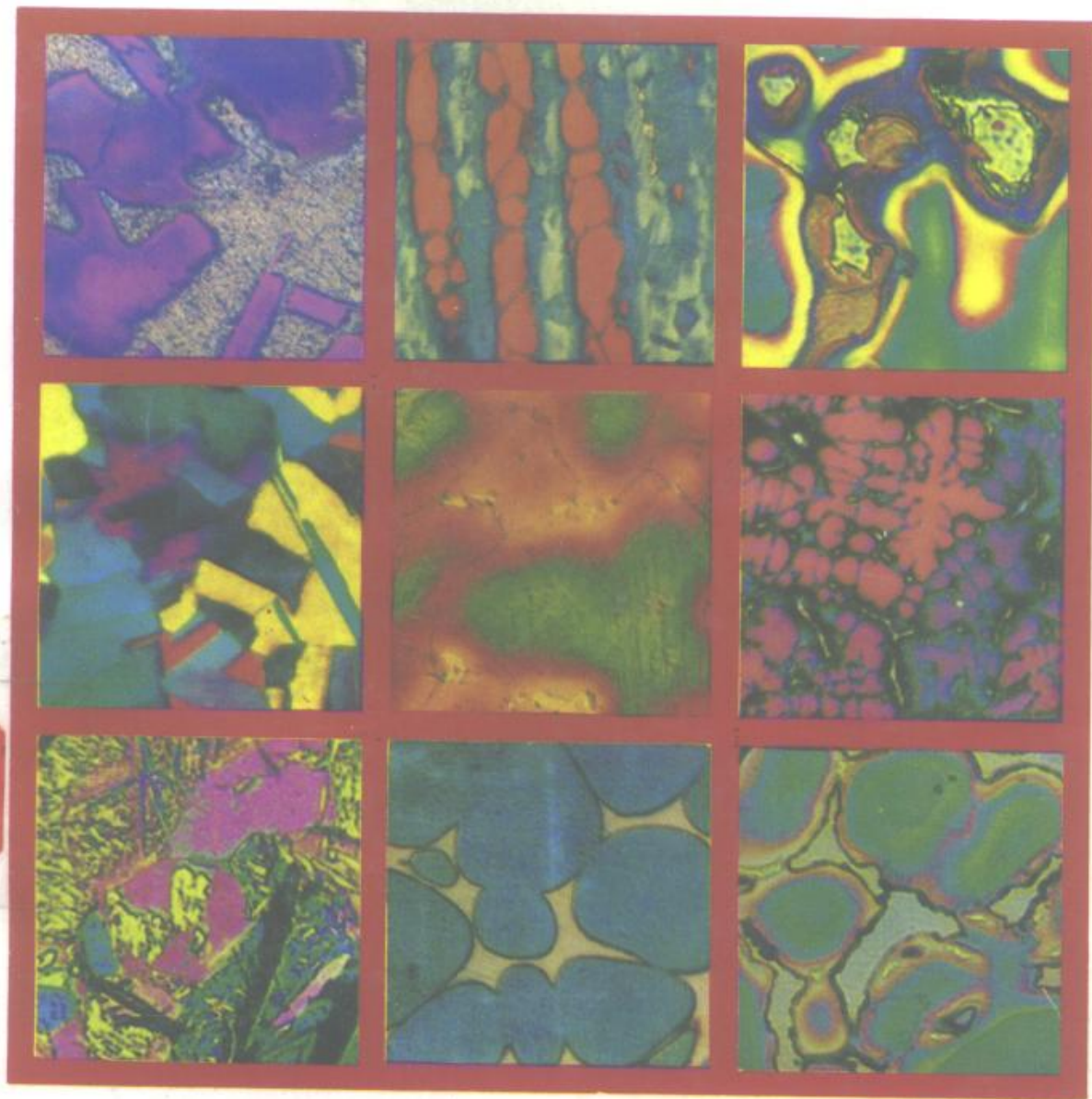


彩色金相技术

[原理及方法]

CAISE JINXIANG JISHU

《彩色金相技术》编写组



彩色金相技术

(原理及方法)

