

z mikroskopu optycznego. Poza tym sam cel przeprowadzanych badań nie zawsze wymaga maksymalnych osiągalnych powiększeń.

Z drugiej jednak strony zasadniczym czynnikiem ograniczającym możliwości wykorzystania zdolności rozdzielczej mikroskopu są trudności preparatyki. Mikroskopy typu emisyjnego i do badania w promieniach odbitych mimo ciągłego postępu w ich budowie pozostają jeszcze w tyle za mikroskopem o promieniach przechodzących, osiągając w najlepszym razie zdolność rozdzielczą $d = 300 \text{ \AA}$ dla mikroskopu o promieniach odbitych [1] i około 500 \AA dla mikroskopu emisyjnego [2]. W dalszym więc ciągu podstawowym narzędziem w metalografii elektronowej jest mikroskop pracujący przy promieniach przechodzących, w którym przy napięciu przyspieszającym około 100 kV grubość preparatu nie może przekraczać $500 \div 1000 \text{ \AA}$.

Oznacza to poza pewnymi szczególnymi przypadkami, o których mowa będzie później, konieczność zadowolenia się pośrednią obserwacją badanych materiałów, tj. obserwacją odcisków (replik), cienkich błonek, odtworzających zarys badanych powierzchni.

Metodzie tej, wprowadzonej przez Mahla w r. 1940 zawdzięcza metaloznawstwo wiele swoich osiągnięć.

Przez stopniowe udoskonalanie metod preparatyki było możliwe coraz dokładniejsze opisywanie struktur metali i zachodzących w nich zmian. I tak gdy w r. 1941 R. F. Mehl zajmował się strukturami o wielkości szczegółów rzędu $300 \div 500 \text{ \AA}$, dzisiejsze techniki preparowania pozwalają już w niektórych przypadkach na rozpoznanie szczegółów rzędu $20 \div 30 \text{ \AA}$, jakkolwiek osiągnięcie tych wartości nie jest jeszcze bynajmniej łatwe. W każdym razie rozpowszechnienie prostych metod preparatyki i uproszczenie obsługi sprawiło, że mikroskop elektronowy przestał być narzędziem tylko uczonego pracującego w laboratorium naukowym, a stał się przyrządem niezbędnym w laboratoriach metalograficznych, nawet przemysłowych.

Celem niniejszej pracy nie jest opisanie wszystkich metod preparatyki stosowanych w metalografii elektronowej. Ilość ich, a raczej ich odmian jest tak wielka, że zadanie takie wymagałoby bardziej obszernej publikacji, która jest planowana¹). Różnorodność ta pochodzi także z faktu, że każde laboratorium czerpiąc z własnych doświadczeń usiłuje wypracować własne metody pracy, przy czym różnice w efektach różnych modyfikacji tej samej metody nie zawsze pozwalają na przyznanie zdecydowanej wyższości jednej nad drugą. Będzie więc tu jedynie chodziło

¹ W Katedrze Metaloznawstwa Pol. Śl. odbył się w lipcu 1956 r. Kurs preparatyki mikroskopii elektronowej, prowadzony przez Dipl.-Phys. D. Schulzego z Forschungsinstitut für Metallische Spezialwerkstoffe w Dreźnie. Wykłady i ćwiczenia tego kursu zostaną opublikowane.

o podanie metod najczęściej obecnie stosowanych w pracach metaloznawczych, możliwie łatwych do zrealizowania i sprawdzonych pod względem dokładności odwzorowywania badanych powierzchni.

W dalszym ciągu omówione zostaną:

1. przygotowanie zgładów metalograficznych,
2. wykonywanie odcisków ze zgładów,
3. wykonywanie odcisków z przełomów,
4. przygotowywanie innych preparatów.

1. Przygotowywanie zgładów metalograficznych

O ile w stadiach początkowych przygotowanie próbek do badań za pomocą mikroskopu elektronowego nie odbiega od zwykłej procedury wstępnej obróbki zgładów, o tyle w miarę dalszego postępowania wykonywane zabiegi muszą być znacznie bardziej staranne i dokładniej kontrolowane. Odnosi się to zwłaszcza do końcowego polerowania, trawienia i mycia próbek.

