

Tech-Notes

Using Microstructural Analysis to Solve Practical Problem

钛和钛合金的金相样品制备

Written by:

George Vander Voort (Buehler Ltd)



摘要：钛及钛合金的金相样品制备比钢更困难，其磨光和抛光效率非常低。过度剧烈的切割和磨光过程都会在 α 相中产生形变孪晶。对于纯度相对较高的纯钛采用冷镶嵌的方法比热压力镶嵌更为适合，因为热压力镶嵌有可能改变纯钛中氢元素的含量和分布。特别对于纯钛而言，在样品制备过程中想要去除划痕和塑性流变非常困难。

钛及钛合金由于其具有低密度、优异的强度与重量比、良好的耐腐蚀性和高的机械强度。所以其商业应用已经有50余年的历史。其缺点是钛及钛合金的生产成本非常昂贵。钛和铁一样具有同素异构转变，像钢一样，钛也可以进行热处理。而合金元素对低温的 α 相和高温的 β 相的稳定性都有一定的影响作用。在常温下，钛及钛合金其稳定相以含合金 α 、 $\alpha-\beta$ 和 β 相存在，另外两种相是：近 α 和近 β 相。

钛及钛合金的金相样品制备比钢更困难，其磨光和抛光效率非常低。过度剧烈的切割和磨光过程都会在 α 相中产生形变孪晶。对于纯度相对较高的纯钛采用冷镶嵌的方法比热压力镶嵌更为适合，因为热压力镶嵌有可能改变纯钛中氢元素的含量和分布。特别对于纯钛而言，在样品制备过程中想要去除划痕和塑性流变非常困难。

在早期的机械抛光工艺相当耗时，而且几乎所有的机械抛光方法在最后一步或最后两步抛光过程中使用含有侵蚀剂的抛光液。常用的化学腐蚀抛光剂参见文献6，电解抛光的方法往往能够得到较好的抛光表面。但是在电解抛光过程中电解液存在着一定得危险，这些电解液也具有有一些化学抛光的作用。对于钛及钛合金的常用的电解液和化学抛光液参见文献6。

二十世纪70年代和80年代，钛及钛合金的机械抛光方法仍旧延续着老的抛光方法，Springer 和Ahmed在1984年首次发表了关于钛及钛合金的抛光方法文章。

这就是三步的样品抛光方法，假设使用320grit砂纸来完成样品的磨平工序，但是情况可能不一定总是这样。如果样品切割时使用的是超薄的切割片或者是粘接强度合适的砂轮切割片，其切割表面平整且其损伤层最小，这时可以使用320grit砂纸来完成样品的磨平工序。如果切割后的表面粗糙且损伤层较大，例如：使用带锯切割就可能产生这样的结果，此时就必须使用颗粒更粗的砂纸和花费一定的时间来去除损伤层。

Springer 和Ahmed使用的钛及钛合金的抛光方法，具体如下：

1，磨平，使用320grit砂纸水冷，磨制2~3分钟，去除切割产生的损伤层，并使样品表面平坦。

2，粗抛光，把9 μ m的METADI®金刚石抛光膏预先涂抹在带孔的TEXMET®抛光布上，使用蒸馏水做为冷却润滑剂，抛光

10~15分钟。

3，最终抛光，使用MICROCLOTH®或者MASTERTEX®抛光布，添加MASTERMET®二氧化硅悬浮抛光液，抛光10~15分钟。

但是，非常遗憾的是，他们在文章中并未提到在每步过程中，样品上的压力、抛光盘转速和抛光盘旋转方向等参数。此后G. Müller开发了钛合金的三步抛光方法，如果切割后的样品损伤层最小且切割表面平坦，仅仅通过三步就可以完成抛光过程。例如：在样品夹持器上同时夹持6个直径30mm（1.25英寸）样品：

1，P500砂纸水冷却，转速300 rpm、每个样品上的压力16.7N（3.75lb）、制备时间所有样品磨平为止。

2，P1200砂纸水冷却，转速300 RPM、每个样品上的压力16.7N（3.75lb）、制备时间30S。

3，使用人工合成无绒毛抛光布+含有化学腐蚀剂的二氧化硅悬浮抛光液，抛光机转速150 RPM，抛光时间：每个样品上压力 33N（7.5lb）10分钟，每个样品上压力 16.7N（3.75lb）2分钟，每个样品上压力 8N（2lb）1分钟。