《彩色金相技术》编写组

国防工业出版社

内 容 简 介

本书为《彩色金相技术》一书的原理及方法部分，主要介绍了彩色金相的有关原理及方法。主要内容为：彩色金相概论、颜色光学基础、干涉膜金相学原理、彩色金相的电化学基础、电化学蚀刻沉积法、恒电位蚀刻沉积法、真空镀膜与离子溅射成膜法、热染法、彩色金相技术中的光学方法、样品表面的制备、彩色成像原理、彩色显微摄影技术、彩色胶片的冲洗技术、彩色金相照片的印放技术及彩色金相实验室的介绍等。

本书内容丰富，图文并茂，理论联系实际，是一本非常实用的工具书、教材与参考书。

本书可供从事材料科学、金相、热处理及摄影工作的科技人员学习与使用，也可作为理工科院校的教材及教学参考书。

彩色金相技术

(原理及方法)

《彩色金相技术》编写组

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×11681/32 印张13¹/₁₆ 341千字

1987年12月第一版 1987年12月第一次印刷 印数：0,001—5,000册

ISBN 7-118-00145-7/TG12 定价：4.15

序 言

物理冶金学的任务在于研究金属及合金的成分、组织和性能之间的关系，而这些研究的深度主要依赖于人们对金属内在组织的认识。在揭示金属内部组织的漫长道路上，光学金相技术是揭开金属显微组织奥秘的先驱。近三十年来，尽管随着电子光学测试技术的蓬勃兴起，使近代物理冶金学得到进一步发展，但是它们并不能取代传统光学金相，而后者依然是解决生产实际问题所不可缺少的重要手段。因此，提高光学金相实验技术水平，在当前，依然具有重大的现实意义。

光学金相技术的发展已有一百多年的历史了。虽然人们早就利用热氧化法或某些化学浸蚀剂，把金属或合金的显微组织染成五颜六色，但是彩色金相发展为一项专门的技术，也还只是近二十年的事。彩色金相主要是通过特殊的方法利用光的薄膜干涉现象，使金属或合金的组织显示成不同的颜色，和黑白金相相比，她具有许多优点：首先，彩色金相具有更高的鉴别力，其次，由于光的薄膜干涉对于显微区域中的成分偏析，晶粒位向以及应力状态等都很敏感，因此，彩色金相能够提供更加丰富的显微组织及其他很有意义的信息；此外，彩色金相是显示难于浸蚀的合金或复合材料组织的有效方法，而黑白金相，往往是无能为力的。正是由于这些优越性，使彩色金相新技术显示了强大的生命力。

近十年来，彩色金相的应用在国外已比较普遍，我国发展也较快，但是，关于彩色金相的系统理论和具体实验技术的资料，仍很缺乏。本书是一本有关彩色金相的专著，她具有两方面的特点：其一，本书把颜色光学、干涉膜金相学、电化学、各种彩色显示方法以及彩色摄影技术等融为一体，以彩色衬度为主线，初步形成了较完整的彩色金相的理论、方法和技术的体系；其二，本书除

引用了大量的文献资料外,还包含着作者多年的研究成果和经验,下册中所收集的彩色金相图片,基本上都是作者和国内一些同志的作品,每幅图都注有详细的技术参数,它符合我国的实际条件,从而增加了本书的实用价值。

我相信,本书的出版对于提高我国的金相实验技术水平,一定会起到积极的作用。

师 公 书
1986年1月于北京

前 言

彩色金相技术主要是通过物理或化学的方法，在样品表面上形成一层干涉膜，利用光的薄膜干涉效应，使金属的显微组织产生鲜明的彩色衬度。这种方法不仅大大提高了光学金相的鉴别能力，而且能够显示一般金相方法无法看到的组织细节。此外，一张鲜艳而别致的彩色金相照片，将给人以美的享受。彩色金相技术是光学金相技术的重大创新，使传统的光学金相技术焕发出青春的活力，并展现了广阔的前景。

彩色金相技术涉及面广，它涉及到颜色光学、薄膜光学、电化学、金相学及彩色摄影技术等广阔的领域，已初步形成自己的体系。近十多年来，在国外发展较快，国内不少单位也开展了应用研究。兵器工业部所属的北京工业学院、华东工学院、五二研究所等，也分别进行了这方面的研究，最长的已有近十年的历史。为了推动彩色金相新技术在我国的广泛应用，近年来，编著者们在北京、南京举办了多次彩色金相讲习班，受到多方面的鼓励和支持，纷纷要求公开出版讲习班教材。但是，到目前为止，国内外尚无这类系统而实用的专著，对于推广应用深感不便。正是为了适应客观需要和广大读者的迫切愿望，兵器工业部科技局及时地组织了本书的编写工作。