Polerowanie powinno wytworzyć idealnie gładką powierzchnię próbki. Ogólnie przyjęło się tutaj polerowanie mechaniczne, polerowanie elektrolityczne pomimo wielu swoich zalet znalazło stosunkowo mniejsze rozpowszechnienie. Z polerowaniem elektrolitycznym wiąże się bowiem zawsze pewien efekt trawienia, które w porównaniu do wymaganego jest zwykle za głębokie. Z podobnych względów podkomisja do spraw mikroskopii elektronowej Amerykańskiego Stowarzyszenia Badania Materiałów (ASTM) zaleciła w kierowanych przez siebie pracach nad strukturami stali stosowanie polerowania mechanicznego we wszystkich możliwych przypadkach [4]. Oczywiście konieczna jest jak najdalej posunięta dbałość celem usunięcia odkształconej warstewki powierzchniowej (kilkakrotne kolejne trawienie i polerowanie). Być może jednak, że w związku z dalszym rozwojem w budowie przyrządów sprawa ta ulegnie zmianie. Ostatnio firma C. Zeiss-Jena zademonstrowała nowe urządzenie do elektrolitycznego polerowania, zezwalające na kontrolę ciągłą polerowania i trawienia przez bieżącą obserwację mikroskopową. W tych warunkach polerowanie elektrolityczne może okazać się bardziej przydatne niż mechaniczne. Innym koniecznym warunkiem jest zachowanie możliwie jak najskrupulatniejszej czystości, a szczególnie bardzo dokładne przemycie próbek przed trawieniem.

Trawienie zgładów jest najważniejszą czynnością ich przygotowania. Chodzi o stworzenie reliefu powierzchni bez pozostawiania produktów reakcji w jakiegokolwiek postaci jak również bez wprowadzania nadmiernej chropowatości powierzchni. Od ostatniego postulatu zdarzają się

czasem odstępstwa, np. gdy poprzez głębsze trawienie mają być ujawnione różnice w orientacji krystalograficznej bloków wchodzących w skład poszczególnych ziarn. Reagowanie odczynnika z metalem powinno być selektywne tak jak przy zwykłych metodach mikroskopowych, tzn. odczynnik działając na pewne fazy nie powinien naruszać innych.

Trawienie dla potrzeb metalografii elektronowej powinno być raczej słabe w porównaniu ze zwykle stosowanym. Płytsze trawienie, jakkolwiek zmniejsza kontrastowość obrazów przy niektórych metodach wykonywania replik, ułatwia jednak ich oddzielenie od powierzchni zglądu bez nadmiernej deformacji. Poza tym, jak stwierdzono [4], przedłużanie czasu trawienia daje fałszywy obraz drobnych szczegółów struktury zmieniając ich kształt i wielkość oraz uniemożliwiając dokładne pomiary.

Trawienie może być zarówno chemiczne, jak i elektrochemiczne, czasem stosowane są inne metody jak trawienie cieplne — utlenianie w podwyższonych temperaturach — lub częściowo odparowywanie w próżni [5] oraz bombardowanie jonowe w rozrzedzonych gazach [11].

Odczynniki chemiczne stosowane najczęściej w badaniach stali zestawiono w tabl. 1. Jak wykazują wyniki doświadczeń [6], przez dodatek substancji powierzchniowo aktywnych można w pewnym zakresie modyfikować działanie odczynników uzyskując lepszą możliwość doboru właściwego sposobu trawienia do konkretnego zadania.

Tablica 1

Odczynniki mikroskopowe do trawienia stali w badaniach na mikroskopie elektronowym

Lp.	Skład odczynnika	Działanie i zastosowanie
1	Roztwór alkoholowy kwasu azotowego 1% HNO_3 w 95% alkoholu etylowym	Umożliwia wyraźniejsze odróżnienie ferrytu od martenzytu. Rzadziej stosowany ze względu na tworzenia na powierzchni błonek tlenkowych
2	Roztwór alkoholowy kwasu pikrynowego 4 g na 100 cm^3 95% alkoholu etylowego	Dla struktur ferrytyczno-cementytowych. Pozostawia równą, gładką powierzchnię ferrytu
3	Roztwór chlorku żelaza 1% FeCl_3 i 2% HCl w 95% alkoholu etylowym	Dla ujawnienia wewnątrzziarnowej struktury ferrytu. Wywołuje duże kontrasty pomiędzy ferrytem a cementytem, powoduje jednak dużą chropowatość powierzchni ferrytu
4	1% roztwór HNO_3 jak w punkcie 1 0,5% chlorku zefiranu *	Dla struktur stali hartowanych, martenzyt z austenitem szczałkowym

* Firmowa nazwa roztworu chlorków alkilodwumetylobenzylamonowych.

Przemywanie, jakiemu poddawane są próbki po trawieniu, powinno usunąć z powierzchni resztki odczynnika, nie powodując jednocześnie żadnych zmian korozyjnych. Dla stali do przemywania używane są zasadniczo odczynniki bezwodne, jak mieszaniny acetonu i alkoholu (metylowego lub etylowego), benzen itp. Suszenie przeprowadza się w strumieniu ciepłego powietrza.

