

金相磨片的电解抛光 和电解浸蚀

Л.Я. 波比洛夫 著
Л.П. 扎依采娃
郝启燧 译

冶金工业出版社

А 20-116 Я

75.1
306
2

金相磨片的电解抛光 和电解浸蚀

Л. Я. 波比洛夫 著
Л. П. 扎依采娃

郝启燧 译

冶金工业出版社

Л. И. Поплов, Л. П. Зайцева
ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЕ и ЭЛЕКТРОТРАВЛЕНИЕ
МЕТАМОГРАФИЧЕСКИХ ШЛИФОВ
Металлургиздат (Москва 1955)
金相磨片的电解抛光和电解浸蚀

郝启燧 译

— * —

冶金工业出版社出版 (北京市灯市口甲45号)
北京市书刊出版业营业许可证出字第093号
冶金工业出版社印刷厂印 新华书店发行

— * —

1959年8月 第一版
1959年8月 北京第一次印刷
印数 4,010 册

开本85×1169·1/32·220,000字·印张9 $\frac{28}{32}$ ·

— * —

统一书号 15062·1716·定价 1.20 元

本書系統地介紹用電解拋光和電解浸蝕方法製備金相磨片的新技術，材料極其豐富。

本書的讀者對象為工廠和研究機構的電化學實驗室和金相實驗室的工作人員，而對高等學校電化學和金相專業的大學生，以及從事用其它物理方法研究金屬的專家，亦有所補益。

序 言

高級優質金屬和合金产量的不断增长与性能的不断改善，以及新品种特种抗氧化合金、耐热合金、耐酸合金等的陸續炼成，于是要求金屬学家精通和发展研究金屬和合金性能的新方法，借以能更充分、更深刻地了解它們的性能。

解决这一問題需要克服相当大的困难，首先，因为这些合金对于普通浸蝕剂作用的安定性提高了；其次，用机械加工方法制备磨片表面时，会使磨片表层金屬的結構或多或少地产生一些变化。

由于上述情况，不仅难于采用那些完善的新的研究方法，如偏振光、电子显微鏡检查、发色紫外綫显微鏡检查之类，而且又不能充分利用最通行的研究方法——显微組織分析法。尽管研究試驗金屬的新方法（物理方法、物理机械方法和物理化学方法等）已有广泛发展，而显微組織分析法直到现在仍然是主要研究方法之一。

因此，快速而不改变金屬結構的制备金相磨片的方法，特别是电解抛光和电化学浸蝕，就具有特殊的意义。

早在1909年，俄国就发明了金屬的电解抛光法 [1、2]，但是，直到现在才在工业上获得广泛的应用，这方法的主要优点是：技术簡單；对金屬表面沒有不良作用；可以大大加速那些不易用机械方法抛光的金屬和合金的抛光操作过程。