本书分原理及方法和应用图册两部分。全书综合了国内外的重要文献资料，更主要的是反映我们自己的一些研究成果和经验，力求具有较大的实用性。

原理及方法一书的各章按所编章节顺序分别由吴培英、周柏森、钟家湘、张永秀、封文瑜、伊秀珍执笔，最后由吴培英、钟家湘、周柏森进行了全书的统编工作。

兵器工业部科技委副主任张锐生高级工程师对本书编写工作

自始至终给予了热情的支持。张盛英工程师组织了本书的编写,并主持审稿,对本书的尽早问世,起了很大的推动作用。

全书的主要章节,请北京工业学院石霖教授、熊楚才副教授进行了审阅,并提出了许多宝贵的意见。中国科学院学部委员师昌绪教授为本书写了“序”,在此深表感谢。

本书中引用了许多论文和著作中的数据和图表,对这些作者在此表示感谢。

由于我们的工作还不够深入,水平有限,而且仓猝成稿,肯定有不少欠妥之处,希望广大读者指正。

编 著 者

1985年12月于北京

目 录

第一章	彩色金相概论	1
第二章	颜色光学基础	17
一	颜色视觉的基本概念	17
二	彩色衬度	20
三	色品图简介	26
第三章	干涉膜金相学原理	31
一	薄膜干涉现象与干涉色	31
二	干涉色的彩色衬度	35
三	光学常数的测定	48
四	利用干涉膜提高黑白衬度	57
五	多层膜的干涉	62
第四章	彩色金相的电化学基础	65
一	单电极的电化学行为	66
二	双电极体系的电极过程	74
三	多电极体系的电极过程	87
第五章	电化学蚀刻沉积法	91
一	干涉膜电化学沉积的原理	91
二	电化学沉积干涉膜的操作技术	105
三	电化学蚀刻沉积干涉膜的应用	113
四	电化学沉积膜的结构与重现性	116
第六章	恒电位蚀刻沉积法	119
一	方法的由来	119
二	电解液的类型与选用原则	120
三	影响极化曲线的各种因素	124
四	实验技术	128

五	应用范围	139
第七章	真空镀膜法与离子溅射成膜法	143
一	真空镀膜法	143
二	溅射成膜法	153
三	膜厚的测量方法	164
第八章	热染法	168
一	金属氧化的热力学条件	168
二	金属氧化膜的形成机理及其结构特征	169
三	氧化膜成长的一般规律	175
四	热染法的实验技术	177
五	热染法的应用范围	190
第九章	彩色金相技术中的光学法	194
一	暗场照明法	194
二	偏振光干涉法	195
三	微差干涉衬度	214
四	光学合成法	219
第十章	样品表面的制备	222
一	机械磨光和表面损伤	223
二	机械抛光	227
三	电解抛光	233
四	其它抛光方法	239
第十一章	彩色成像原理	242
一	三原色及三补色	242
二	成色方法	244
三	彩色多层片及彩色还原	247
四	彩色片的特性曲线	254
五	多层片的彩色平衡与失真	258
第十二章	彩色显微摄影技术	264
一	彩色感光片	264
二	色温	269

三 彩色显微摄影	278
四 彩色显微摄影常见缺陷	286
第十三章 彩色胶片的冲洗技术	288
一 彩色显影原理	288
二 冲洗彩色胶片所用药品	288
三 彩色反转片的冲洗工艺与配方	291
四 彩色负片的冲洗工艺与配方	298
五 冲洗彩色片的操作要领	303
六 影响彩色片影像质量的因素	304
第十四章 彩色金相照片的印放技术	306
一 彩色相纸	306
二 颜色校正	308
三 彩色照片的印放	313
四 彩色相纸的冲洗技术	322
五 印放彩色照片应注意的问题	328
第十五章 彩色金相实验室	331
一 彩色金相制片室	331
二 彩色金相显微镜室	342
三 彩色暗室	350
附录	361
〔附录一〕 化学元素的原子量与晶体结构	361
〔附录二〕 化学试剂名称一览表	365
〔附录三〕 各类合金的恒电位浸蚀方法	369
〔附录四〕 各种电解抛光液的配方, 适用范围及 主要工艺参数	373
〔附录五〕 部分彩色感光材料一览表	382
〔附录六〕 彩色相纸冲洗药品性能介绍	390
〔附录七〕 彩色相纸的冲洗液配方和冲洗工艺	397
参考文献	405

