

Emil Olewicz, Jerzy Eysymontt
Katedra Metaloznawstwa

BADANIE STRUKTUR BAINITYCZNYCH ZA POMOCĄ MIKROSKOPU ELEKTRONOWEGO *)

STRESZCZENIE

Wstęp. Cel pracy. Przegląd piśmiennictwa dotyczącego trawienia struktur bainitycznych i mechanizmu przemiany bainitycznej. Badania własne: dobór odczynników do trawienia, ujawnianie granic ziarn austenitu, interpretacja obrazów struktur bainitycznych. Wnioski.

Stale o strukturach bainitycznych wykazują wiele korzystnych cech. Wymagane własności otrzymuje się w tych stalach jednozabiegową obróbką cieplną przez hartowanie z przemianą izotermiczną, lub przez chłodzenie ciągłe (zamiast dwuzabiegowego ulepszenia cieplnego). Unika się również przemiany martenzytycznej, której towarzyszą naprężenia strukturalne prowadzące często do pęcznienia się lub pęknięcia hartowanych części.

Zalety stali bainitycznych spowodowały konieczność podjęcia szczegółowych badań tych stali w kraju, między innymi za pomocą mikroskopu elektronowego.

W związku z tym wyłoniło się zagadnienie ustalenia optymalnych warunków trawienia struktur bainitycznych do obserwacji za pomocą mikroskopu elektronowego i opanowania interpretacji otrzymywanych obrazów (rozdzielenie poszczególnych składników strukturalnych). Celem niniejszej pracy było rozwiązanie tego zagadnienia.

1. Przegląd piśmiennictwa

Światowa literatura techniczna zawiera szereg pozycji dotyczących badania struktur izotermicznej przemiany austenitu. Dokonując przeglądu tej literatury, z punktu widzenia doboru odczynnika do trawienia struktur bainitycznych, można stwierdzić poważne rozbieżności między poszczególnymi autorami.

*) Badania wykonano przy współpracy Instytutu Metalurgii Żelaza.

H. Modin i S. Modin [1] trawią zgłądy 2%-wym roztworem kwasu azotowego w alkoholu izoamylovym. Autorzy ci podkreślają, że odczynnik ten trawi równomierniej niż roztwór kwasu azotowego w alkoholu etylowym, oraz powoduje większy kontrast między ferrytem i martenzytem niż alkoholowy roztwór kwasu pikrynowego.

A. E. Austin [2] wprowadza do wytrawiania struktur alkoholowe roztwory kwasów trójchlorooctowego względnie trójfluorooctowego. Trawienie tymi kwasami przebiega kilkakrotnie wolniej niż trawienie kwasami azotowym lub pikrynowym. Fakt ten pozwala na łatwiejsze i bardziej dokładne dobieranie czasów trawienia. Autor stwierdza, że kwas trójchlorooctowy wyraźniej ujawnia wydzielenia węglkowe niż kwasy azotowy lub pikrynowy.

L. Bezdek i D. Ruzicka [3] przeprowadzają trawienie podwójne, a mianowicie: najpierw 2%-wym roztworem kwasu azotowego w alkoholu etylowym, a następnie 3 — 5%-wym roztworem kwasu pikrynowego w alkoholu etylowym.

L. Habraken [4], który badał wpływ różnych rodzajów trawienia na ujawnianie poszczególnych struktur stosuje najczęściej do trawienia próbki o strukturach bainitycznych roztwór chlorku żelazowego i kwasu solnego w alkoholu metylowym (1 g FeCl_3 i 2 cm^3 HCl na 100 cm^3 CH_3OH) z dodatkiem chlorku zefiranu.

Inni autorzy [5] trawili próbki o strukturach bainitycznych 4%-wym roztworem alkoholowym kwasu pikrynowego z dodatkiem chlorku zefiranu.