Dla uniknięcia utleniania przechowywane zgłady powinny być chronione przez pokrycie powierzchni roztworem np. kolodium w octanie amylowym. Rozpuszczalnik, wysychając pozostawia warstewkę kolodium, którą łatwo jest w razie konieczności usunąć zanurzając kilkakrotnie kolejno w gorącej i zimnej wodzie i podważając lekko brzeg nożem. Nawet jeżeli wykonywanie odcisków następuje bezpośrednio po trawieniu próbki, opisane uprzednio nałożenie i zdjęcie ze zgładu błonki plastycznej jest nadal konieczne, zabieg ten usuwa bowiem z powierzchni resztki produktów trawienia i przypadkowe zanieczyszczenia, których obecność jest zawsze szkodliwa dla wykonywania i późniejszej trwałości odcisków. Przy badaniach struktury cienkich drutów, proszków metalicznych itp. niewielkich powierzchni stosowane jest zwykle inkludowanie próbek. Od używanych do tego celu mas plastycznych wymaga się jednak szczególnych własności, przede wszystkim odporności na działanie większości odczynników organicznych i kwasów używanych do trawienia.

2. Wykonywanie odcisków ze zgładów

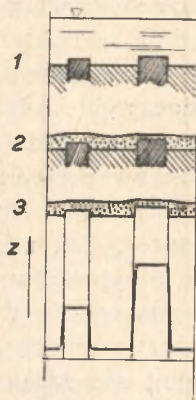
Zagadnienie wyboru właściwej metody wykonania odcisku powierzchni zgładu wymaga rozważenia kilku czynników. Są to:

1. Rodzaj materiału badanego,
2. Rodzaj struktury i wielkość szczegółów, jakie mają być obserwowane,
3. Odcisk jednokrotny czy też konieczność wykonania kilku odcisków z tego samego zgładu,
4. Łatwość interpretacji otrzymanych obrazów.

Jak już wspomniano, chodzi o opisanie metod możliwie najprostszych, czasami jednak dodatkowym czynnikiem może być sprawa dostępności odpowiedniej aparatury.

Metodą najszybszą, najłatwiejszą do zrealizowania, a jednocześnie pozwalającą na uzyskanie obrazów mikroskopowych najłatwiejszych w interpretacji, jest metoda bezpośrednich odcisków plastycznych (negatywowych). Metoda ta została już opisana w naszym piśmiennictwie [7], nie ma więc celu omawianie jej szczegółów

(Szkic czynności podano na rys. 1). Była ona wprowadzona w r. 1942 przez Shaeffera i Harkera i od tej pory większości spostrzeżeń w dziedzinie metaloznawstwa, szczególnie stopów żelaza dokonano przy jej użyciu. Wiele zasługi dla znormalizowania techniki wykonywania odcisków i przygotowania zglądów położyła przez swoje prace XI Podkomisja Amerykańskiego Stowarzyszenia Badania Materiałów (ASTM) [4].



Rys. 1. Kolejność czynności przy wykonywaniu jednostopniowych (bezpośrednich) odcisków plastycznych: 1 — Nanieśnienie roztworu na badaną powierzchnię. 2 — Odparowanie rozpuszczalnika i utworzenie błonki. 3 — Oddzielenie błonki. Wykres przedstawia zaczerwienie (Z) płyty fotograficznej w mikroskopie

Jako substancje tworzące błonki stosowane są przeważnie nitroceluloza (Collodion, Zaponlack), Formwar¹ (żywica poliwinylformalowa) oraz Mowital², rozpuszczane w octanie amyłu lub etylu (nitroceluloza) oraz w chloroformie. Stosowane stężenia roztworów wynoszą od 0,5 do 2% (przy czym przyjęto się określać 1% = 1 g/100 cm³ rozpuszczalnika), zależnie od wymaganej grubości błonki. Cieńsze błonki pozwalają na otrzymanie lepszej rozdzielczości³ i lepszego kontrastu, wymagają jednak bardziej delikatnych metod zdejmowania odcisku ze zglądu.

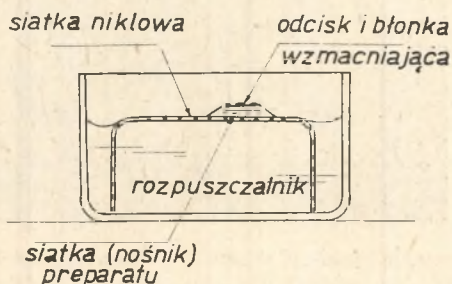
Błonki nitrocelulozowe dają nieco dokładniejsze odtwarzanie szczegółów badanej powierzchni, są jednak mniej wytrzymałe mechanicznie niż Formwar i Mowital. Ten ostatni pozwala na uzyskiwanie bardzo kontrastowych obrazów bez żadnych dodatkowych zabiegów zwiększających kontrast (cieniowanie odcisków).