第一章 彩色金相概论

彩色金相技术属于干涉膜金相学。所谓干涉膜金相学就是通过物理或化学的方法，在合金样品的表面上形成一层干涉膜，通过薄膜干涉将合金的微观组织显示出来。

薄膜干涉显示合金组织的依据是：不同的合金相其光学常数不同，或膜的厚度不同。当采用白色光照明，在显微镜下进行观察时，由于薄膜干涉效应，不同的相将呈现不同的干涉色，即通过彩色衬度对组织进行显示，则形成彩色金相。反之，若照明光源采用适当波长的单色光，则所显示的组织将呈现理想的黑白衬度。显然通过照明光源的改变，可以将干涉膜显示的合金组织由色彩鲜艳的彩色衬度转换成灰度分明的黑白衬度。

由于人们的眼睛对彩色的差异是敏感的，利用彩色衬度来区分合金组织比较准确可靠，故彩色金相技术是干涉膜金相学的主要内容。但是上述衬度转换也是重要的，从下面将要介绍的应用实例可以看出，利用这种衬度转换来分析组织，在很多情况下是方便的。

光学显微镜用于合金组织的研究，由索拜（Sorby）开始至今已有一百年的历史，对揭穿合金内部组织的奥秘起了十分重要的作用。几十年来，一方面新型的、鉴别率高的、功能齐全的各式金相显微镜相继问世；另一方面，针对不同类型的合金，创造了显示其内部组织的各种试剂及显示方法。但总的来说，所显示的合金组织都是黑白衬度，即不同的合金组织呈现不同的灰度。但是利用灰度差别来区分组织，很多情况下是不够灵敏的。

随着材料科学的高速发展，对金相分析技术提出了更高的要求。主要有两个方面：其一是大幅度提高放大倍率，以便于观察合金内部的组织细节。这一要求由于电子显微镜日新月异的发展

而获得解决；其二是提高鉴别各种合金相的精确度，这也是定量金相提出的要求。传统的化学蚀刻法由于单纯靠化学试剂蚀刻合金表面以造成浮凸，利用反射光的强弱不同所引起的黑白衬度来鉴别组织或相，其所能提供的合金组织信息十分不够，并且还会因蚀刻而导致合金组织轮廓的扩大，或产生各种假象，从而歪曲了真正的各种合金组织。显然，必须在显示法上有所创新。

鉴于大多数化学试剂都不同程度地使合金组织产生假象，使组织失真，因此必须探索新的方法，使样品表面根本不受蚀刻，而是利用合金相本身固有的物理性质（光学常数），通过薄膜干涉，在显微镜下彼此区分开来；或者样品表面仅受轻微蚀刻，而主要靠薄膜干涉将组织显示清楚。所有这些都是崭新的显示方法，是显示合金组织的重大革新，是光学金相的重要发展方向。

通过薄膜干涉所显示的合金组织，一般情况下都是彩色的。随着彩色摄影、彩色放大洗印技术的快速发展，彩色金相受到了很大的推动。干涉膜金相学是颜色光学，薄膜光学，电化学和金相学的综合学科。

