

Tech-Notes

Using Microstructural Analysis to Solve Practical Problem

Mg及其合金的金相

Written by:

George Vander Voort (Buehler Ltd)



摘要：Mg 及其合金具有较低的硬度和强度，但是沉淀析出物使其强度和硬度都有很大提高。沉淀析出物颗粒的硬度与基体硬度差别较大，样品制备时基体与析出物颗粒不在同一平面上，想要去除样品上的划痕和基体的变形损伤层，控制浮凸都会非常困难。

Al无论采用何种生产工艺和方法，Mg及其合金金相样品制备都是非常困难的。Mg 及其合金具有较低的硬度和强度，但是沉淀析出物使其强度和硬度都有很大提高。沉淀析出物颗粒的硬度与基体硬度差别较大，样品制备时基体与析出物颗粒不在同一平面上，想要去除样品上的划痕和基体的变形损伤层，控制浮凸都会非常困难。Mg是一种十分活跃的金属，在最后抛光步骤或每个制备步骤中是否使用水还有一些不同意见。虽然Mg的晶体结构是HCP，但是抛光后的Mg样品在偏振光下没有很大变化。本文阐述了Mg及其合金的样品制备的新方法，采用新的样品制备方法可以得到平坦没有浮凸、划痕最少和基体变形损伤层最小的样品。此外还有一些关于侵蚀剂配制的方法介绍。

Mg及其合金样品，由于其基体组织硬度与高硬度的沉淀析出相颗粒硬度差别较大，加之Mg又是一种较活泼的金属，所以导致浮凸现象产生，其样品制备非常困难。如果在切割、磨光和抛光过程中施加在样品上压力过大都会导致机械孪晶的产生。最终抛光和清洗步骤一定要避免和尽量少使用水和各种溶液。Mg合金比纯Mg更容易被水侵蚀，所以有些专家认为不应该在样品制备的任何步骤上使用水，即使是在磨光步骤上也要使用 1: 3 (丙三醇+无水乙醇) 的混合液或者煤油作为冷却液。

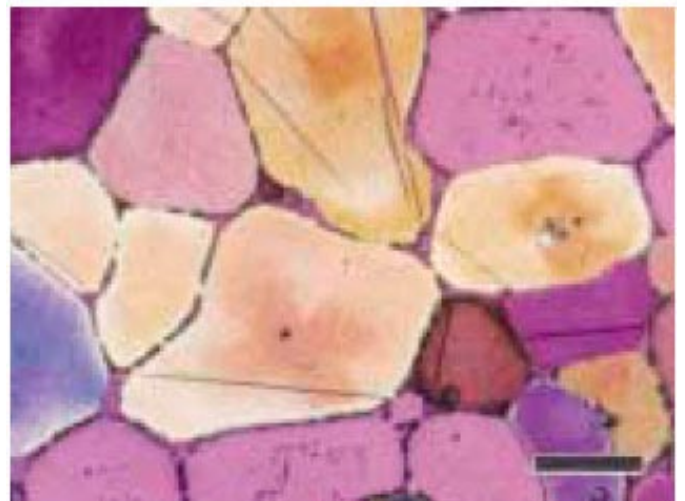
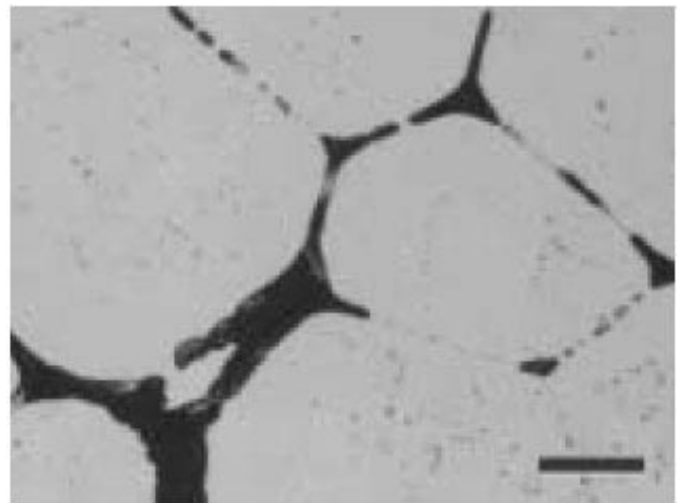