4，抛光剂成分：260ml SiO₂+40ml H₂O₂（浓度30%），1ml HNO₃ + 0.5ml HF。FEPA标准的P500和P1200砂纸粒度，分别对应ANSI/CAMI标准320/360 和600 grit砂纸。

样品制备实例

Springer 和 Ahmed制备方法：

最初对Springer 和 Ahmed制备方法的关注仅局限于如何改进和提升这种制备方法。由于带孔的TEXMET抛光布现在已经不再使用，所以必须使用其他制备表面取代。而且在已经发表的制备方法中并未提到抛光机底盘转速、转动方向和压力等参数。

1，使用320grit SiC砂纸，水冷，转速240 RPM，同向转动*，压力：27N（6lbs）/每个样品，直到样品磨平为止。

2，粗抛光过程：9 μ m METADI®金刚石抛光液+ METADI抛光润滑剂，使用ULTRA-PAD™抛光表面，转速120 RPM，反向转动**，压力：27N（6lbs）/每个样品，时间10min。

幸运的是现在有许多可供选择的方法和材料能够用于Al合金样品制备,而且制备步骤更少。第一个实例展示的是用五步制备方法得到质量非常好(印刷质量)的一个样品。后面还有四步和三步制备样品插图,由于制备步骤减少,样品制备质量也有所降低。

3, 最终抛光过程: 在MICROCLOTH抛光表面上, 使用MASTERMET 2二氧化硅抛光液, 转速120 RPM, 反向转动, 压力: 27N (6lbs) /每个样品, 时间10min。

* 同向转动是指, 抛光机动力头转动方向与抛光机底盘转动方向相同。

** 反向转动是指, 抛光机动力头转动方向与抛光机底盘转动方向相反。

对于钛合金, 使用上述方法虽然抛光后还有一些划痕存在, 但是其效果还是完全能够满足要求的。如果CP级的纯钛使用上述样品制备方法, 就不能达到要求了, 如下图1所示:

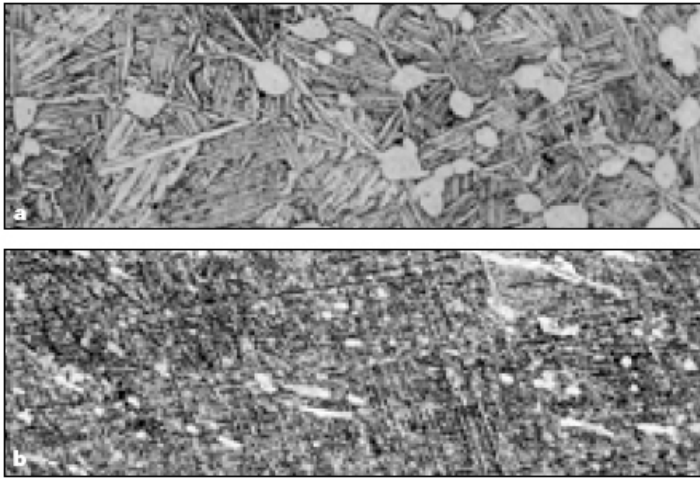


图1: 使用 3-步制备方法 a) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (977° C, 风冷, 593° C - 8h, 空冷, 500x) 显微组织清晰; b) CP 纯Ti (ASTM F67, 2级, 1040° C 退火) 未添加化学侵蚀剂 (0.5% HF) 不能显示显微组织 (200x)

