫酸钾

总结

由于具有良好的可成型性、导电性和导热性, 以及耐腐蚀性, 纯铜主要用于电气工程、电子工业和食品饮料工业。锻造及铸造黄铜及青铜的应用领域从小零件一直到耐海水腐蚀泵壳。金相检验用于铜及其合金的质量控制, 主要是检验纯度和确定晶粒度。另外, 铸造合金还需进行一般结构评估。铜较软、延展性好, 特别容易发生机械变形。因此, 研磨第一步中就应该小心地采用尽可能细的粒度。纯铜采用中软或柔软抛光布进行金刚石抛光, 时间要适当。用OP-S悬浮液进行化学-机械终抛非常重要, 可以获得无划痕表面。另外, 无铅锻造合金还可以采用电解抛光。铜可以比较容易地用普通侵蚀剂进行侵蚀, 而着色腐蚀可以展现出铸造青铜的一些特色结构。

作者

Elisabeth Weidmann, Anne Guesnier, Struers A/S

声明

感谢德国Ople的Gebr. Kempe准许复制图13的泵壳和图4的阀门照片。

感谢奥地利Amstetten的Buntmetall amstetten Ges.m.b.H.提供试样材料, 感谢Silvia Topsever和Siegfried Pirschl提供支持。

感谢奥地利Enzesfeld的Enzesfeld-Caro Metallwerke AG准许复制图8、9和14, 感谢Andreas Drivodeilts的支持。

感谢德国斯图加特市Max-Planck Institut für Metallforschung的G. Kiessler和G. Elsner准许复制图15和图16。

感谢德国杜塞尔多夫市Deutsches Kupferinstitut (德国铜协会) 准许复制图3。

感谢德国Willich市Struers GmbH的Wieland Fischer提供显微照片图1和图2。

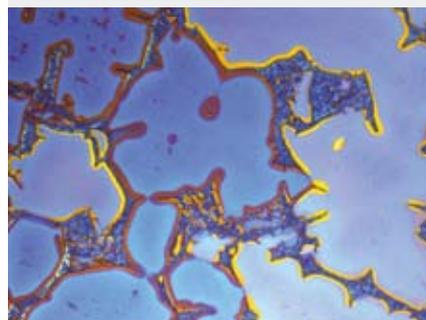
参考文献

最新印刷信息来自德国杜塞尔多夫Deutsches Kupferinstitut。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。

Handbuch der metallographischen Ätzverfahren, M. Beckert und H. Klemm, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1976。

Metallgraphische Anleitung zum Farbbätzen nach dem Tauchverfahren, E. Weck, E. Leistner, Deutscher Verlag für Schweißtechnik, Düsseldorf, 1982



铝青铜, Klemm着色腐蚀, 明场, 放大200x。