图 2a 和 b. 铸造Mg合金2.5% RE-2.11% Zn - 0.64% Zr显微组织，侵蚀剂：醋酸乙二醇 a(上图)；苦味酸溶液 b(下图) (偏振光+灵敏色片)。标尺长度分别为：20 μ m 和 50 μ m，图(a)在高放大倍数的明场下更容易辨别RE在晶界处析出。

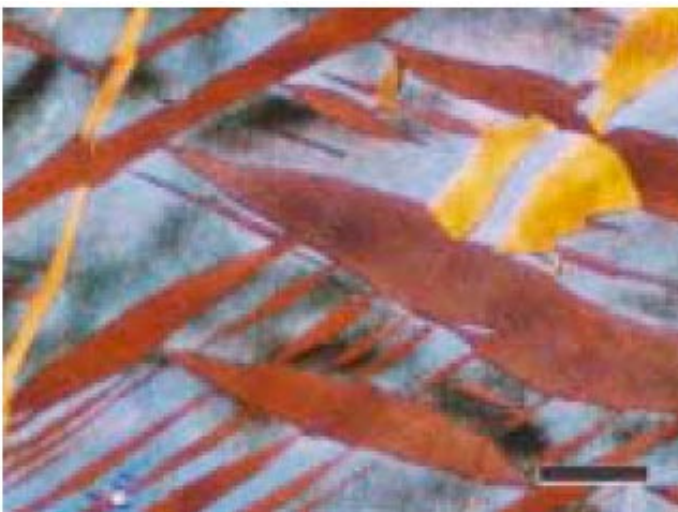


图1. 所示：精炼的纯Mg(99.98%)中的机械孪晶，抛光剂：二氧化硅，侵蚀剂：苦味酸溶液 (偏振光+灵敏色片；标尺长度：100 μ m)。

使用这样的冷却液最好，因为细小的Mg灰尘颗粒容易引起火灾。由于存在硬度较高的金属中间相，所以浮凸现象较难控制，抛光时使用有毛的抛光布尤其如此。

试样在切割过程中会产生很严重的损伤，这是能否获得良好抛光样品的前提。采用适当的切割工艺才能得到最小的损伤层，使用砂轮切割机可以获得不错的效果。此外，切割时必须使用冷却液，可以避免在切割过程中过热现象的发生从而减小损伤。虽然Mg及其合金的熔点相对较低，而且固溶处理和时效处理的温度也很低，仍然可以使用热压力镶嵌。

但是，固溶状态而没经过时效处理的样品，则要使用环氧类的冷镶嵌树脂，树脂聚合时产生的热量很小。热压力镶嵌会导致高纯Mg中产生机械孪晶。

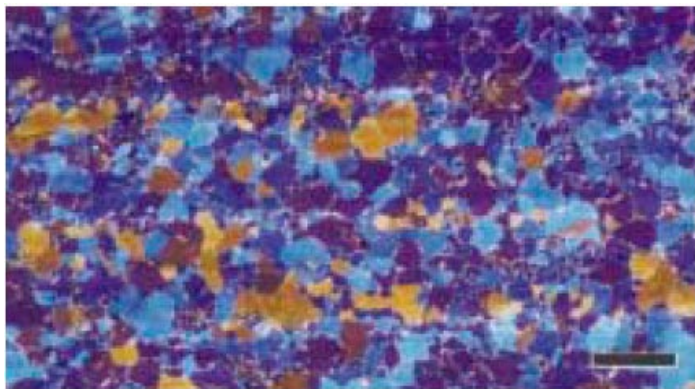


图 3. 精炼Mg合金 6% Al - 0.92% Zn - 0.3% Mn 显微组织(纵向截面) 侵蚀剂: 苦味酸溶液 偏振光+灵敏色片; (标尺长度为: 100 μm)

现在已经有许多关于Mg及其合金的样品的制备方法。传统的方法是，首先使用 SiC 防水砂纸进行湿磨，从粗到细砂纸逐步磨削，从 240 到600 grit (P280 到 P1200)，甚至磨到更细的砂纸。一些金相操作员在砂纸上涂抹固体石蜡，减小砂纸颗粒嵌入样品的现象。这种方法简单可行。嵌入的SiC颗粒一般不会观察到，似乎在砂纸上没有必要涂抹固体石蜡。水可以冲走磨掉的SiC颗粒并减小SiC砂纸与样品摩擦产生的热量，接下来几个粗抛光和细抛光步骤，使用2种或更多种粒度的金刚石抛光剂，在这些过程中必须使用水溶性或酒精基的冷却液。