¹ Shawinigan Products Corp. New York City.

² Farbwerke Höchst. Wuppertal — Barmen.

³ Termin „rozdzielczość” przyjęto tu jako charakterystykę konkretnego zdjęcia lub obrazu w mikroskopie w odróżnieniu od „zdolności rozdzielczej” charakteryzującej mikroskop, przy optymalnych warunkach pracy. Terminy te posiadają analogię w językach obcych: „resolution” i „resolving power” (ang.), „Auflösung” i „Auflösungsvermögen” (niem.).

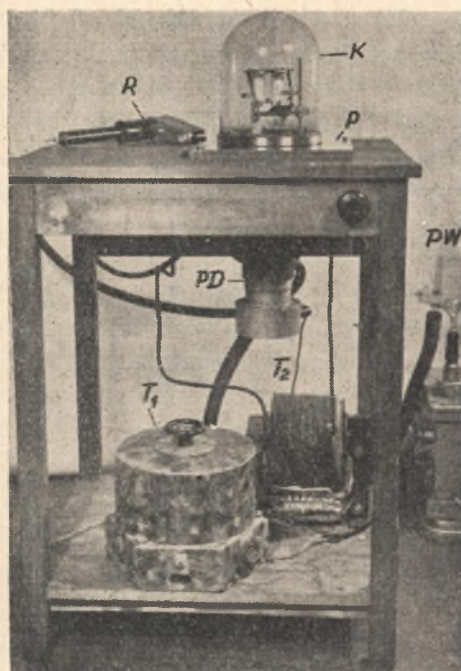
Opisywany najczęściej „suchy” sposób oddzielania odcisków (za pomocą pokrytej klejem taśmy papierowej) powoduje przeważnie naderwania i odkształcenia błonek. Inne sposoby, jak chemiczne lub elektrochemiczne oddzielanie, powodują w zasadzie zniszczenie zgładu. Można jednak tego uniknąć pokrywając wyschnięty na zgładzie odcisk dodatkową, grubą błonką wzmacniającą (przy zastosowaniu bardziej stężonego roztworu), która po oddzieleniu razem z odciskiem ze zgładu rozpuszczana jest w stosownym rozpuszczalniku. Dla odcisków formwarowych czy mowitalowych błonka wzmacniająca może być z nitrocelulozy, dla odcisków nitrocelulozowych zaś np. z polistyrenu rozpuszczonego w benzenie. Dla zabiegu oddzielania odcisków od błonek wzmacniających itp. stosowany jest szereg metod [8]. W laboratorium Katedry Metaloznawstwa wykorzystywa-



Rys. 2. Urządzenie dla rozpuszczania błonek wzmacniających, jak również matryc przy odciskach pośrednich

ny jest na ogół sposób Jaffego. Kwadrat 3×3 mm podwójnej błonki umieszcza się na siatce nośnika preparatu i wraz z nim na nieco grubszej siatce zwilżanej od dołu rozpuszczalnikiem (rys. 2). Błonka wzmacniająca powinna być obrócona ku dołowi. W miarę jej rozpuszczania odcisk osiada na siatce nośnika. Wadą metody są stosunkowo duże naprężenia występujące przy wysychaniu odcisku na siatce, które mogą łatwo spowodować uszkodzenie odcisku. A. Gardin [9] zaleca stosowanie żelatyny jako błonki wzmacniającej. Warstewka wysychającej żelatyny ma tu ponadto przez obecność naprężeń skurczowych ułatwiać oddzielenie błonki od zgładu. Powstaje jednak wątpliwość, czy naprężenia te nie powodują trwałych odkształceń samego odcisku.

Słaby zazwyczaj kontrast obrazu uzyskiwany przy odciskach plastycznych powoduje na ogół konieczność stosowania cieniowania. Wymaga to w zasadzie specjalnego urządzenia (napylarki), wykonanie takiego urządzenia, przy posiadaniu odpowiedniego zespołu pomp próżniowych jest jednak możliwe nawet w niewielkich warsztatach. Na rysunku 3 i 4 poka-



Rys. 3. Urządzenie do cieniowania preparatów (napyłarka) wykonane w Katedrze Metaloznawstwa Pol. Śl. Oznaczenia: *K* — klosz szklany; *P* — płyta stalowa; *PD* — pompa dyfuzyjna; *PW* — pompa wstępna; *T₁* — transformator regulacyjny; *T₂* — transformator żarzenia; *R* — ręczny transformator Tesli do sprawdzania próżni