不过，这些方法在理論上的研究还不够，实际应用方面的报导也极不一致，局部地还有抵触。

本書綜合和系統地整理了文献中已有的关于金相磨片电解抛光和电解浸蝕問題的資料，并介紹了著者的实际經驗。

关于一般准备磨片方法的实质和技术問題，本書中沒有贅述，因为它們在專門文献 [3—14] 中已經有了詳尽的說明。本

書也沒有涉及非金屬夹杂的电化学显露問題，以及用电解抛光法准备各种物理机械研究和物理化学研究的試样的問題。

本書的前一部分是将資料根据工艺特征加以分类和系統化。而后一部分則是按照磨片材料的特点編写。著者从許多可能的处理資料的方案中，选择了这种比較切合实用的一种。

Г. Т. 巴赫瓦洛夫同志中肯的批評，在頗大程度上帮助消除了本書的許多缺陷，著者謹此致謝。

目 录

序 言

第一章 金相磨片的制备方法	1
1. 制备金相磨片的基本方法	1
2. 金属和合金显微组织的显露	6
第二章 电解抛光和电解浸蚀的原理	13
3. 电解抛光和电解浸蚀过程的近代概念	13
4. 影响电解抛光和电解浸蚀过程的主要因素	24
5. 经过电解抛光和电解浸蚀的金属表面的性质和特点	45
第三章 金相磨片电解抛光和电解浸蚀用的设备和工艺方法	73
6. 设备和辅助工具	73
7. 电解抛光用的电解液	103
8. 电解浸蚀所用的电解液	149
第四章 黑色金属磨片的电解抛光	156
9. 显微磨片制备的技术	156
10. 铁和碳素钢的抛光	159
11. 铸铁的抛光	175
12. 合金钢的抛光	181
第五章 有色重金属磨片的电解抛光	194
13. 铜的抛光	196
14. 黄铜和青铜的抛光	197
15. 其它有色金属和合金的电解抛光	202
第六章 轻金属及合金的磨片的制备	219
16. 铝及其合金的抛光	221
17. 镁的抛光	234
18. 其它轻金属的抛光	236
第七章 稀有金属和重金属及其合金的磨片的电解抛光	238
19. 银和金的抛光	238
20. 铀及其合金的抛光	241
21. 其它稀有金属的抛光	244

第八章 黑色金屬磨片的電解浸蝕	217
22. 碳素鋼和鑄鐵的浸蝕	249
23. 合金鋼的浸蝕	249
24. 高合金鋼內碳化物和 σ -相的浸蝕顯露	261
第九章 有色重金屬及其合金的磨片的電解浸蝕	281
25. 銅及其合金的浸蝕	281
26. 鎳及其合金的浸蝕	283
27. 其它金屬的浸蝕	285
第十章 輕金屬及其合金的磨片的電解浸蝕	286
28. 鋁及其合金的浸蝕	286
29. 鎂及其合金的浸蝕	288
30. 其它輕合金的浸蝕	288
第十一章 電解拋光和電解浸蝕的特殊用途	289
31. 拋光和浸蝕供電子顯微鏡研究用的磨片	289
32. 拋光和浸蝕供紫外綫顯微鏡研究用和偏振光研究用的磨片	293
33. 變形的金屬和合金中錯動綫的顯露	294
34. 蝕象和晶間腐蝕傾向的顯露	297
35. 電解拋光和電解浸蝕的其它特殊用途	302
參考文獻	303

第一章 金相磨片的制备方法^①

1. 制备金相磨片的基本方法

在研究金屬組織时，需要从鑄錠、鑄件、鍛件或零件上切取試样，制备粗視磨片和显微磨片。

粗視磨片是指用来研究粗視組織的試样，粗視組織即肉眼或低倍（5~10倍）放大可见的組織。粗視磨片的大小可視被研究对象尺寸大小而異。大的鑄件、鍛件等通常是在不同部位沿不同方向（縱向和橫向）切取几个試样。

用来研究粗視組織的試样，先用砂輪和砂紙磨光，然后再用專門的試剂浸蝕，借以清晰地显露出金屬缺陷（裂紋、气孔、疏松等）以及金屬的粗視組織（粒度大小、金屬的均匀性、有无纖維狀組織等）。

显微磨片是指用于高倍（50~1200倍）放大下研究組織的試样。显微磨片的大小也常由被研究的零件或半制品的尺寸大小来决定；不过，最常见的还是采用下述标准試样：即直径10~15公厘、高10~15公厘的圓柱試样或10×20×20公厘的矩形試样。

当制备鍍、鍍之类的磨片时，要把試样安在特殊的夹具上，再进行磨光和抛光。常常是把小的試样嵌在金屬环內，再浇灌易熔合金把它鑲牢。

只有在試样的鏡面非常平整，能将光綫完全反射的情况下，才可能借反射光得到清晰的像。磨得不好的磨片，表面残留有粗糙不平之处，因而投射到表面上的光綫，只有部分被反射回来，通过物鏡和目鏡而达到观察者的眼睛，所以看到的像是一明暗不