在样品制备过程中，最终抛光总是存在问题，使用MgO抛光剂很难得到高质量的样品表面，MgO抛光剂的粒度是1 μm，对于最终抛光有点粗。MgO可以与水混合成悬浮抛光剂，但是最好避免使用水。氧化铝可以作为最终抛光剂使用，

而且氧化铝抛光剂粒度可以小到0.05μm。也可采购氧化铝粉或者已经配制好的抛光液，但是它是水基的。也可以使用水基的氧化铝抛光液添加一点肥皂和酒精或乙二醇。我曾经使用过二氧化硅抛光液，对于纯Mg是可以的，但是对于Mg合金有腐蚀作用。在每步磨光步骤之间必须用水清洗样品，但是在最终抛光步骤不要使用水清洗样品，要使用酒精或其他溶剂。

样品制备试验

在实验室我们已经开发了许多种关于Mg及其合金样品的机械抛光的方法。这些方法可以广泛的适用于铸造和锻造样品的制备，从一开始的纯Mg的样品制备延伸至常用Mg合金的样品制备。首先，尝试使用一、二步的 SiC 砂纸 然后使用一系列9, 3 and 1μm金刚石抛光剂(人造多晶金刚石)。使用无绒毛的TexMet® 抛光布可以得到很好效果，有绒毛的抛光布会导致严重的浮凸和像脱落或拖尾现象产生，所以避免使用有绒毛的抛光布。使用水基的金刚石抛光剂可以得到很好的结果，如果在抛光过程中避免使用水而采用油基的金刚石抛光液(人造单晶金刚石)效果更佳。目前还没有证据显示使用水基的金刚石抛光液会对显微组织产生腐蚀。若是使用油基抛光液和抛光润滑剂样品表面更好，划痕更少且更浅。

经过试验评价，最终抛光步骤使用绒毛长度中等的人工合成的MicroCloth®抛光布和无绒毛的人工合成聚氨酯ChemoMet®抛光布都是可以的，较软的MicroCloth®抛光布控制划痕更好些，使用ChemoMet®抛光布控制样品表面平整度(浮凸)更

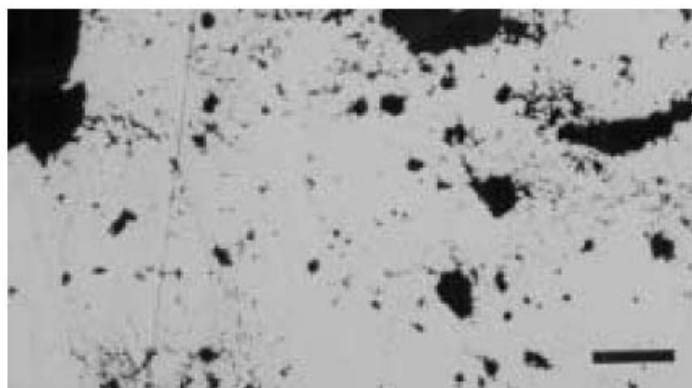


图 4. AZ91D 采用 1 μm 金刚石抛光步骤后(抛光态)显示许多空洞(标尺长度 200 μm。)

Table 1. Five-Step Mechanical Polishing Procedure for Magnesium Alloys

Surface	Abrasive/Size	Load Lb. (N)	Speed rpm/Direction	Time (minutes)
CarbiMet®	320-grit SiC (P400)	5	250	Until
Waterproof Paper	water cooled	(22)	Comp.	Plane
TexMet® 1000 Pad	9μm MetaDi*	5	150	6
	Oil-Based	(22)	Contra	
	Diamond Slurry			
TexMet® 1000 Pad	3μm MetaDi*	5	120	5
	Oil-Based	(22)	Contra	
	Diamond Slurry			
TexMet® 1000 Pad	1μm MetaDi*	5	120	4
	Oil-Based	(22)	Contra	
	Diamond Slurry			
ChemoMet® Cloth	0.05μm MasterPolish® or MasterPrep™ Abrasives	3 (13)	120 Contra	1.5-3

* Note: In contra rotation the platen and the specimen holder rotate in opposite directions while in comp. (complementary) rotation, they rotate in the same direction.