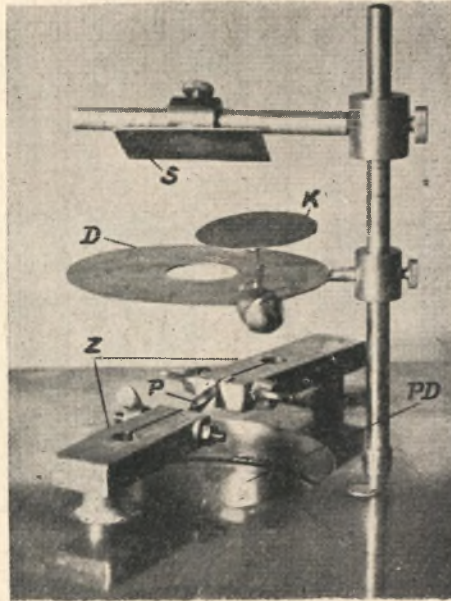
zano wygląd ogólny napyłarki wykonanej w Katedrze Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej i zdjęcie roboczej części urządzenia.

Jako materiały do cieniowania stosowane są cięższe metale lub ich związki, np. U, Cr, W, Pt, WO_3 . Konieczność otrzymania na preparacie ciągłych i bezstrukturalnych warstewek ogranicza ilość możliwych do użycia substancji, muszą one bowiem spełniać kilka warunków, w szczególności:

1. Nie wykazywać przy napyłaniu kondensacji zbiorczej powodującej występowanie utworów pozornych (artefacta).
2. Nie podlegać koagulacji przy ogrzaniu preparatu w mikroskopie.
3. Ujawniać niewielką skłonność do rekrytalizacji.

Przykładem metalu łatwo koagulującego jest złoto, które zawsze powoduje mniej lub więcej wyraźną ziarnistość preparatu (rys. 5), w przeciwieństwie do chromu (rys. 6), czy trójtlenku wolframu (rys. 7).

W tablicy 2 zestawiono niektóre substancje używane do cieniowania oraz dane dotyczące ich stosowania.



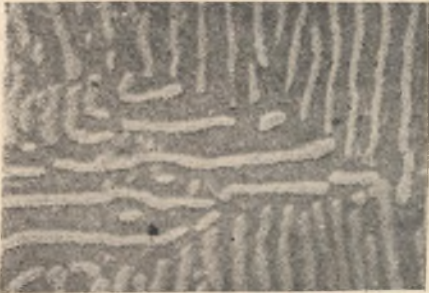
Rys. 4. Część napylarki; PD — kanał do pompy dyfuzyjnej; Z — zaciski miedziane; P — parownik-łódeczka z blachy Ta; D — przesłona; K — zasłona uruchamiana z zewnątrz magnesem; S — stolik dla umocowania preparatów

Tablica 2

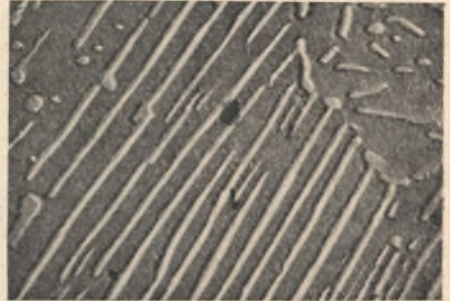
Warunki odparowywania w próżni niektórych substancji

Materiał	Temperatura odparowywania °C przy ciśnieniu		Perownik	Uwagi
	$p \sim 10^{-2} \text{Tr}$	$p \sim 10^{-4} \text{Tr}$		
aluminium	1188	977	druk lub łożka z W, Mo, Ta, Nb	
chrom	917 (subl.)		druk W lub łożka z blachy Ta lub Mo	sublimuje w stanie stałym
miedź	1267	1047	koszyk z drutu W lub Mo	
platyna	2054	1722	druk W	
srebro	1046	857	łożka z blachy Mo (Ta) lub tygiel Al_2O_3 ze spiralą W	
wolframu trójtlenek WO_3			łożka z blachy Ta lub Mo	
złoto	1467		druk W lub Mo	

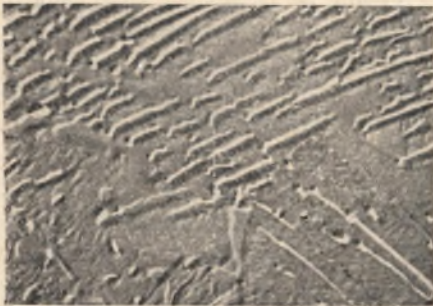
Kąt napyłania ustala się zazwyczaj od 25 do 45° . Kąt ten może być większy przy większych i wyższych szczegółach struktury, natomiast ujawnienie drobnych szczegółów wymaga bardziej skośnego cieniowania. Zmniejszenie jednak kąta napyłania poniżej 20° może już powodować powstawanie utworów pozornych (artefacta) i trudności w interpretacji obrazu (rys. 8).