现将合金组织的显示方法汇总如下：

显示合金组织的方法

一 不改变样品表面状况者（纯光学法）

- （1）斜射照明
- （2）偏振光
- （3）相衬
- （4）干涉衬度

二 改变样品表面状况者

1 样品表面受蚀刻而不形成干涉膜

- （1）化学蚀刻（传统蚀刻法）
- （2）电解蚀刻

2 表面受蚀刻并同时形成干涉膜

- （1）阳极蚀刻沉积
- （2）热染

(3) 与样品表面反应的蚀刻沉积

3. 样品表面形成沉积膜而无蚀刻现象

(1) 电解沉积膜

(2) 离子溅射成膜

(3) 真空蒸镀膜

(4) 不与样品表面反应的化学沉积

上列各种显示方法中,改变样品表面状况的2、3项均为干涉膜金相法。其共同的特点是无论对样品表面有无蚀刻作用,均有干涉膜形成。其中离子溅射成膜与真空镀膜均属物理方法,而且均形成均匀厚度的干涉膜、这种方法首先由佩珀哈弗(Pepperhoff, W.)提出,由于不同的合金相其光学常数不同,经薄膜干涉后将产生不同的彩色衬度,因而是最精确的方法。上列的阳极蚀刻沉积膜与电解沉积膜均属恒电位法,即样品表面上的沉积膜都在恒定的电位下形成,因而重复性好。上述的与样品表面起反应的蚀刻沉积膜与不起反应的沉积膜均属化学试剂成膜法。对于这种方法,H. 克莱姆(Klemm)及E. 贝拉哈(Beraha)做出了很大的贡献。由于不需要任何设备,因而都是操作简便的方法。所有这些方法,本书后面的章节都要较详细地予以介绍。

彩色金相的特点是提高光学金相的鉴别能力,能够观察到一般显示方法无法分辨的组织,和无法看到的组织细节。下面举几个典型的实例:

1. 成分偏析的显示

偏析现象主要发生于化学成分复杂的合金中,如高合金钢、耐热铝合金等。合金的成分愈复杂,偏析状况就愈严重。有些钢材虽然在生产过程中进行过锻压和扩散退火,而且严格控制锻压比,而枝晶偏析依然十分严重。成分偏析必然导致显微组织不均匀,金相分析中经常碰到的马氏体分布的不均匀,大块残余奥氏体独立存在,一般都是枝晶偏析的后果。制备金相样品过程中,进行化学蚀刻时,表面明暗不匀也是偏析造成的。

图1-1(见书末)为18Cr2Ni4W A钢真空渗碳层,采用克莱

姆(Klemm)试剂沉积膜所拍摄的彩色组织。由图中看出其成分偏析十分严重。有黄、蓝、红三种层带。图 1-2 为电探针的分析结果。这两个图为同一部位，因之分析结果与金相组织是完全对应的。从分析结果还可以看出，上述偏析主要是铬而不是镍。

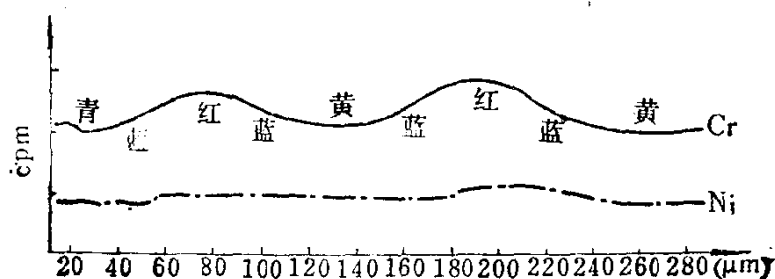


图1-2 探针扫描记录曲线

扫描试验条件:

试样号	元素	量程	时间常数	纸速 mm/min	样品速度 μm/min
I-1-1	Cr	3×10^4	0.5	20	10
	Ni	3×10^4	0.5	20	10

图 1-3(见书末)为含磷(P)为 0.08% 的普通碳钢，在 $\alpha + \gamma$ 两相区 (875°C) 加热 5h 冷却后的显微组织。图中黄色区域与蓝绿色区域的含 P 量是不相同的。一般称之为相变偏析。其形成原因是由于 P 在 α 及 γ 中的溶解度与扩散系数是不相同的 (907°C 时, $D_\alpha/D_\gamma = 45$)。当 α 转变为 γ 时，一部分 P 被排挤到未转变为 γ 的 α 相的周围，形成了 P 的富集区。组织的显示采用焦亚硫酸盐溶液。由于含 P 量不同的区域，沉积膜的厚度不同，因而具有不同的颜色。蓝绿色区域为低 P 区，而黄色区域为高 P 区。

2. 复杂合金的组织鉴别

成分复杂的高合金钢，一般组织也比较复杂，尤其复杂的是连续冷却转变组织和化学热处理的渗层组织。有一些合金相则形貌十分相似，如马氏体与下贝氏体，各种碳化物与氮化物等。所有这些组织若采用传统的显示方法，是很难区分清楚的。下面举几个实例：