Table 2. Chemical Etchants Used in the Study

Name	Composition	Comments
Glycol	1 mL HNO ₃ 24 mL Water 75 mL Ethylene Glycol	General-purpose etch. Immerse for 3-5 seconds; rinse in water and dry.
Acetic Glycol	20 mL Acetic Acid 1 mL HNO ₃ 60 mL Ethylene Glycol 20 mL Water	General-purpose etch. Immerse for 1-3 seconds for cast alloys and up to 10 seconds for solution annealed alloys; rinse and dry.
Acetic-Picral	5 mL Acetic Acid 6 g Picric Acid 10 mL Water 100 mL Ethanol	Immerse until a brown film forms on the surface; rinse and dry. May reveal grain boundaries, mechanical twins and residual cold work.
Phospho-Picral	0.7 mL H ₃ PO ₄ 4-6 g Picric Acid 100 mL Ethanol	Immerse for 10-20 seconds, rinse and dry. Stains the matrix; massive Mg ₁₇ Al ₁₂ phase remains white
Hydrofluoric Acid	10 mL HF 90 mL Water	Immerse specimen for 1-2 seconds. Darkens Mg ₁₇ Al ₁₂ .



图 5a 和 b. AM60 (上图) 和 AZ91D (下图) 合金抛光表面, 最终抛光步骤使用 MasterPrep™ 氧化铝抛光液 (标尺长度分别为: 20 μm 和 100 μm。)

好些。但是, 如果不存在浮凸问题两种抛光布都行, 使用 ChemoMet® 抛光布效果会稍好点。这是因为二氧化硅抛光液对于 Mg 合金有腐蚀作用 (对于纯 Mg 较好), 其他抛光液也可以, 图 1 所示: 精炼纯 Mg (99.8% Mg) 中的机械孪晶, 最终抛光液使用 MasterMet® 二氧化硅抛光液, 样品没有受到高 pH 值的二氧化硅抛光液的侵蚀。氧化铝通常要经过煅烧过程, 但是在这些氧化铝的颗粒中包含一定程度的结晶的颗粒。最近已经开发了细颗粒的凝胶态的氧化铝抛光液。MasterPrep™ 是凝胶态的氧化铝抛光液, 其颗粒平均尺寸为 0.05 μm, 这种产品的抛光效果不错。另外一种抛光液的专利产品 MasterPolish® 也很好, 这是一种胶状的氧化铝、二氧化硅、水、石油蒸馏物和丙二醇的混合液, 其效果也很好。

本文 TECH-NOTE 将主要讨论两种常用压铸 Mg 合金 AM60 (6% Al - 0.15% Mn) 和 AZ91D (9% Al - 0.7% Zn - 0.15% Mn)。对于薄壁的 AZ91D HP (高压) 模铸件, 两种具有轻微的腐蚀作用抛光液抛光 3 分钟, 不需要侵蚀就可以观察 AM60 零件, 对于较厚 AZ91D 零件只需轻微侵蚀。制备方法参见表 1。

使用油基的金刚石抛光液后一定要用酒精或者其他的稳定溶剂清洗样品 (使用自动抛光机的样品卡持器也要清洗) 在使用每道金刚石抛光步骤之后, 要用酒精棉球擦拭样品表面, 用水快速清洗, 然后向样品表面喷洒酒精, 最后用热风干燥样品。使用水清洗样品时间要尽可能短。最后抛光后也需要使用这种方法进行清洗或使用丙三醇酒精溶液清洗样品。不使用水的清洗过程非常不方便, 但是把样品用水冲一秒钟, 然后清洗会更容易些, 而且也不会伤害到显微组织。当擦拭侵

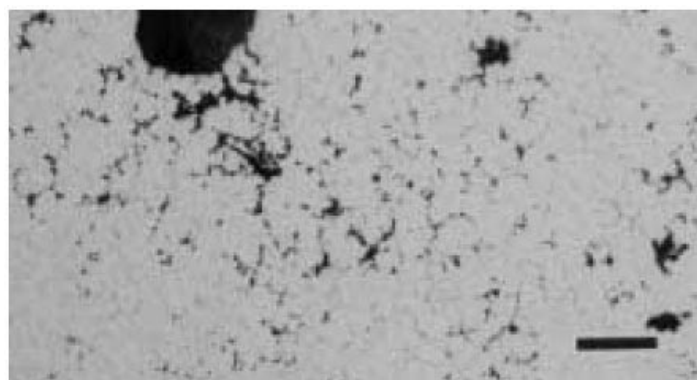


图 6a 和 b. AM60 (上图) 和 AZ91D (下图) 合金的抛光表面, 最终抛光步骤使用 MasterPolish® 氧化铝和二氧化硅的混合抛光液。(标尺长度 100 μm)。