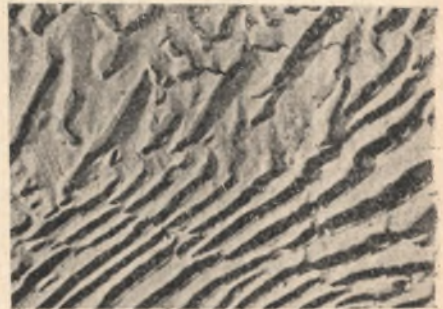
Rys. 5. Traw. 1% FeCl_3 Pow. 9000 \times
Grubopłytkowy perlit w stali węglowej.
Odcisk mowitalowy cieniowany Au



Rys. 6. Traw. 1% FeCl_3 Pow. 9000 \times
Struktura jak rys. 5. Odcisk mowita-
lowy, cieniowany Cr



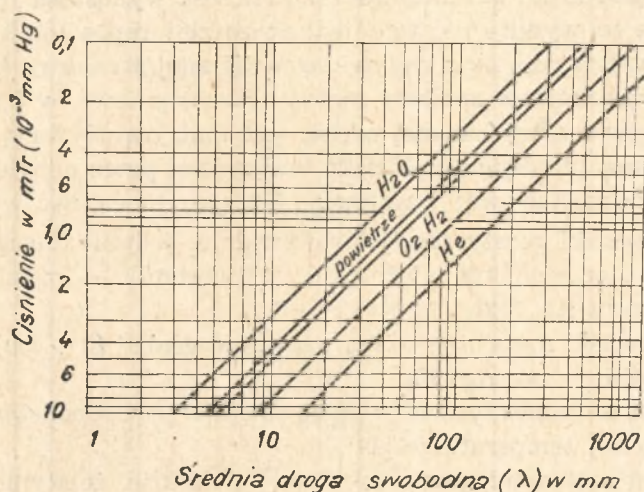
Rys. 7. Traw. 1% FeCl_3 Pow. 9000 \times
Struktura jak na rys. 5. Odcisk mowita-
talowy, cieniowany WO_3



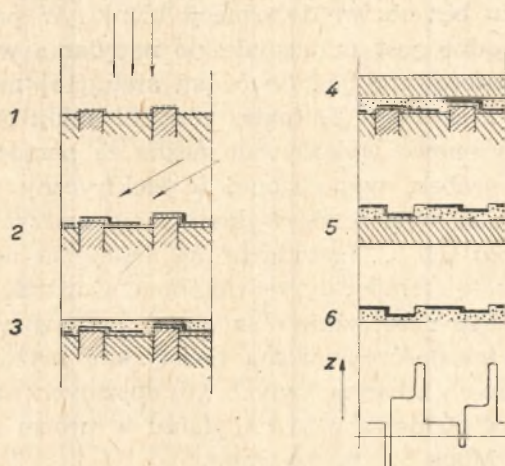
Rys. 8. Traw. 1% FeCl_3 Pow. 9000 \times
Struktura jak rys. 5. Odcisk mowita-
lowy, cieniowany WO_3 pod kątem 15°

Odległość od parownika do preparatu i ciśnienie pod kloszem warunkują prawidłowe cieniowanie, które to wymaga prostoliniowego rozchodzenia się cząsteczek par. Im niższe ciśnienie, tym dłuższa jest droga swobodna cząsteczek pomiędzy kolejnymi zderzeniami i tym większa może być odległość preparatu od źródła rozchodzenia się par. Średnie długości swobodne (λ) w rozmaitych gazach podaje rysunek 9. Warunkiem koniecznym jest, aby odległość preparatu od parownika $l < \lambda$. Ze względu jednak na możliwość nadmiernego ogrzewania się preparatów nie przyjmuje się odległości l mniejszych niż $5 \div 6$ cm.