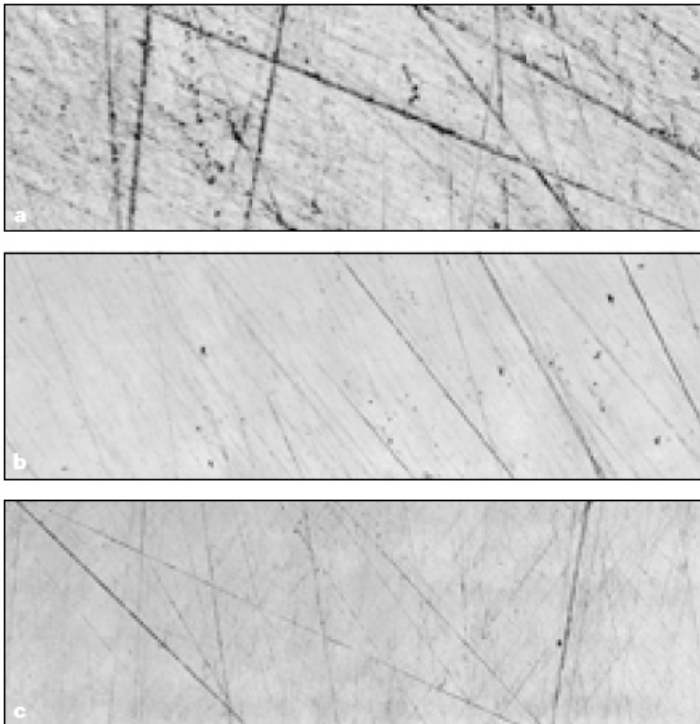


图 2. 第二步使用9 μm METADI金刚石对 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo样品使用不同抛光布后的, 抛光效果a) ULTRA-PAD, b) ULTRA-POL, 和c) TEXTMET 1000 (200x)。

在第二步和第三步之间加上一步3 μm金刚石抛光序, 对于α相钛合金和CP级的纯钛没有太大作用。无论你使用质地硬的无毛还是质地软的有毛织物, 对于纯钛样品结果一样的。如果在第二步使用这种ULTRA-POL™抛光布那么结果样品上的划痕会减少许多, 这样的结果对于纯钛的样品也是不错的。在第二步抛光使用TEXTMET 1000抛光布也与ULTRA-POL™抛光布具有几乎同样的效果。图2显示的是同一个样品试用不同抛光布得到的成功的实例。320grit SiC砂纸(第一步), 粗抛光使用9 μm金刚石抛光液(第二步), 使用的抛光布分别为ULTRA-PAD™, ULTRA-POL 和 TEXTMET 1000。由此可见第二步抛光, 首选的抛光布应该是ULTRA-POL 和 TEXTMET 1000, 二者的效果几乎相当。

图3 显示的是另一个实例, 两个样品的第二步使用ULTRA-POL第三步使用MICROCLOTH® 抛光布, 化学抛光剂: 0.5% HF水溶液, CP级的纯 Ti (图 3b) 中的α晶粒彩色腐蚀。在高放大倍数下可以观察到α晶粒凸凹起伏, 第三步使用MICROCLOTH® 抛光布可以得到相当不错的效果。如果使用Kroll's 侵蚀剂代替 0.5% HF, CP级的纯 Ti 中的α晶界可以显示出来而不是彩色侵蚀, 但是注意, 只有在样品制备接近完成才进行侵蚀, 图4 显示的是α-β相合金, α-相合金和一个CP级的纯钛样品, 其中α-β相合金样品制备全部完成, 但是α-相合金和一个CP级的纯钛样品制备效果不佳。

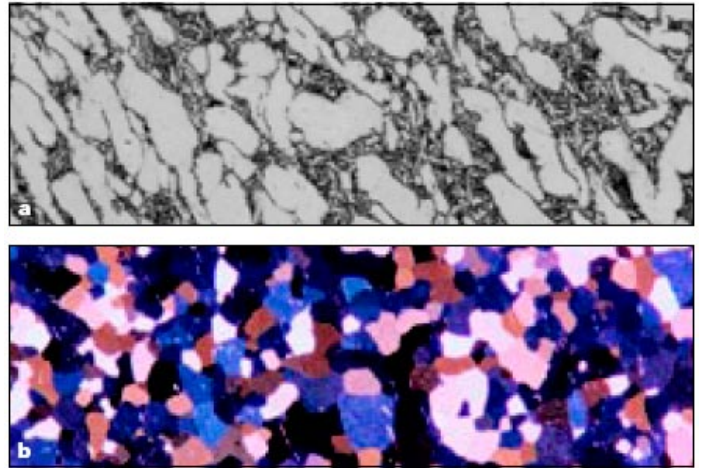


图 3. 使用三步抛光工序, 期间没有使用化学抛光剂的抛光样品实例 (第三步使用 MICROCLOTH 抛光布) a) 轧制的 Ti-8Al-1Mo-1V (500x); and, b) CP 级纯Ti, ASTM F67, 级别 2, 1040° C 退火 (200x) (0.5% HF侵蚀)。抛光效果相当不错。

添加化学抛光剂:

如果在抛光的第三步中的SiO₂中加入一些化学抛光液, 那么就能更清晰的显示其显微组织。如图 5 所示: 第二步使用ULTRA-POL 抛光布, 第三步使用 MICROCLOTH 抛光布, 该步骤的抛光液为: 50mL MASTERMET 2

图 5b 显示的是制备良好, 退火后的CP级纯钛中的α晶粒结构, 在α晶粒中可以看到轻微的加工硬化现象。大量的实践经验表明: 在第三部抛光过程中加入化学侵蚀剂, 对于CP级纯钛中的α晶粒往往可以得到令人满意的效果。

对于CP 级纯Ti样品而言, 在第3步上使用有毛的抛光布, 如: MICROCLOTH 和 MASTERTEX®, 抛光布比使用无毛的如CHEMOMET® I 抛光布效果更佳。

使用CHEMOMET抛光布, 可以很好的保持样品边缘和其内部空洞边缘(铸件), 而且在这种抛光布上还能使用化学抛光剂。所有的抛光布对于两相的Ti合金都有很好的效果, 如: 常用的Ti-6Al-4V 合金。如果在第二步使用TEXTMET 1000 抛光

布，第三步使用MICROCLOTH抛光布，同时加入一些化学抛光剂其效果相当不错，如图 6所示。表1所列为首选的抛光工艺简介。

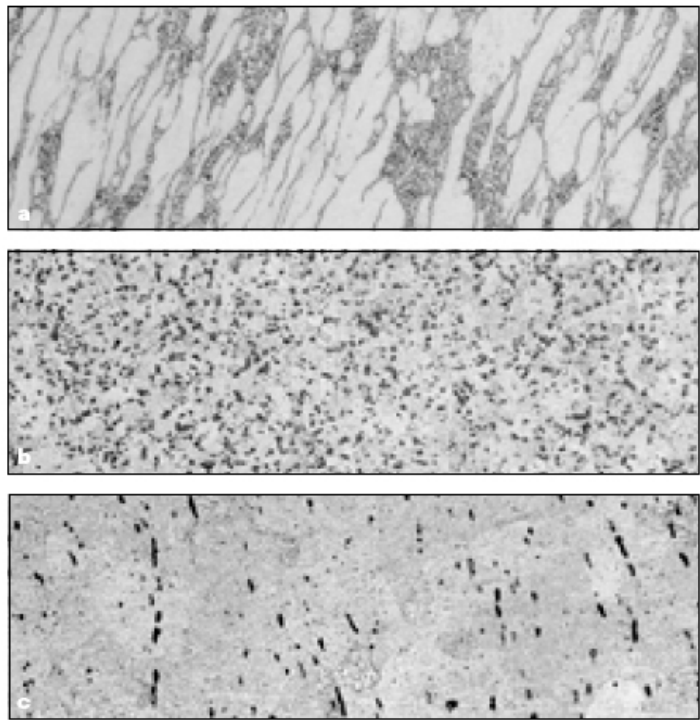


图 4. 使用三步抛光工序，期间没有使用化学抛光剂的抛光样品实例（第三步使用 MICROCLOTH 抛光布）。a) 轧制的 Ti-8Al-1Mo-1V (500x); b) 退火后 Ti-5Al-2.5Sn (200x); 和 c) CP 级纯Ti, ASTM F67, 级别 2, 1040° C 退火 (200x), 侵蚀剂: Kro11' s, 图 b) 和 c)显示 α-相抛光质量不佳的状态。SiO2 +10mL H2O2 (30%) 和 5mL Kro11' s 侵蚀剂。