蚀时可以使用化妆用棉球。如果必要的话，最终抛光步骤之后再采用短时的振动抛光。时间过长样品将被腐蚀。

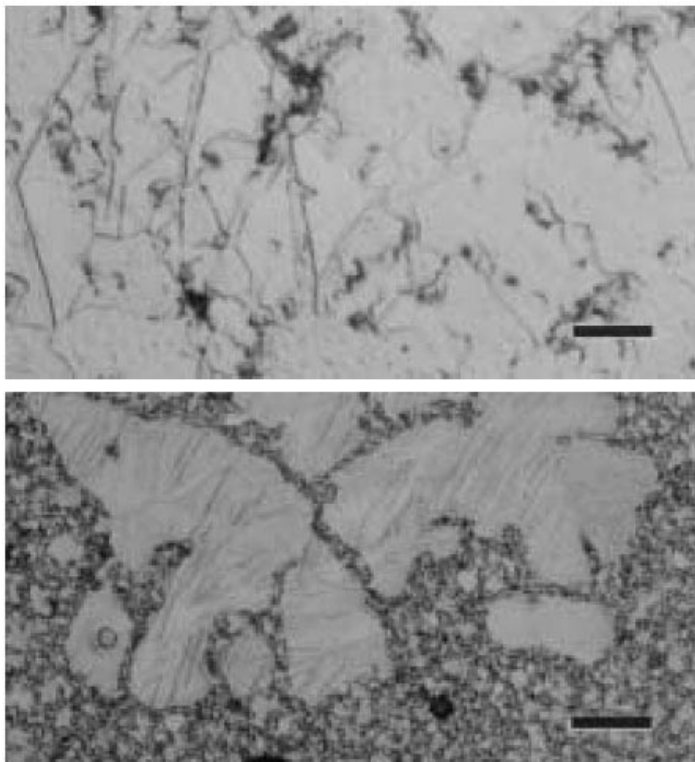


图 7a 和 b. 所示: AM60合金中的机械孪晶(上图) 和AZ91D合金最终抛光步骤使用MasterPrep™ 氧化铝抛光液(下图), 侵蚀剂: 醋酸+苦味酸溶液(标尺长度分别为: 10 μm 和 20 μm)。