W niektórych przypadkach dodatkową trudność wprowadza struktura własna odcisku (zwykle ziarnistość) ujawniana przez cieniowanie. Stosowana być może wówczas metoda cieniowania wstępnego (preshadowing) [11], której kolejność czynności podano na rys. 10. Cieniowana jest tu próbka, a nie odcisk, co usuwa wady poprzedniej metody i pozwala na osiągnięcie wyższej rozdzielczości. Wymagane jest tu jednak przed cie-



Rys. 9. Wartość średniej drogi swobodnej (λ) w różnych gazach, w zależności od ciśnienia. Wg Köhlera [10]



Rys. 10. Kolejność czynności przy wykonywaniu odcisków z cieniowaniem wstępnym: 1 — Napylenie w próżni warstewki oddzielającej; 2 — Cieniowanie; 3 — Nałożenie błonki plastycznej; 4 — Nałożenie błonki wzmacniającej; 5 — Oddzielenie podwójnej błonki; 6 — Rozpuszczenie błonki wzmacniającej. Wykres podaje zaczerwienie (Z) płyty fotograficznej w mikroskopie

niowaniem napylenie warstwy oddzielającej, ułatwiającej zdjęcie warstewki metalowej razem z odciskiem. Stosowane są tu zwykle substancje powierzchniowo aktywne, tworzące monomolekularne warstwy, np. Vic-tawet 35 B¹.

Mimo swojej prostoty i łatwości indentyfikacji otrzymywanych obrazów metoda bezpośrednich odcisków plastycznych posiada zasadniczą wadę, jaką jest niska stosunkowo rozdzielczość wynosząca około 200 Å. Ograniczenie to wynika nie tyle jednak ze złej reprodukcji szczegółów badanych powierzchni, co z wpływu wewnętrznej struktury błonek. Stąd duże rozpowszechnienie znalazły metody dwustopniowe, w których zdejmowany z powierzchni badanej odcisk jest matrycą używaną w dalszym ciągu do wykonania drugiego odcisku, najczęściej przez napylenie w próżni bardziej bezpostaciowej warstewki. Matryce mogą być wykonywane:

1. jako odciski plastyczne, jak poprzednio, jedynie znacznie grubsze (przez wzmocnienie stężonymi roztworami) — z nitrocelulozy, formvaru itp. [12],
2. jako odciski metalowe, przez napylenie grubej ($3 \div 5 \mu$) warstewki w próżni — np. Ag [13],
3. metodą termoplastyczną — przez odcisk w płytce polistyrenu w podwyższonej temperaturze [14],
4. innymi metodami, przez odcisk w celuloidzie, żelatynie itp.

Matryce plastyczne wykonywane są i zdejmowane tak jak odciski plastyczne z tym, że ze względu na większą grubość ułatwione jest oddzielanie od zglądu bez obawy deformacji błonki. W przypadku matryc metalowych niezbędne jest urządzenie do napyłania w próżni, chociaż z powodzeniem zastosowano już do badań stali [15] metodę odciskania struktury w folii z czystego Al (patrz również dalej: odciski tlenkowe).

Matryce polistyrenowe wykonywać można za pomocą zwykłej prasy do inkludowania próbek, wyposażonej w elektryczny piecyk oporowy. Ze względu na to, że w procesie wykonywania matrycy konieczne jest podgrzanie do około 160 °C, metoda ta nie nadaje się do badania struktur ulegających w tej temperaturze zmianom. Oddzielenie matryc polistyrenowych wymaga przeważnie chemicznego rozpuszczenia próbki. Ze względu na dużą trwałość chemiczną polistyrenu możliwe jest dokonywanie tego w kwasach nieorganicznych lub stężonych ługach.

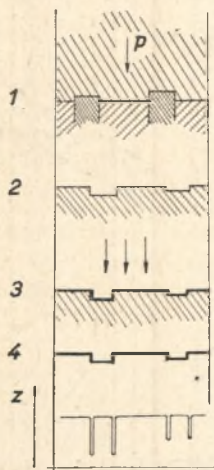
Gotowe matryce poddawane są napyłaniu w próżni dla wytworzenia odcisku wtórnego. Mogą być tu używane:

1. metale: chrom, złoto, stop Pd-Au i in.,
2. tlenki krzemu: SiO₂ (kwarc) lub SiO,
3. węgiel.

¹ Victor Chemical Works. Chicago, Ill. USA

Repliki metalowe są rzadziej używane. Mimo dużej trwałości i wierności odtwarzania powierzchni posiadają one najczęściej wewnętrzną budowę krystaliczną wywołującą niepożądane efekty dyfrakcji i interferencji promieni.