Innym zagadnieniem z zakresu trawienia próbek, opisywanym ostatnio w literaturze, jest wytrawianie granic ziarn austenitu, który istniał przed przemianą $\gamma \rightarrow \alpha$. Trawienie granic ziarn zapoczątkowali Bechet i Beaujard [6], którzy zastosowali odczynnik złożony z nasyconego roztworu wodnego kwasu pikrynowego i środka zwilżającego o handlowej nazwie „Teepol”.

W ostatnich latach opracowano analogiczne odczynniki krajowe stosując jako środek zwilżający Nekalinę S, Petepon G [7, 8], lub Alkilo [9].

Dodatek substancji zwilżającej obniża napięcie powierzchniowe na granicach ziarn oraz działa pasywująco na powierzchnię ziarn. Fakt wytrawiania granic ziarn nie istniejącego austenitu wykazuje, że w miejscach, w których istniały te granice, pozostały ślady zanieczyszczeń, nieprawidłowości strukturalnych lub różnic stanów energetycznych [7, 8].

Zagadnienie samego mechanizmu przemiany bainitycznej nie jest jeszcze ostatecznie wyjaśnione, będąc przedmiotem wielu — często sprzecznych — hipotez.

Obok hipotez dawniejszych E. S. Davenporta i E. C. Baina [10], G. V. Smitha i R. F. Mehla [11] i A. Hultgrena [12], należy wymienić hipotezy L. Habrakena [13] i S. Modina [14], opracowane w ostatnich latach w oparciu o badania wykonane wieloma metodami, między innymi za pomocą mikroskopu elektronowego.

L. Habraken podaje następujący mechanizm powstawania bainitu dolnego i górnego:

- powstawanie bainitu dolnego jest reakcją typu martenzytycznego. Igły przesyconego ferrytu rosną od granic ziarn austenitu bardzo

szybko. Na płaszczyznach tych igieł ukazują się po bardzo krótkim czasie skupienia węglików. Przemiana odbywa się bez dyfuzji zewnętrznej. Igła podlega powolnemu i ograniczonemu wzrostowi.

- bainit górny powstaje początkowo według analogicznego mechanizmu, a mianowicie powstają duże igły przesyconego ferrytu. Następnie węgiel gromadzi się wzdłuż boków igły i dyfundując wzbogaca austenit. Ponieważ w temperaturach tworzenia się bainitu górnego dyfuzja jest dość znaczna, może powstać boczny rozrost igły.

Porównując hipotezę L. Habrakena z hipotezami poprzednimi należy stwierdzić, że bainit dolny odpowiada hipotezom Davenporta i Baina, podczas gdy bainit górny odpowiada raczej hipotezie Hultgrena.

Według S. Modina powstawanie bainitu rozpoczyna się od wydzielenia płytek ferrytu. Austenit pozostający między płytkami posiada podwyższoną zawartość węgla. Oziębienie w wodzie próbki o takim stopniu przemiany powoduje zahartowanie austenitu na martenzyt. Struktura jest podobna do grubego perlitu, złożona jest jednak z płytek ferrytu i martenzytu. Przy dłuższym czasie wygrzewania izotermicznego z płytek austenitu powstają węgliki i ferryt. Ferryt ten wydziela się na istniejących już poprzednio płytkach ferrytu bez żadnej widocznej nieciągłości. W miarę obniżania temperatury przemiany izotermicznej, lub wzrostu zawartości węgla struktura staje się coraz drobniejsza.

2. Badania własne

Do badań użyto stali 18HNWA, o następującym składzie chemicznym: 0,17% C, 0,54% Mn, 0,29% Si, 0,030% P, 0,028% S, 1,47% Cr, 4,20% Ni i 1,05% W.

Parametry przeprowadzonej obróbki cieplnej, dobrane na podstawie wykresu CTP, oraz twardość próbek po obróbce cieplnej podaje tablica 1.