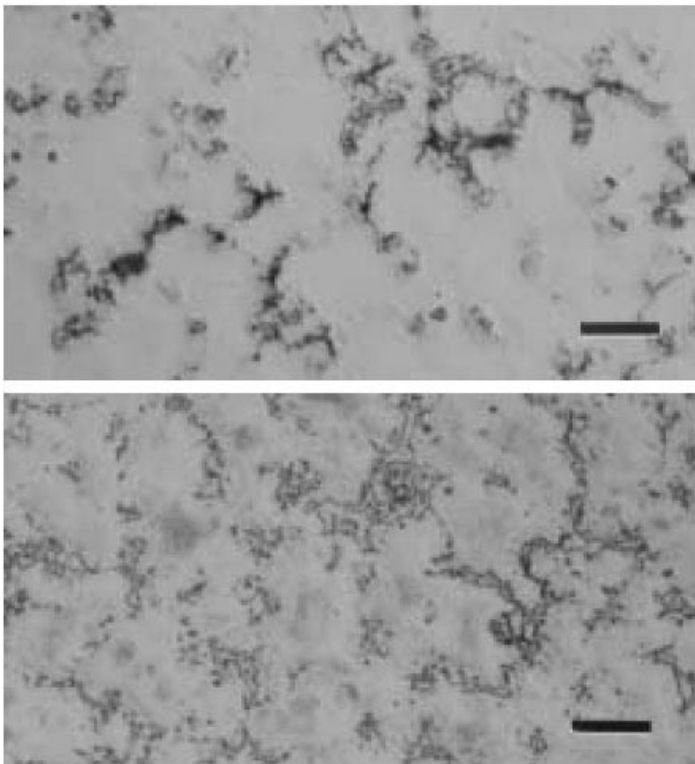


图8a 和 b. AM60 (上图) 和 AZ91D (下图) 合金侵蚀后的显微组织, 侵蚀剂: 乙二醇 (标尺长度: 10 μm)。

各种常用的侵蚀剂列于表2。所有的侵蚀剂都用于沉浸侵蚀。HF酸的水溶液应该被储存在聚乙烯的烧杯里, 否则玻璃可能被腐蚀。

对于稀土Mg合金和Mg-Th合金使用乙二醇侵蚀剂最好。用偏振光+灵敏色片观察时, 醋酸——苦味酸酒精溶液(在不同文献中有点差异)作为着色剂。而对于经过固溶退火处理的样品, 使用磷酸——苦味酸酒精溶液显示未溶解的第二相颗粒最好。使用这种方法可以使黑色的基体与未侵蚀的第二相有较高的对比度。乙二醇侵蚀剂和醋酸——乙二醇侵蚀剂可以达到相似的结果, 但是后者只能轻微显示晶粒边界。醋酸——苦味酸酒精侵蚀剂也可以略微显示晶粒边界。这三种侵蚀剂都能显示块状的Mg17Al12相边界。HF水溶液作为侵蚀剂可以优先侵蚀大的块状相组分使其变黑。

在Mg合金中可以观测到孔洞存在, 其形成有以下几种原因。压铸合金由于在铸造过程中带入空气而形成一定数量的气孔, 采用真空铸造可以减少气孔。铸造合金中的空洞是由于在凝固过程中气体的析出和熔化的合金不能及时补充而造成的缩孔。固溶退火过程中可能会发生共晶熔化。在这种情况下, 通常观察在孔洞周围的块状Mg17Al12组织, 而不是观察样品的其他位置。这些块状相是否具有不同的形态, 这取决于合金中是否含有Zn元素。如果合金中不含Zn元素, 这些块状相与Mg形成共晶体。但是如果合金中含有Zn元素, 就可以在基体组织上观察到分散分布的颗粒状的离异共晶体。更进一步, 这些块状相以连续和不连续两种方式沉淀析出。时效温度大约在200 °C 时, 这些块状相的沉淀析出以Widmanstätten模式连续析出。当时效温度较低, 在晶界上Al的含量较高的相将以不连续的板条的形式优先析出。

Mg-Al-Zn 合金中, 块状相被认为是Mg32(Al, Zn)49。10% HF 水溶液可以使一般的块状相变黑, 但是对于以Zn为主的块状相却不行。稀土(RE)元素在Mg中的溶解度较低, 而且容易在晶界处析出。图 2a 和 b 所示 2.5% RE - 2.11% Zn - 0.64% Zr 合金的铸态显微组织, 侵蚀剂: 醋酸-乙二醇试剂和醋酸-苦味酸试剂。注意: 前者显示晶界处的薄片状RE比后者要好。基体上的氧化膜也被显示出来。这些氧化膜是在凝固过程中形成的, 随后被保留在基体组织中。