(1) 活塞铝合金中各种化合物相的鉴别

最常用的活塞铝合金为 ZL109 合金。其化学成分为：11~13% Si、0.5~1.5% Cu、0.8~1.5% Mg、0.5~1.5% Ni(余为 Al)。成分比较复杂，属于耐热铝合金。其铸造组织中含有多种化合物相。若采用传统的显示方法 (0.5% HF 水溶液)，则各类化合物只能从形貌上去辨认，有时有一定困难。若采用干涉膜金相法，则既可以从形貌，又可以从颜色上去区分，鉴别比较准确可靠。图 1-4 (见书末) 为砂模铸造的 ZL109 合金采用化学蚀刻沉积膜所显示的彩色金相组织。所采用的试剂成分为：5 g 钼酸铵、10 g 硫代硫酸钠、20 ml 蒸馏水。图中蓝色鱼骨为 Mg_2Si 相；棕黄色片为 Al_3Ni 相，基体为 α 固溶体。 Al_3Ni 相上的红色圆圈为电探针分析时的电子束痕迹。

(2) 下贝氏体与马氏体的区分

长期以来，下贝氏体与回火马氏体在金相显微镜下进行区分是困难的。随着电子显微镜的发展，这种区分虽不成问题，但在生产实践中，在光学金相显微镜下对这两种相进行区分，仍然是最常用的方法。特别是当需要定量数据时，低倍率下进行组织鉴别更是重要的。

在光学显微镜下，对下贝氏体及马氏体组织进行区分时，若采用传统的显示方法，仅仅对十分快的淬火速度下所获得的马氏体是可能的。如果样品在亚稳状态的奥氏体区域进行变形，或者以比较慢的冷速进行淬火（如氮气强吹），则得到的马氏体均伴有回火。这时无无论对马氏体及下贝氏体的定性还是定量都是困难的。若采用干涉膜金相法（进行溅射成膜），却可以清楚地并可靠地将马氏体与下贝氏体区分开来。

图 1-5 (见书末) 为采用溅射成膜，在白色光照明下所显示的金相组织。材料为 35CrNi18 钢 (35CrNi2)，热处理为由 γ 区快冷到 500℃ 进行冷变形（变形量为 36%），然后冷却到 340℃ 进行恒温保温，最后进行水淬火。图 1-5 中贝氏体为红棕色、白点为加热时未溶入奥氏体区的碳化物，基体为马氏体。若显微镜光路中插

入 $\lambda = 502 \pm 8\text{nm}$ 的干涉滤光片进行观察, 则可获得灰度分明的黑白衬度。当用定量显微镜对下贝氏体作定量测量时, 其量约为 37.5%。若采用磁性法进行定量测定, 下贝氏体约占 35%。二者十分接近, 这充分说明干涉膜金相所显示的结果是可靠的。

(3) 合金钢中各类碳化物 ($M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 、 M_6C) 的区分
用传统的化学蚀刻法来区分 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 以及 M_6C 十分困难。因为在可见光波长范围内, 这三种碳化物的反光能力比较接近。随着照明光源波长的增大, 它们的反光能力虽有所增加, 但仍是接近的, 如图 1-6 所示。从图中还可看出, 它们的反光能力介于 51~62% 之间, 差别不大。

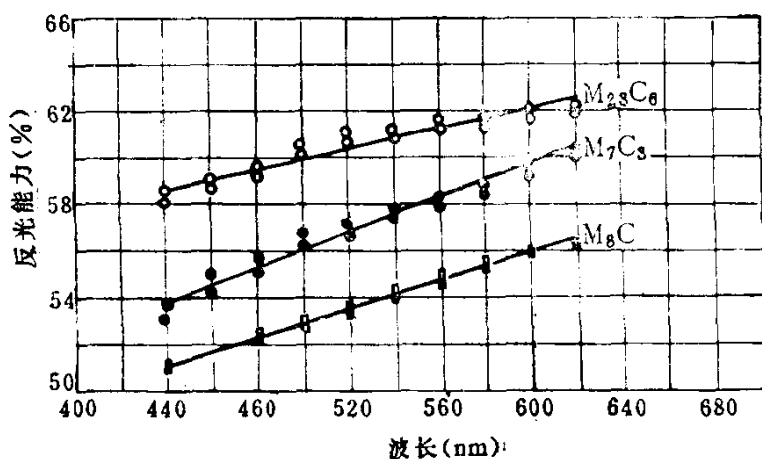


图1-6 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 以及 M_6C 的反光能力 (表面无干涉膜)