① 金相磨片的制备方法詳載于参考文献〔3~12〕中。

均的圓影。

此外，实际工作經驗証明，不正确的研磨常常使金屬組織大为改变；因此，經過实践考驗，可以适用于制备磨片的方法是有限的，其中有：

- 1) 用砂紙机械磨光，繼之再用絨布抛光；
- 2) 加 ГОИ 研磨膏进行化学—机械研磨，繼之再用絨布抛光。

机械磨光和抛光。作金相研究用的試样表面需要依序进行一系列加工。首先，將試样表面用銼刀銼到差不多平整（仅适于軟質金屬），或者在砂輪上磨到将近平整。对于黑色金屬試样用硬度为 Cr1 和 Cr2 的砂輪，对于硬質合金用硬質为 CM 1 和 CM 2 的砂輪，对于有色金屬或輕金屬合金用硬度为 M 2 和 M 3 的砂輪。

磨削时磨料粒的銳楞把金屬微粒切下，当速度大的时候会发生大量的热，因此，在磨削时應該用水冷却試样，否則金屬組織將因受热而剧烈变化。

粗磨之后，用砂紙磨光試样表面：在玻璃板上用手工打磨、或者在旋轉輪上用机械打磨都行。磨光时依序由粗到細更換不同粒度的砂紙。通常先用 80 号砂紙，接着換用 100~200 号砂紙，最后用 240~320 号砂紙。

为要使磨片表面打磨得好，所以在每次更換砂紙号碼时必须也改变試样的运动方向，使它垂直于前一次的运动方向。而且，每次打磨应进行到把原先砂紙留下的綫痕完全去掉，并且完全盖上新砂紙磨痕时为止。

用最細的砂紙磨光后，在流动水中清洗試样，然后用絨布抛光到綫痕和打磨痕跡完全去掉为止。抛光一般不超过 4~5 分鐘。

抛光时，將絨布蘸飽調上極細的氧化铝或氧化鉻粉末的水浆；也可以用氧化鉄（紅粉）、氧化鎂和其它材料，但用之者較少。磨片抛光后，再用流动水清洗并迅速干燥之。

当制备软质金属和合金（如铝、铜、镁、锡及其合金）的磨片时，砂纸上要涂一层石蜡或石蜡的煤油溶液。用绒布抛光的操作与前同。

用机械方法制备显微磨片，虽然是金相研究实践中采用得最广泛的方法，但是，它同时也有着许多根本性的缺点，主要为：机械磨制工作繁重费时；砂纸和抛光绒布消耗量很大；在磨片的抛光表面上会产生变形冷硬层，它会改变金属组织的真实面貌〔38~40〕。

在作金属的特种研究时，如电子显微镜检查、微观硬度的试验等，绝不允许在磨片的抛光面上有冷硬层存在；因为产生变化的金属层妨碍金属和合金组织显露的清晰性，而显露纯金属组织时尤其困难。

化学—机械研磨。И. В. 格列边希柯夫院士提出和设计的化学—机械研磨法跟前述方法有原则上的不同。最常采用的研磨材料是ГОИ研磨膏，其中除磨料外，还加有与被加工金属表面能起化学作用的表面活性物质〔15〕。研磨膏与作用于金属表面，生成极薄的硫化物或氧化物薄膜；当试样在研磨器上运动时，则此薄膜被从试样表面凸起处刮下而填在凹处。交替地氧化和从试样凸起部分刮下薄膜，最终乃将试样表面整平——也就是磨光了。

进行化学—机械研磨时需要磨石和三块玻璃板，即三个研磨器，每种研磨膏分别用一块。

磨片的制备可归纳为下述操作：

- 1) 用刚玉砂轮或金刚砂轮将磨片表面磨平；
- 2) 分别在三个研磨器上，依次用不同等级的研磨膏（粗、中、细）进行研磨；
- 3) 用绒布抛光使成镜面。

研磨可在玻璃板上用手工进行，也可在磨床上进行机械研磨。手工研磨时，用几滴煤油把玻璃板润湿，然后涂上均匀的一

层研磨膏，将试样依着一个方向来磨。当换中等研磨膏时（换另一块研磨器），把磨的方向改变90度，磨到粗研磨膏留下的线痕消失为止。在第三个研磨器上用细研磨膏来磨，再把磨的方向改变90度，磨到中等研磨膏所留的线痕磨掉为止。