Tablica 1

Obróbka cieplna oraz twardość badanych próbek

Gatunek stali	Znak próbki	Wytrzym. izoterm.		Austenityzowanie		Chłodz. po wytrzym. izot.	Twardość po obr. cieplnej H_v
		temperatura	czas	temperatura	czas		
18 HNWA	B 4	900°C	15 min.	400°C	1 min.	woda	479
	B 5	900°C	15 „	400°C	1 godz.	„	437
	B 7	900°C	15 „	350°C	1 min.	„	459
	B 8	900°C	15 „	350°C	1 godz.	„	413

Zgłady metalograficzne, otrzymane przez szlifowanie i polerowanie mechaniczne, trawiono w następujących odczynnikach:

- 4%-wy roztwór kwasu trójchlorooctowego w alkoholu etylowym [2]
- 2%-wy roztwór kwasu azotowego w alkoholu n-amyłowym (1,14)
- 4%-wy roztwór kwasu pikrynowego w alkoholu etylowym [5]
- roztwór chlorku żelazowego (1 g) i stężonego kwasu solnego (2 cm³) w alkoholu metylowym (100 cm³) [4]
- nasycony roztwór wodny kwasu pikrynowego z dodatkiem 0,5% Alkilo [9]
- nasycony roztwór wodny kwasu pikrynowego bez dodatku Alkilo.

Wytrawiony zgład pokrywano grubą warstwą lakieru caponowego, tworząc tak zwaną replikę czyszczącą. Po zdjęciu tej repliki wykonywano z powierzchni oczyszczonego zgładu właściwą replikę mowitalową (0,5%-wy roztwór mowitalu w chloroformie). Replikę mowitalową zdejmowano ze zgładu po wzmocnieniu jej warstwą lakieru caponowego. Warstwa ta była następnie rozpuszczana w octanie amyłowym. Nie stosowano cieniowania replik parami metali ciężkich. Replikę umieszczano na siateczkach nośnych i zakładano do specjalnego uchwytu, który wprowadzano do tubusu mikroskopu elektronowego.

Obserwacje i zdjęcia wykonywano w mikroskopie elektronowym f-my Tesla typ BS 241, o nominalnej zdolności rozdzielczej $d = 100 \text{ \AA}$ i zakresie powiększeń od 4000 do 40 000 razy. Zdjęcia wykonywano przy powiększeniu 4000 razy na kliszach Elektronplatten hart (Agfa, NRD).

2.1. Dobór odczynników

Trawienie próbek poszczególnymi odczynnikami, wymienionymi poprzednio, przeprowadzano przy różnych czasach, aż do uchwycenia optymalnego czasu trawienia. Ocena czasu trawienia odbywała się zasadniczo na podstawie obserwacji obrazu w mikroskopie elektronowym, oraz obserwacji zdjęć wykonywanych w tym mikroskopie, a jedynie wstępnie za pomocą mikroskopu optycznego.

Trawienie odbywało się w temperaturze otoczenia z wyjątkiem trawienia w roztworach wodnych kwasu pikrynowego, które podgrzewano do temperatury 55 °C.

W czasie obserwacji w mikroskopie elektronowym próbek trawionych roztworem wodnym kwasu pikrynowego z dodatkiem Alkilo (rys. 5 i 6) stwierdzono dużą skłonność replik do pęknięcia wzdłuż wyraźnie odwzorowanych granic ziarn. Z jednej strony utrudniało to wykonywanie zdjęć (ruchy repliki pod działaniem strumienia elektronów), z drugiej strony zaś pozwoliło na uchwycenie ciekawego zjawiska świadczącego pośrednio o głębokości natrawienia granic ziarn. Na rys. 7 a widoczna jest bardzo wyraźnie granica między dwoma ziarnami, ze zniszczoną po obu jej stronach repliką na skutek działania strumienia elektronów podczas obserwacji. Po skierowaniu na tę granicę silniejszego strumienia elektronów zaobserwowano na ekranie mikroskopu skręcanie się jej i naprężanie

(rys. 7 b). Silne zaczernienie obrazu granicy oraz fakt, że nie została ona przerwana świadczy o dużej grubości repliki w tym miejscu, co dowodzi głębokiego natrawiania granic ziarn zastosowanym odczynnikiem.