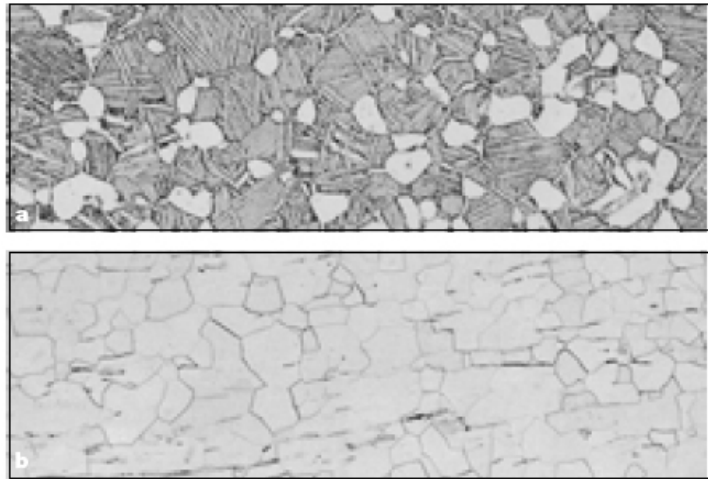


图 5. 在第三步的抛光过程中，在SiO2抛光剂中加入了化学侵蚀剂（抛光布是MICROCLOTH），其效果非常好（第二步使用 ULTRA-POL抛光布）。图 a)所示，热处理后Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (500x); 和图 b) CP级纯 Ti (ASTMF67, 4级, 704° C 退火后, 200x), 侵蚀剂均为 Kro11' s侵蚀剂。

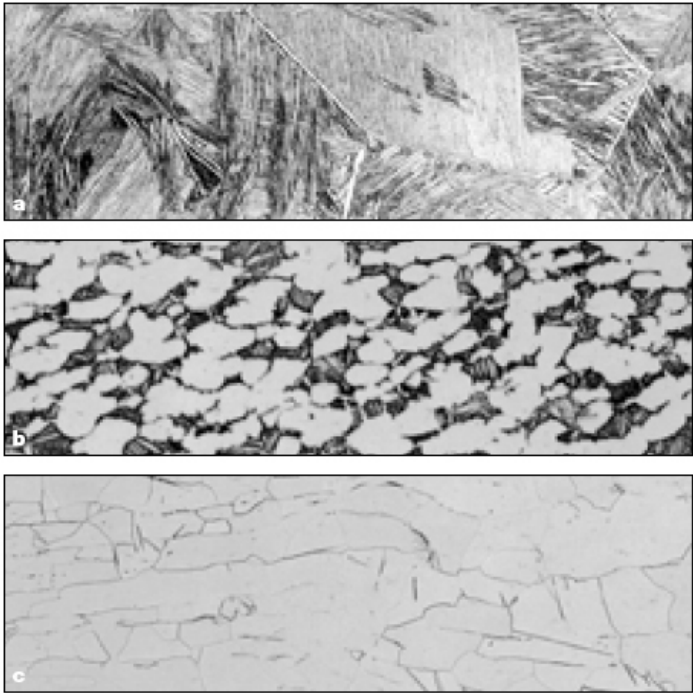


图 6. 优异的抛光质量：抛光第二步使用TEXMET 1000 抛光布，第三步使用MICROCLOTH抛光布，化学抛光剂+二氧化硅抛光剂。a) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金铸态 (200x), b) 热处理后 (950° C, 风冷, 593° C - 8h, 空冷) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金 (500x); 和 c) 轧制 CP级纯 Ti (ASTM F67, 2级, 200x); 侵蚀剂均为 Kro11' s 侵蚀剂。

Table 1. Three-Step Preparation Procedure for Titanium and Its Alloys					
Step	Surface/ Abrasive	RPM	Direction	Load (lbs.)	Time (min)
1	Wet grind with 320 grit SiC paper	240	Comp.	6 (27N)	U.P.
2	Rough polish with 9µm METADI paste on an ULTRA-POL silk cloth*	120	Contra.	6	10
3	Final polish with MASTERMET 2 colloidal silica** on a MICROCLOTH pad	120	Contra.	6	10

Notes:
Load - per specimen
Comp. - head rotates in the same direction as the platen
Contra. - head rotates in the direction opposite that of the platen
U.P. - until surfaces are coplanar
* METADI Fluid used as coolant/lubricant
** For alpha titanium alloys and for pure titanium, add an attack polishing agent to the colloidal silica

Müller 方法
Günther Müller 三步抛光方法也是非常好的。虽然在CP 级纯Ti样品中的 α 相中有点加工硬化的痕迹，但是其效果还是可以接受的。图7所示，就是一个使用这种抛光方法得到CP 纯Ti样品组织照片。

其他方法
三步抛光方法是可行的。首先，第一步使用240 grit SiC砂纸而不是使用320 grit SiC砂纸，对于大多数 α - β 相Ti合金样品，虽然在 α 相中存在一定程度的冷作硬化，但是这样的抛光方法是可以满足需要的，如：Ti-6Al-4V合金中包含一些等轴的 α 相。对于 α 相合金和CP级 α 纯Ti 中显示较多的冷作硬化的痕迹。有人试验在第三步抛光中使用0.05µm的 γ 氧化