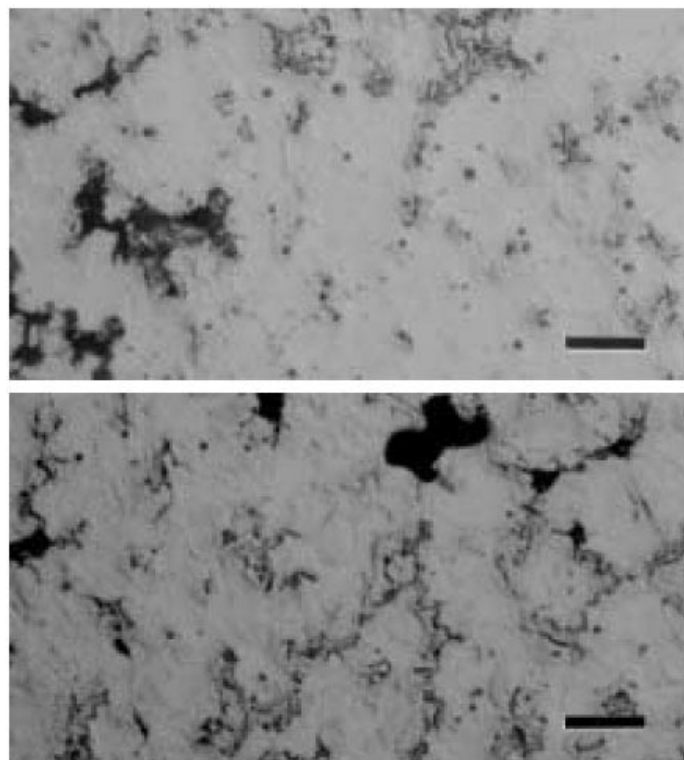


图 9a 和 b. AM60 (上图) 和 AZ91D (下图) 合金侵蚀后的显微组织, 侵蚀剂: 乙酸-乙二醇 (标尺长度: 10 μm)。

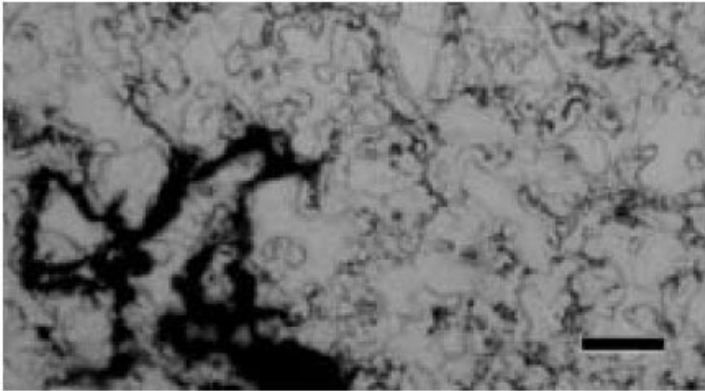
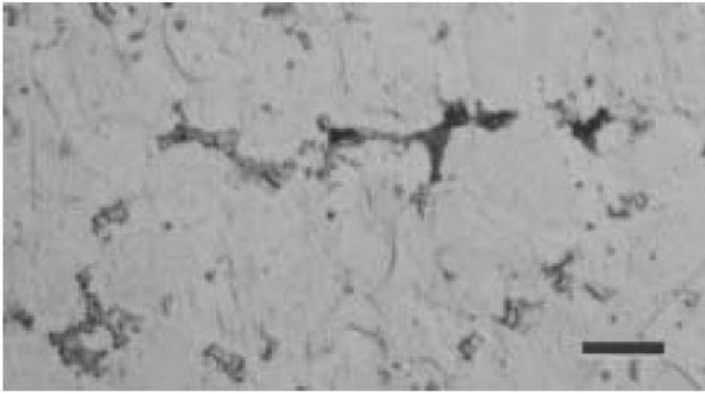


图 10a 和 b. AM60 (上图) 和 AZ91D (下图)合金的显微组织, 侵蚀剂: 醋酸-苦味酸试剂 (标尺长度: $10\mu\text{m}$)

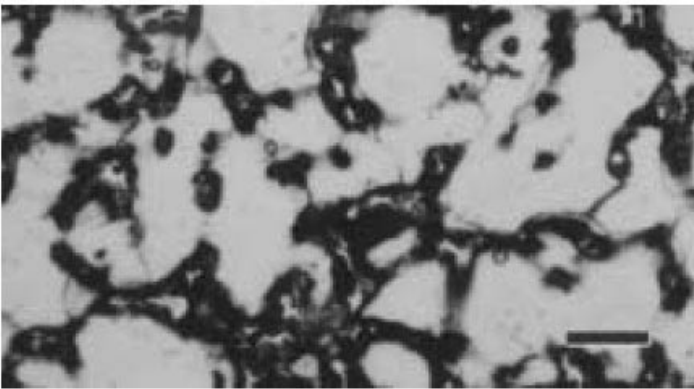


图 11a 和 b. AM60 (上图) 和 AZ91D (下图)合金的显微组织, 侵蚀剂: 磷酸-苦味酸酒精溶液(标尺长度: $10\mu\text{m}$)。

图 4 所示为 AZ91D HP 合金压铸样品在 $1\mu\text{m}$ 金刚石抛光步骤后的情况。气孔(大的圆洞)和缩孔(不规则的狭长孔洞)通常在铸件上会看到。 $1\mu\text{m}$ 金刚石抛光步骤后, 其表面非常平坦; 没有任何样品制备缺陷, 如彗星拖尾、脱落和塑性流变现象。与同向旋转相比反向旋转材料去除率更大, 对于硬