Na rys. 5 i 6 widoczne są jasne pasma po obu stronach wyraźnie natrawionych granic ziarn. Pierwotnie przypuszczano, że są to nietrawiące się miejsca wskutek segregacji składu chemicznego w ziarnie. Jednak porównanie z identycznymi jasnymi pasmami występującymi po obu stronach rysy zrobionej na zgładzie mechanicznie (rys. 8) wskazuje, że chodzi tu tylko o miejscowe ścienienie warstwy lakieru, który ściekł do głębokiej granicy lub rysy.

Należy podkreślić, że odczynniki z dodatkiem środków zwilżających stosowane były głównie do oceny wielkości ziarn austenitu przy powiększeniach uzyskiwanych za pomocą mikroskopu optycznego.

Optymalne czasy trawienia próbek ze stali 18 HNWA

Tablica 2

Oznaczenie próbki		B 4	B 5	B 7	B 8
Warunki wytrzymania izotermicznego		400°C 1 min.	400°C 1 h	350°C 1 min.	350°C 1 h
H_v		479	437	459	413
Opt. czas traw.	kwadem trójchlorooctowym	3 min.	2 min.	3 min.	2 min.
	HNO ₃	25 sek.	15 sek.	15 sek.	15 sek.
	kwadem pikrynowym	2 min.	1 min.	1,5 min.	1 min.
	FeCl ₃ + HCl	30 sek.	15 sek.	30 sek.	15 sek.

Szczegółowa analiza otrzymanych wyników prób trawienia pozwoliła na określenie przydatności poszczególnych odczynników do trawienia struktur bainitycznych jak następuje:

- najlepsze wyniki osiągnięto trawieniem 4%-wym roztworem kwasu trójchlorooctowego w alkoholu etylowym (rys. 1, 2, 3 i 4). Otrzymano bardzo wyraźny kontrast między poszczególnymi składnikami strukturalnymi i stosunkowo małe zanieczyszczenie replik,
- trawienie 2%-wym roztworem kwasu azotowego w alkoholu n-amyłowym dało również dobre wyniki, jednak otrzymane obrazy są mniej kontrastowe niż w poprzednim przypadku,
- po trawieniu roztworem alkoholowym chlorku żelazowego i kwasu solnego uzyskano mniejszy kontrast między poszczególnymi składnikami strukturalnymi, co nie utrudniało jednak interpretacji,
- najgorsze wyniki (brak kontrastu i silne zanieczyszczenie) uzyskano po trawieniu 4%-wym roztworem kwasu pikrynowego w alkoholu etylowym,

- trawienie nasyconym roztworem wodnym kwasu pikrynowego z dodatkiem Alkilo dało wyniki dobre, ujawniając wyraźnie granice ziarn, a również w pewnym stopniu strukturę,
- porównawcze trawienie tym odczynnikiem bez dodatku Alkilo dało wynik negatywny: zniekształcenie obrazu struktury i niewytrawienie granic ziarn.

Optymalne czasy trawienia próbek poszczególnymi odczynnikami podaje tablica 2.

2. 2. Interpretacja obrazów struktur

Interpretacja obrazów struktur, a więc odróżnienie poszczególnych składników strukturalnych napotkało na pewne trudności. Pierwotnie przewidywano istnienie w strukturze jedynie bainitu oraz martenzytu powstałego przez zahartowanie nieprzemienionego w bainit austenitu. Obserwacje mikroskopowe wykazały jednak wyraźne różnice wyglądu składnika strukturalnego określanego jako martenzyt w próbkach wytrzymanych izotermicznie 1 minutę (B4 i B7) i 1 godzinę (B5 i B8). Składnik ten wygląda w próbkach B4 (rys. 1) i B7 (rys. 3) jako trudno trawiące się powierzchnie z utworami w kształcie płytek lub igieł, natomiast w próbkach B5 (rys. 2) i B8 (rys. 4) jako różnej wielkości nieregularne powierzchnie zupełnie nie ulegające wytrawieniu. Zaobserwowanie tych różnic doprowadziło do wniosku, że w próbkach B5 i B8 nietrawiące się jasne płaszczyny stanowi austenit, który w czasie wytrzymania izotermicznego w ciągu 1 godziny uległ stabilizacji i podczas późniejszego oziębiania w wodzie nie przemienił się w martenzyt.