铝替代二氧化硅（使用相同的化学抛光剂），其抛光效果也是可以接受的。特别是对于双相合金尤其如此。但是对于CP级的纯Ti中的 α 相中还是存在冷作硬化的痕迹，参见图8。

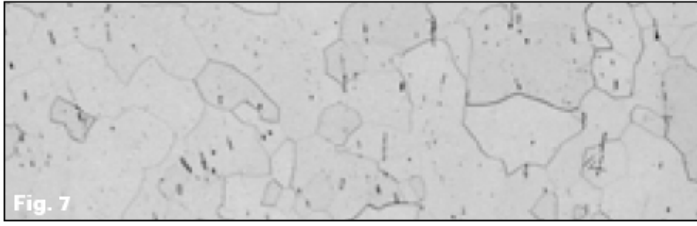


图 7. 使用Muller三步抛光方法，获得退火态的CP级纯 Ti 最佳效果 (ASTM F67, 2级) Kroll's 侵蚀剂 (200x)

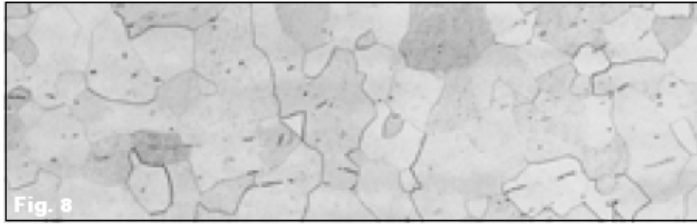


图8 退火态 CP级纯 Ti (ASTM F67, 2级) 抛光第三步使用 0.05 μm氧化铝, 加入化学抛光剂 ((200x, Kroll's 侵蚀剂 侵蚀)

有几种化学抛光剂还是不错的，Leonhardt 把150ml二氧化硅+150ml水+30ml H₂O₂ (30%)，1-5mL HF and 1-5mL HNO₃ 化学抛光剂添加在抛光液中效果相当不错。Buchheit 添加 5mL 20% CrO₃ 水溶液到 30mL氧化铝抛光膏中。也可以试验使用二氧化硅替代氧化铝。10mL 20% CrO₃ 水溶液到 75mL 二氧化硅中其效果也是不错的。使用这些化学抛光剂时，必须要十分小心。因为这些化学抛光剂往往含有许多强氧化剂和强酸。要避免身体接触这些物质。

组织检查:

通常在光学显微镜的明视场下检查侵蚀后的组织。但是对于抛光态的样品，尤其是CP级纯Ti的 α 相适合于正交偏振光下观察。因为体心立方的 β 相不会在偏振光变色。如图9所示，轧制态的CP级纯Ti (ASTMF67, 2级) 三步抛光以后，在正交偏振光下观察的晶粒结构。如果三步抛光后的样品，在VIBROMET® 2振动抛光机上使用MASTERMET®二氧化硅抛光液抛光2小时，在偏振光下观察其特性更加明显，见图10所示。 α - β 双相合金也可以在偏振光下观察，但是抛光后的样品观察效果远远不如侵蚀后的样品。

样品侵蚀:

许多侵蚀剂用于Ti和Ti合金侵蚀，但是Kroll's 侵蚀剂最常见的一种，这种侵蚀剂几乎能用于所有的Ti合金的侵蚀。稀释后的HF的水溶液也何以显示Ti合金的显微组织，但是其效果不如Kroll's 侵蚀剂好（1-3mL HF+2-6mL HNO₃+100mL 水）。如果把抛光后的样品立刻擦拭侵蚀比浸蚀效果更好，这是由于致密的氧化膜阻断了Ti与空气的接触。几乎所有的Ti和Ti合金的侵蚀剂都含有HF，这是一种非常危险的酸，所以要避免身体接触HF，在配制侵蚀剂时，要格外的小心。

出于安全考虑，最好是戴上手套（手套上不能有破洞）并穿上防护服，一些Ti的电解液含有氯酸或是NaCN，虽然只是使用低浓度的氯酸，我们还是应该在通风橱内操作。这些含有氯酸的电解液在使用时需要准确的控制其温度。氰化钠也是一种常危险的药品，在一定条件下，可以分解成危险的氰化物。对于这些化学药品安全须知的描述已经超出了TECH-NOTES的范畴，在此不再累述。