用绒布抛光时，通常使用氧化铝或氧化镁，有时也可用特别细的研磨膏。

使用研磨膏研磨的主要优点为：

- 1) 磨光边缘不会被磨塌；
- 2) 可以在大型制件上做出磨片而不必将它损坏。

除ГОИ研磨膏外，还可用铬铝研磨膏和其他研磨膏。

疏松材料的试样的制备。在制备疏松材料试样及带有易崩落夹杂物的材料的试样时，在最后抛光前，应将试样加热到70~80℃，浸入熔化的石蜡中，待冷却后，用棉花把多余的石蜡拭去，最后用绒布将试样抛光。

此方法可用来制备灰铸铁和可锻铸铁以及其它疏松合金的试样。

易氧化合金磨片的制备。含砷金属或砷土金属合金的磨片，由于其表面很快会被氧化和水化，所以用一般方法制备是不可能的。

按照A.Б.保奥姆的办法，为了防止氧化，在用磨石将试样表面打光后，立即用ГОИ研磨膏和松节油磨光和抛光。在抛光快结束前，用松节油将砂轮冲湿，然后迅速用棉花在磨片表面涂上胶液（在10毫升乙醚中含0.1~0.2克香柏油或加拿大胶的溶液）。乙醚挥发后，在磨片上留下一层极薄的透明胶膜，它并不妨碍显微组织的研究。

在有必要进行再浸蚀时，可以用乙醚将磨片润湿，然后并擦净。

金属陶瓷硬质合金磨片的制备。制备硬质合金磨片的方法与普通制备磨片方法的主要不同之点，即是采用金刚石粉和碳化硼

作磨料。

按 H. H. 夏伯罗夫的意见，制备磨片的工序如下：

- 1) 用金刚砂輪磨平表面；
- 2) 在鑄鉄板上用煤油和碳化硼粉(粒度 5~15 公忽)研磨；
- 3) 用旋轉鑄鉄盘 ($n=800$ 轉/分) 加酒精和 金刚石粉研磨两次：第一次金刚石粉粒度为 3~5 公忽，第二次为 1~3 公忽；
- 4) 用旋轉木輪以金刚石粉油浆抛光，金刚石粉粒度为 1~2 公忽；
- 5) 用細毡以金刚石粉最后抛光，金刚石粉粒度为 1 公忽。

金刚石粉油浆可以用下述成分的溶液代替：5~7 毫升 20% 的苛性鉀溶液，5~7 毫升 20% 的赤血盐溶液，40 克試剂氧化鋁，900 毫升蒸餾水。

制备磨片的电解法^①。电解抛光乃是在特定条件下进行的金屬阳极溶解过程，它能获得平滑光亮的抛光表面。

电解抛光时，將經過机械磨削的試样浸入电解槽中作为阳极于給定规范(电流密度和电解液溫度)下保持一定時間，然后取出、清洗并干燥之。

磨片的电解抛光表面的质量决定于：电解液的成分和本性、电解液溫度、电流密度、抛光時間、被抛光金屬的成分和质量等因素。

电解抛光的主要优点是：在磨片表面沒有会改变金屬原来組織面貌的变形层，因为在阳极溶解时已把以前加工所造成的变形金屬层剝蝕掉了，所以磨片表面完全沒有机械变形和热变形；在机械粗加工之后，可能直接制取合于金相分析用的表面，于是大大加速磨片的制备过程，同时免除細砂紙、研磨膏和絨布的消耗。

在电解显蝕抛光时，有許多机会，在显现金屬或合金的显微組織的同时，还清晰地显露出粗視組織，这就有可能把这两种金

① 制备磨片的电解法在文献 [16~29] 中有过詳細叙述。

相分析方法結合起来。抛光所需的时间不受抛光表面的大小和形状的影响。

然而，电解抛光除了具有上述优点外，也存在一些本质上的缺陷，如：对化学成分不均匀和微观偏析敏感，非金屬夹杂过腐蚀非常急速，对金屬的机械加工和热处理的情况（鑄造、輾軋、热处理等）敏感性很高等。电解抛光对化学成分不均匀、微观偏析敏感和对金屬状态敏感，一般說来不能算是这种方法的缺点，因为电解抛光的这个特点，正可以利用来詳細研究机械抛光所不能显露的組織。