Celem upewnienia się o słuszności takiej interpretacji przeprowadzono strukturalne badania rentgenowskie. Zdjęcia wykonano w kamerze Bragg-Brentano, o średnicy 114,6 mm, promieniowaniem $K\alpha$ kobaltu przy napięciu 40 kV, natężeniu 10 mA i czasie ekspozycji 2 godziny. Rentgenogramy próbek B7 i B8 przedstawiają przykładowo rys. 9 i 10. Analiza rentgenogramów wykazała brak fazy $Fe\gamma$ w próbkach B4 i B7, oraz jej istnienie w próbkach B5 i B8, co potwierdziło w całej rozciągłości przypuszczenie co do istnienia austenitu stabilizowanego w próbkach B5 i B8.

W poszczególnych próbkach stwierdzono następujące składniki strukturalne:

- próbka B4 (rys. 1) — martenzyt (szary) i stosunkowo nieliczne pola bainitu (ciemno-szare tło ferrytyczne z jasnymi wydzieleniami węglików),
- próbka B5 (rys. 2) — bainit (ciemne pola z wydzieleniami węglików) i austenit (jasne, nietrawiące się płaszczyny),
- próbka B7 (rys. 3) — martenzyt w mniejszej ilości niż w próbce B4 oraz bainit,
- próbka B8 (rys. 4) — bainit i nieznaczne ilości austenitu.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdza się, że:

1. optymalne wytrawienie struktur bainitycznych otrzymuje się przy użyciu roztworu kwasu trójchlorooctowego w alkoholu etylowym lub roztworu kwasu azotowego w alkoholu n-amyłowym,
2. ujawnienie granic ziarn austenitu uzyskuje się przez trawienie w nasyconym roztworze wodnym kwasu pikrynowego z dodatkiem środka zwilżającego np. Alkilo, w temperaturze 55 °C,
3. czas trawienia próbek należy każdorazowo ustalać eksperymentalnie, przeprowadzając wstępną kontrolę stopnia wytrawienia zglądu za pomocą mikroskopu optycznego. Przybliżony czas trawienia roztworem kwasu trójchlorooctowego w alkoholu etylowym wynosi od 1,5 do 3 minut, roztworem kwasu azotowego w alkoholu n-amyłowym od 10 do 45 sekund, a nasyconym roztworem kwasu pikrynowego z dodatkiem Alkilo od 2,5 do 4,5 minut (w temperaturze 55 °C),
4. w strukturach bainitycznych ujawniono za pomocą mikroskopu elektronowego następujące fazy: martenzyt w postaci szarego, zmatowanego tła z utworami iglastymi, bainit jako ciemne obszary z drobnymi, jasnymi wydzieleniami na ich powierzchni oraz austenit w postaci jasnych, gładkich, nietrawiących się płaszczyn.