若采用干涉膜金相法, 则它们之间的区分比较容易实现。现以 GX40CrNiSi2520 (40Cr25Ni20Si) 铸造高温合金为例。为了使其组织中的碳化物颗粒较大, 采取在 1000°C 退火 14000h 的热处理。显示方法采用真空镀膜, 即在样品表面上蒸镀一层 ZnS 干涉膜。这种情况下这些碳化物的反光能力如图 1-7 所示。

从图中可以看出, 蒸镀 ZnS 干涉膜后, 这三种碳化物的反光最低值所对应的波长 (λ_1 、 λ_2 、 λ_3) 非常接近: $M_{23}C_6$ 为 510nm , M_7C_3 为 520nm 、 M_6C 为 530nm 。根据图中提供的数据, 可以计算出 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 之间的衬度 ($M_{23}C_6/M_6C$) 以及 $M_{23}C_6$ 与 M_7C_3 之间的衬度 ($M_{23}C_6/M_7C_3$)。其计算公式为:

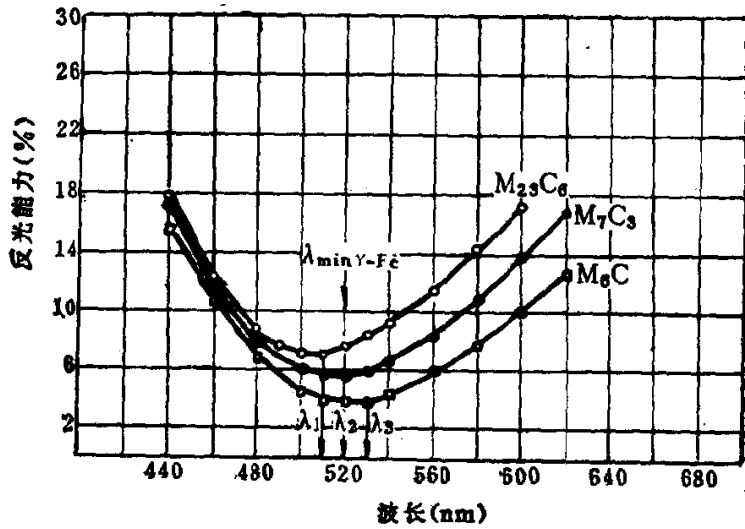


图1-7 表面蒸镀ZnS干涉膜后, $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 以及 M_6C 的反光能力

$$K = \frac{R_1 - R_2}{R_1}$$

式中 R_1 与 R_2 分别为两种相的反光能力, 而且 $R_1 > R_2$ 。现将计算结果画成 $K-\lambda$ 曲线, 在图 1-8 中列出。

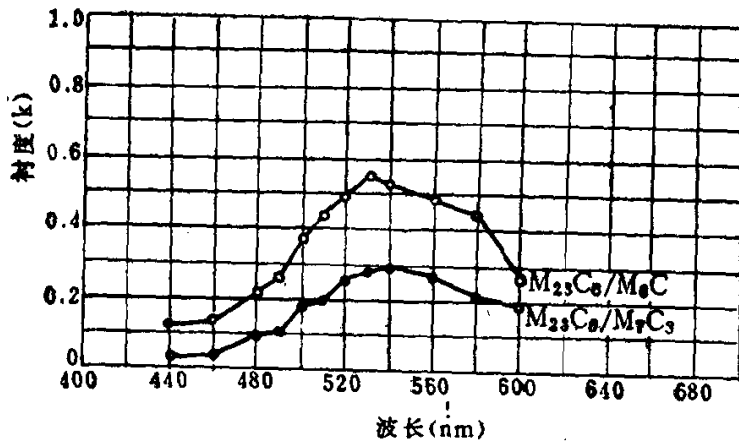


图1-8 根据计算画出的 $K-\lambda$ 曲线

由图可以看出, 若照明光源的波长选择得合适, 在金相显微镜下对 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 以及 M_6C 进行区分是完全可能的。

图 1-9 为照明光源选取 $\lambda = 540nm$ 时拍摄的组织照片。从照片清楚地看出: M_6C 呈黑色, $M_{23}C_6$ 为中灰、 M_7C_3 为深灰, 奥氏