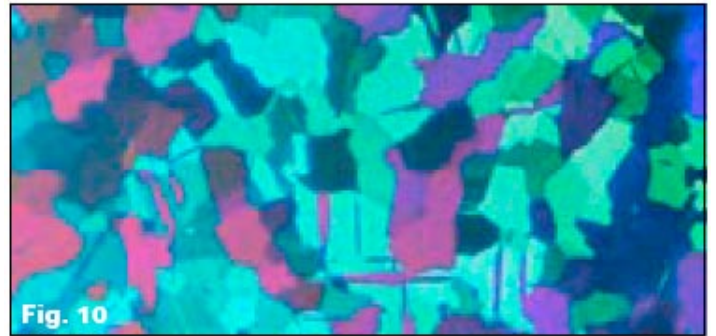
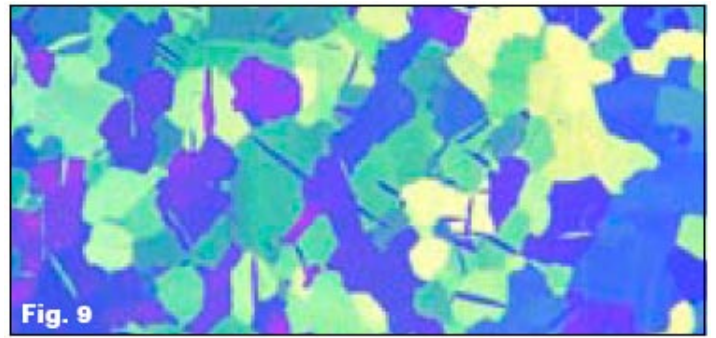


图 9. 抛光态 CP 级纯 Ti 热轧) 正交偏振光 (100x)。图 10 与图 9 是同一个样品，但是又使用VIBROMET 2 振动抛光机抛光2 小时 (100x, 偏振光)。



图11. CP级纯 Ti (1038° C退火) 振动抛光后，使用改变后的 Weck's 侵蚀剂 (100x, 正交偏振光+灵敏色片)。

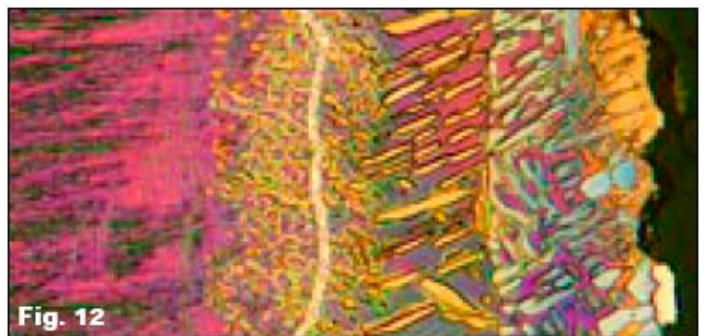


图 12. 表面的 α 相 热处理后 (1038° C, 淬火 水冷) Ti - 3% Cr合金, 使用 Beraha's 侵蚀剂 (500x, 正交偏振光+灵敏色片)。

现在彩色阳极氧化侵蚀剂也在使用。但是我个人对此还没有成功的经验。大多数这类侵蚀液配比相当复杂，而且使用时需要施加较高的电压。现在也有一些彩色侵蚀剂，这些彩色侵蚀剂的使用往往能得到不错的效果，我曾经改变了Weck's 侵蚀剂的成分(100mL 水+ 25mL 酒精+ 2g NH₄FHF) 用于彩色侵蚀获得很好效果，使用这种侵蚀液侵蚀1min后，

见图11: 使用改变成分后的Weck's侵蚀剂, 显示一块切割后的CP级纯Ti样品两个边缘情况。在边角处的表面毛刺上的变形晶粒的结构清晰可见, 如果使用实验室专用的砂轮切割机切割后的表面的损伤层应该是最小。Beraha 研究出一种Ti合金的彩色侵蚀剂(2-3g钼酸钠+5mL HCl+ 1-2g氟化氢铵+100mL water), 我用也仅仅成功使用了这种侵蚀剂几次而已。图12所示为 Ti - 3% Cr合金的表面 α 相组织。热处理后, 马氏体(1038° C, 水淬) Beraha's 侵蚀剂 正交偏振光+灵敏色片。