必須分別根据金屬和合金的类型，根据其化学成分和热处理情况来校准抛光规范，也是此方法的缺点。

必須指出，不能認為电解抛光是可以完全代替机械制备磨片的方法；恰恰相反，應該強調，将这种方法結合运用，互相驗証、互相补充，这样不仅是合理的，而且是必要的。在金相研究上可以采用电解抛光的范围示于表 1。

2. 金屬和合金顯微組織的顯露

保証清晰地显露出金屬显微組織的处理工序，是制备金相磨片工作中最重要的工序。

抛光良好的表面将投射于其上的光綫完全反射，因此，表面已經抛光的金屬或合金的組織，不专门加以显露是不可能观察到的。只有当合金中含有不同顏色的相，如：銅中的氧化亚銅，鉄和鉄硫合金中的硫化錳和硫化亚鉄，或者具有硬度显著不同的相而于机械抛光时形成凹凸的情况下，才可能直接在抛光之后就辨認出合金組織。

除上述者外，所有其余情况，为了显现組織都必須采用被称做浸蚀的处理，浸蚀是用来增大不同的組元之間的光学上差異。浸蚀的作用是使不同的組元形成对光綫不同的反射，或者在相与相之間显现鮮明的界限。

表 1

各种金相磨片制备方法的使用范围

用 途	机 械 抛 光 后 再 作 下 述 工 序			精 磨 后 再 作 下 述 工 序			粗 磨 后 再 作 下 述 工 序			电 解 抛 光 预 先 机 械 抛 光 不 准 备	
	化 学 浸 蚀	电 解 浸 蚀	电 解 浸 蚀	化 学 浸 蚀	电 解 浸 蚀	电 解 浸 蚀	化 学 浸 蚀	电 解 浸 蚀	不 浸 蚀	再 作 电 解 浸 蚀 或 化 学 浸 蚀	电 解 浸 蚀 或 抛 光
大批检验的显微组织研究……	+	+	+	○	+	○	-	+	+	+	+
导轨材(饭、带)的显微组织 分析……	+	+	+	○	+	○	-	+	+	+	+
显露金属和合金中晶粒边界…	○	+	+	○	+	○	-	○	+	+	+
详细研究单个组织复杂的磨 片的显微组织……	+	+	+	-	○	-	-	○	○	+	+
显微观偏析……	○	+	+	-	○	-	-	○	+	+	+
检查热处理质量……	+	+	+	+	+	+	-	○	○	+	+
非金属夹杂的定性和定量评 定……	+	+	+	○	+	○	-	○	+	+	+
测定碳化物偏析的级数……	+	+	+	○	+	○	-	○	+	+	+
显露结构和状态的局部缺陷…	○	+	+	○	+	○	-	○	+	+	+

代号：+ —— 广泛应用。
 ○ —— 有限制地采用。
 - —— 不采用。

单相合金则在浸蚀时得到各个晶粒的清晰轮廓。

通常在浸蚀时，合金的各组成元发生选择溶解或选择着色现象，而此两者往往又同时作用。

用浸蚀法显露组织的质量取决于许多因素，其中主要的是金属的化学本性和浸蚀剂的物理化学性质。此外，试样表面的机械加工状况，组织基元的分散程度，浸蚀剂或磨片的温度，浸蚀时间浸蚀过程中浸蚀剂的搅拌情况等对浸蚀结果均有影响。

已知的各种显露金属和合金组织的浸蚀^①方法有：

① 当初，溶剂浸蚀是显露磨片抛光表面组织的基本方法时，术语“浸蚀”就被用于金相学的实践中。现在，这一术语具有更为广泛的含义，它还泛指所有显露组织的方法。

- 1) 化学溶剂浸蚀法;
- 2) 表面氧化法;
- 3) 真空侵蚀法;
- 4) 凹凸抛光法;
- 5) 显蚀抛光法;
- 6) 磁力法;
- 7) 电解法;
- 8) 非金屬夹杂的显露。