PIŚMIENNICTWO

- [1] H. Modin i S. Modin — *Jernkont. Ann.* 139 (1955) str. 481.
- [2] A. E. Austin — *ASTM Special Publication Nr 155 Philadelphia* 1954, str. 109.
- [3] L. Bezdek i D. Ružička — *Hutn. Listy* 9 (1954) str. 719.
- [4] L. Habraken — *Sur la Metallographie Electronique. Liège* 1953.
- [5] First report of Sub — Committee XI Committee E4 on Electronmicrostructure of steel. *Proceedings ASTM 50* (1950) str. 444.
- [6] S. Bechet i L. Beaujard — *Rev. Metall.* (1955) str. 830.
- [7] A. Tereszowska i J. Konarski — *Zesz. Inst. Lotnictwa* 4 (1958) str. 55.
- [8] A. Tereszowska i J. Konarski — *Prace Inst. Lotnictwa Nr 8* (1958) str. 29.
- [9] J. Goczał i in. — *Hutnik* 26 (1959) str. 167.
- [10] E. S. Davenport i E. C. Bain — *Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs.* 90 (1930) str. 117.
- [11] G. V. Smith i R. F. Mehl — *Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs.* 150 (1942) str. 211.
- [12] A. Hultgren — *Trans. Am. Soc. Metals* 39 (1947) str. 915.
- [13] L. Habraken — *Rev. Metall.* 53 (1956) str. 930.
- [14] S. Modin — *Jernkont. Ann.* 142 (1958) str. 37.

Исследование бейнитных структур на электронном микроскопе

Проведено исследование над подбором правильного реактива для травления металлографических шлифов имеющих бейнитную структуру и его влиянием на вид (образ) структуры наблюдаемой при помощи электронного микроскопа.

Констатировано, что оптимальные результаты получаются после травления раствором треххлороуксусной и азотной кислоты в н-амиловом и этиловом спирте.

Исследовано тоже влияние смачивающих средств („Алкило“) принимаемых как добавка к реактивам выявляющим структуру и границы зерен аустенита.

В дискуссии относительно результатов подано интерпретацию полученных видов структур подтвержденных рентгенографическим структуральным анализом.

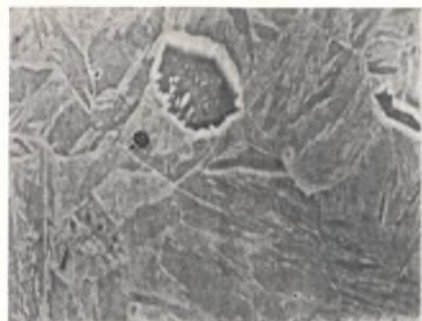
Über die Untersuchungen von bainitischen Stahlgefügen am Elektronenmikroskop

Es wurden Versuchungen um die optimalen Parameter beim Betrachten der bainitischen Stahlgefügen am Elektronenmikroskop zu bestimmen, aufgestellt. Die optimalen Resultate wurden beim Ätzen mit der Dreichloressigsäure mit Salpetersäure im n-Amylalkohol und Ethylalkohol erhalten. Es wurde auch der Einfluss der Anfeuchtung mit „Alkilo“ um die Austenitkorngrenzen zu erhalten, untersucht. Die Diskussion der Strukturbestandteile durch rentgenographische Untersuchungen wurde bestätigt.