使用热染色法显示Ti合金组织也是可以的, 但是这仅仅适合于没有镶嵌的样品, 这种方法简便可靠。把样品放在空气炉内(不需要气氛保护)加热从400° C加热到700° C直到样品表面变色, 通常表面呈紫红色效果最好。这种颜色在正交偏振光+灵敏色片(也称之为一级红色滤光镜或全波片)下会得到增强。图13所示 使用简单的实验室热台对CP级纯 Ti实施的热染色, 注意晶粒的着色非常不错。如果在热染色之前, 使用Kroll's侵蚀剂预先稍微侵蚀一下样品, 其染色效果会有很大提高。图14所示, 这种方法也可以用于Ti合金 Ti-6% Al-4% V铸态组织显示。



图13. CP级纯 Ti 热染色法使用热台加热(100x, 正交偏振光+灵敏色片). 图 14. 铸态 Ti-6%Al-4%V合金热染色法, 使用热台加热显示网格状组织 α - β 双相(100x, 正交偏振光+灵敏色片).

结论:

三步抛光方法对于Ti和Ti合金的样品制备非常不错。在抛光的第三步中加入一些化学抛光剂, 对于纯Ti和 α 相的Ti合金, 对其抛光效果提高非常显著。对于双相的Ti合金, 即使不添加化学抛光剂其抛光效果也同样令人满意。但是在抛光过程中使用化学抛光剂其效果更好。

参考文献:

1. W. L. Finlay, J. Resketo and M. B. Vordahl: "Optical Metallography of Titanium", Industrial and Engineering Chemistry, February 1950, Vol. 42, p. 218-222.
2. C. B. Craver: "Differentiation of Grain Size and Phases in Titanium", Metal Progress, March 1951, Vol. 59, p. 371-373.

3. R. Osadchuk, W. P. Koster and J. F. Kahles: "Recommended Techniques for Polishing Titanium for Metallographic Examination", Metal Progress, October 1953, Vol. 64, p. 129-131, 236, 240.
4. A. D. McQuillan and M. K. McQuillan: Titanium, Academic Press, N.Y., 1956, p. 447-458.
5. C. J. Echer, J. E. Cooney and A. J. Kish: "Metallography of 5Al-2.5Sn Titanium Alloy", Metals Engineering Quarterly, February 1967, Vol. 7, p. 58-63.
6. G. F. Vander Voort: Metallography: Principles and Practice, ASM Intl., Materials Park, OH, 1999.
7. P. A. Jacquet: "Electrolytic Polishing and Oxidation of Titanium", Metal Treatment and Drop Forging, April 1951, Vol. 18, p. 176, 182.
8. W. C. Coons and L. R. Isoty: "Electrolytic Polishing System for Space Age Materials", Metal Progress, May 1976, Vol. 109, p. 36-40.
9. B. Simmer and D. Schmalfuss: "Comments on The Preparation of Metallographic Specimens of Titanium with Particular Reference to Chemical Polishing", Praktische Metallographie, February 1978, Vol. 15, p. 78-85.

问题: 当在切割Ti合金样品时总是要花费很长的时间, 在切割表面总是有明显烧伤的痕迹。而砂轮片本身磨损很小, 一个砂轮片能够切割许多的样品。如何减少切割的时间并且避免烧伤?

回答: 你所关心的不应该是砂轮片磨损的问题, 切割Ti合金的砂轮片需要使用快速磨损型的, 如果你选用的砂轮片不能正常的损耗, 那么砂轮片粘结强度过于坚固, 这样切割过程就会产生烧伤。建议你使用粘结强度低的专门用于切割Ti合金的专用砂轮片, 虽然砂轮片的使用寿命减少, 但是, 你可以获得没有烧伤的切割表面, 这点对于你要获得一个好的Ti金相样品更重要。

如果你有问題希望得到解决, 或者你有解决某一问題的办法并认为对我们的读者有帮助, 请写信、打电话、或发传真到:

BUEHLER Ltd.
41 Waukegan Road, Lake Bluff, Illinois 60044
Web Site: <http://www.buehler.com>

BUEHLER ASIA
Benny Leung
benny.leung@buehler.com.hk
Room 3, 5/F Vogue Centre, 696 Castle Peak Road, Lai Chi Kok, Kowloon, HK
Web Site: <http://www.buehler-asia.com>

Thomas Li
Thomas.li@buehler.com
Room C0205, Building C, College of materials science and engineering, Tianjing University, China
Web Site: <http://www.buehler-asia.com>