化学溶剂浸蚀^①。在对显微磨片表面个别部分能作选择溶解的液体介质中浸蚀，乃是金相分析实践中最普遍采用的方法之一。

溶剂浸蚀的根据是金属中各个部分由于其化学成分或物理结构不同而具有不同的溶解速度的现象。

被浸蚀剂掩盖的金相磨片表面可以看作是多电极的电池，它是由许多自身连接在一起的微观电极——阳极和阴极构成的。金属中具有最负性电极电位的组元起微观阳极的作用，它溶解于电解液——浸蚀剂中，而在磨片表面形成凹陷。

电极电位比较正性的组元——阴极——不受侵蚀破坏，它只是把微观阳极溶解时释出的电子传递给电解液中的阳离子。于是，浸蚀的结果就形成可借以鉴别合金显微组织的凹凸表面。

溶剂浸蚀法用以显露晶粒边界，晶粒差异，成分不均匀，枝晶结构，以及合金中的不同组元。

当浸蚀纯金属或单相合金时，晶粒边界剧烈地溶解而形成凹陷，由于散射光线的缘故，从显微镜来观察，它显得暗黑。在晶界聚积着各种杂质，更促使晶粒边界强烈地凹蚀。

纯金属的晶粒，虽然化学成分相同，但因为在制备磨片过程中，晶粒系沿不同的结晶面被切断，所以在晶向上是不同的。由于晶体是各向异性的，故在试剂作用下晶粒在不同截面上的溶解

① 化学溶剂浸蚀詳載于参考文献〔3~12〕中。

程度将是不一样的。腐蝕較重的晶粒，因为反射光綫較少，所以在显微鏡下观察时显得較暗。

如在合金中有两个或几个电极电位值不相等的相，則在浸蝕之后，每种相的晶粒就受到程度不同的腐蝕，因而在显微鏡下就被清晰地辨别出来。在浸蝕时晶粒产生不同的着色，这可能是因为：在各个晶粒截面的表面上形成的薄膜厚度不一，它們使晶粒表面具有不同的色调。

为了显露出金屬和合金的显微組織，最常采用酸、碱和氧化剂的弱溶液。一般系将浸蝕剂溶在酒精中，它們的水溶液比較少用；因为酒精溶液能保証浸漬良好和使磨片表面較緩慢而均匀地溶蝕，同时还能减少浸蝕和干燥过程中磨片被氧化的危險。

对于鉄和鉄合金采用硝酸、苦味酸和盐酸作为浸蝕剂。对于鋼也可用 20~30% 的氢氧化鈉或氢氧化鉀的水溶液，或者在这两种溶液中加入 2% 的苦味酸。对于鋁和輕金屬合金采用氢氟酸、硫酸、盐酸等。

浸蝕銅和銅基合金（青銅和黄銅）的試剂，最适用的是氨溶液和氯化鉄的盐酸溶液。

氨水內必須含有氧化剂，才能溶解銅，通常是加过氧化氢。

真空浸蝕法。A.A. 巴依科夫和 H.T. 古德佐夫研究出的磨片真空浸蝕法，是研究合金在高溫状态时組織結構的最完善的准备方法。

A.A. 巴依科夫將鋼的磨片在真空中加热，借残余空气的氧化作用而浸蝕，然后，观察冷却了的磨片組織；因为試样完全冷却后表面上仍保持着加热时的原貌，故他用此方法測出了在浸蝕溫度时鋼的状态。运用这种实验，A.A. 巴依柯夫第一个証明：奥氏体是碳在鉄中的固溶体，并具有多面体結構。

真空浸蝕后，試样的抛光表面上的組織就清晰可见，这想必是由于晶界的金屬选择蒸发的結果。浸蝕时，整个金屬面上皆有蒸发，但晶粒边界上最为强烈。