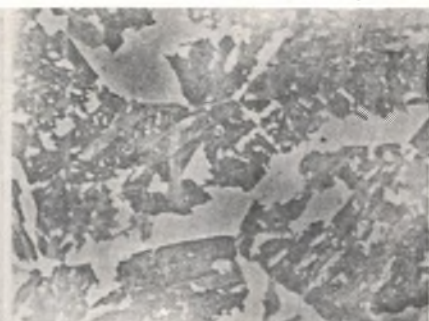
Opis rysunków

Tablica 3

Nr rys.	Nr próbki	Trawienie	Struktura	Powiększenie elektro- nowe Pe
1	B 4	4 %-owy roztwór kwasu trójchlo-rooct. w alk. etyl.	W osnowie martenzytu nieliczne obszary bainitu, widoczne jako wydzielienia węglików w szarej osnowie ferrytycznej	4000 ×
2	B 5	jak wyżej	W osnowie bainitycznej występującej jako ciemne obszary z wydzieleniami węglików — widoczne jasne nietrawiące się pola austenitu	4000 ×
3	B 7	jak wyżej	Struktura bainityczna z nielicznymi skupieniami martenzytu — w mniejszej ilości niż w próbce B 4	4000 ×
4	B 8	jak wyżej	Struktura bainityczna z nieznaczną ilością austenitu w postaci jasnych, nietrawiących się obszarów	4000 ×
5	B 7	Nasycony roztwór wodny kwasu pikryn. z dod. Alkilo	Trawienie ujawniło granice ziarn austenitu, widoczne jako ciemne linie na rysunku	4000 ×
6	B 8	jak wyżej	Struktura jak wyżej	4000 ×
7a i b	B 8	jak wyżej	Granica ziarn austenitu jako ciemna linia ze zniszczoną po obu stronach repliką w wyniku działania strumienia elektronów (rys. 7a). Pod działaniem strumienia elektronów zaobserwowano zmianę położenia granicy ziarna — ciemnej linii (rys. 7b)	4000 ×



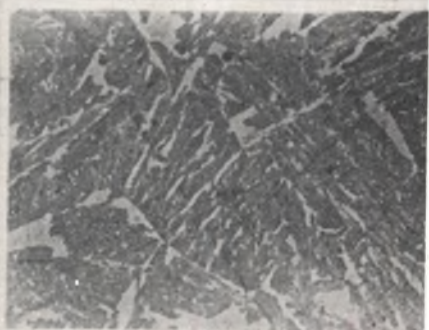
1



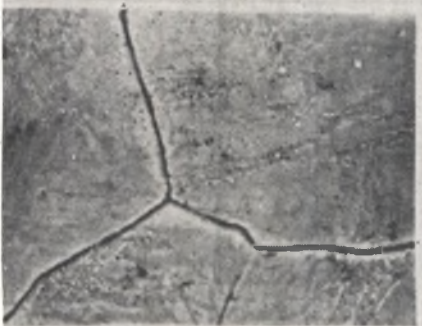
2



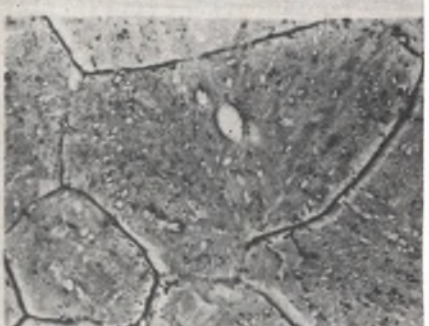
3



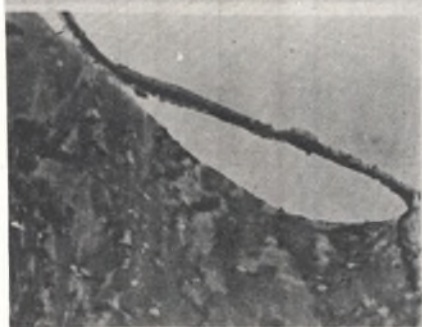
4



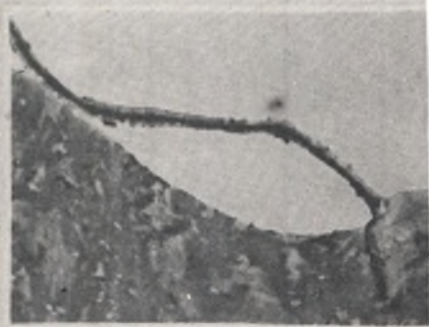
5



6



7a



7b

Nr rys.	Nr próbki	Trawienie	S t r u k t u r a	Powiększenie elektro- nowe P_e
8	B 8	jak wyżej	Rysa mechaniczna powstała w czasie przygotowania zglądu, widoczna jako prosta linia. Miejscowe rozjaśnienie po obu stronach rysy w wyniku miejscowego ścienienia repliki	4000 ×
Rys. 9. Rentgenogram próbki B 7 — Brak linii Fe_γ				
Rys. 10. Rentgenogram próbki B 8 — Widoczna linia Fe_γ				



8



9

F_{EY}



10