质颗粒更容易产生彗星拖尾和严重的浮凸现象, 如果上述现象出现, 使用同向旋转重复最后一步, 可以消除这种现象, 在最后抛光之后仅仅有几道非常细的划痕存在。

图 5 和6 所示AZ91D 和 AM60 HP合金铸件样品的最终抛光后的表面状态, 抛光液使用的是 MasterPrep™ 氧化铝和 MasterPolish®抛光液, 样品未侵蚀。能清晰的显示孔洞, 没有任何缺陷, 仅仅有几条浅划痕存在。观察整个样品, 有几个小孔洞呈线性排列, 但是这种情况并不多。图7所示, 样品上的机械孪晶, 使用乙酸-苦味酸酒精溶液作为侵蚀剂最好。图8 到12所示, 两种合金使用表 2 中的五种侵蚀剂, 侵蚀后的显微组织。这些照片清晰的显示AZ91D合金含量高其显微组织更复杂。由于AZ91D合金中Al含量高, 所以比AM60合金其成分偏析更严重并包含更多的块状Mg₁₇Al₁₂相, 而且会有更多更细小的沉淀析出相。

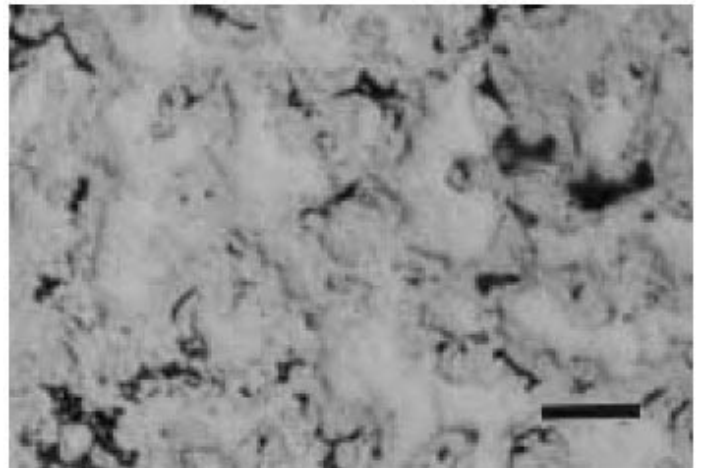
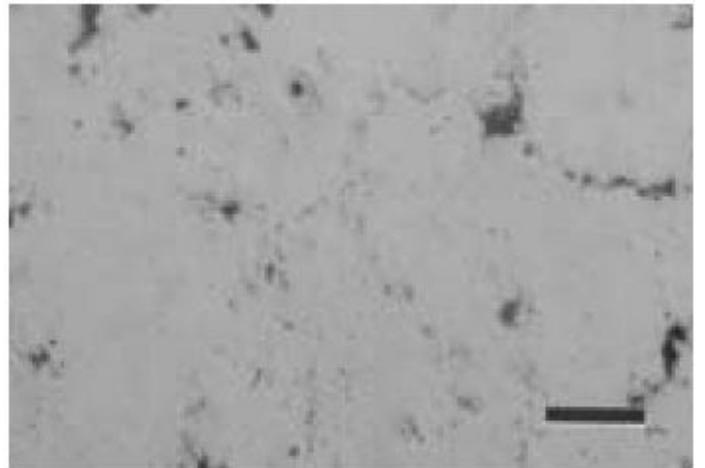


图 12a 和 b. AM60 (上图) 和 AZ91D(下图) 合金侵蚀后的显微组织, 侵蚀剂: 10% HF 试剂(标尺长度: $10\mu\text{m}$)。

结论:

Mg合金的金相样品制备非常难, 若想显示真实的显微组织, 制备过程的每个步骤都必须认真对待。切割过程一定不能产生过大的损伤层, 磨光过程尽可能磨到最细的SiC砂纸, 这样可以在合理的时间内去除切割产生的损伤层。油基的金刚石抛光液比水基的抛光效果稍好。二氧化硅抛光液可用于纯Mg的最终抛光, 但是对于Mg合金有腐蚀作用。最终抛光使用MasterPrep™ 氧化铝悬浮抛光液和MasterPolish® 抛光液(氧化铝和二氧化硅混合抛光液)能得到令人满意的效果。几种常用的侵蚀剂可以显示不同的显微组织。但是仅使用其中的一种侵蚀剂(乙二醇、乙酸-乙二醇或者乙酸-苦味酸酒精侵蚀剂)可能是不够的。

如果你有问题希望得到解决，或者你有解决某一问题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 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>

BUEHLER CHINA

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>



BUEHLER

The Science Behind Materials
Preparation & Analysis