Warstewki kwarcowe używane są przeważnie w połączeniu z matrycami polistyrenowymi [14, 16]. Prócz kwarcu stosowany jest tu również tlenek krzemu SiO_2 , przy czym odróżnia się on tylko znacznie niższą temperaturą parowania (o $250 \div 300$ °C). Dla SiO_2 , przy ciśnieniu 10^{-2} mm Hg temperatura powinna wynosić około 1350 °C. Napyłania dokonuje się pod kątem prostym do powierzchni próbki, otrzymana warstewka zaś



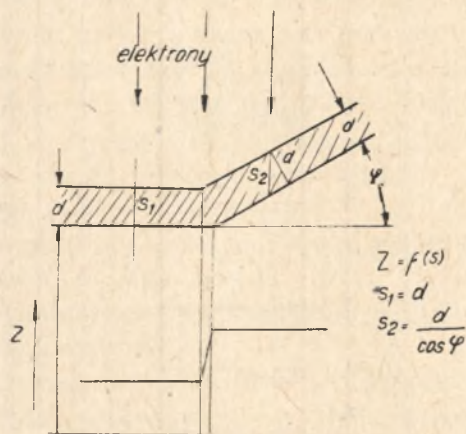
Rys. 11. Kolejność czynności przy wykonywaniu odcisków pośrednich metodą polistyren-kwarc. 1 — Odcisnięcie matrycy palistyrenowej; 2 — Oddzielenie matrycy; 3 — Napylenie warstewki SiO_2 lub SiO ; 4 — Oddzielenie odcisku od matrycy. Z — zaczernienie płyty fotograficznej

powinna mieć grubość $100 \div 200$ Å, (co uzyskuje się przez odparowywanie odmierzonych ilości kwarcu). Oddzielenie odcisku od matrycy następuje w bromku etylu, przy czym dla ułatwienia pracy wskazane jest boczne oświetlenie naczynia i ciemne tło ze względu na bardzo słabą widoczność błonek kwarcowych. Kolejność czynności otrzymywania odcisków kwarcowych przedstawiono na rys. 11. Odciski te, mimo że niezwykle łamliwe i łatwe do uszkodzenia mechanicznie, są bardzo odporne na podwyższone temperatury i w mikroskopie mogą być bez szkody ogrzewane nawet do 1000 °C. Pozwalają one na osiągnięcie wysokiej rozdzielczości około 40 Å.

Obraz w mikroskopie powstaje tu inaczej niż w przypadku odcisków plastycznych. Napyłony kwarc pokrywa powierzchnię matrycy warstew-

ką o prawie jednakowej grubości. Kontrast obrazu powstaje w tych warunkach przez różne pochłanianie i rozpraszanie elektronów przez obszary o różnym nachyleniu (różnej grubości optycznej) — jak wyjaśnia rysunek 12. Otrzymane obrazy są znacznie trudniejsze do interpretacji niż obrazy uzyskiwane przy odciskach plastycznych i przy bardziej skomplikowanych strukturach. Odczytanie ich wymaga dużego doświadczenia.

Zamiast odcisków kwarcowych zaczęto obecnie wprowadzać odciski węglowe wykonywane przy użyciu metody Bradleya [17]. Błonki węglowe są równie odporne cieplnie i chemicznie jak kwarcowe, jednak bar-



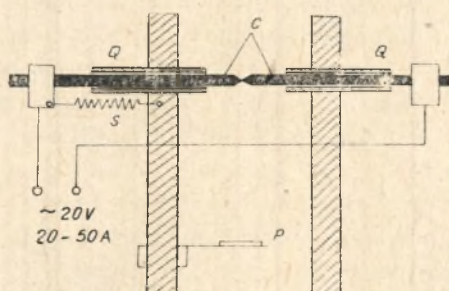
Rys. 12. Powstawanie kontrastu w obrazie preparatów stanowiących błonkę o stałej grubości (odciski tlenkowe, kwarcowe, węglowe)

dziej wytrzymałe mechanicznie i lepiej widoczne przy preparowaniu. Poza tym ze względu na niską liczbę atomową są łatwo przepuszczalne dla elektronów. Rozdzielczość obrazów jest bardzo dobra i może dochodzić przy pewnych strukturach do 30 Å [18]. Cienkie błonki o grubości około 50 Å mogą być cieniowane w zwykły sposób. Błonki przeznaczone do obserwacji bez cieniowania dla lepszego kontrastu powinny być grubsze — 200 ÷ 300 Å, pogarsza się przy tym nieco rozdzielczość. Szkic urządzenia do wytwarzania warstewek węglowych przedstawiono na rys. 13. Przez dwie zetknięte i lekko dociśnięte sprężyną, zaostrome elektrody węglowe (o czystości przynajmniej 99%) przepuszczany jest w próżni prąd o napięciu 10 ÷ 20 V i natężeniu do 20 A. Zetknięte końce elektrod ulegają silnemu rozgrzaniu powodującemu odparowywanie węgla w miejscu styku. Na rysunku 14 podano zdjęcie zasadniczej części urządzenia.

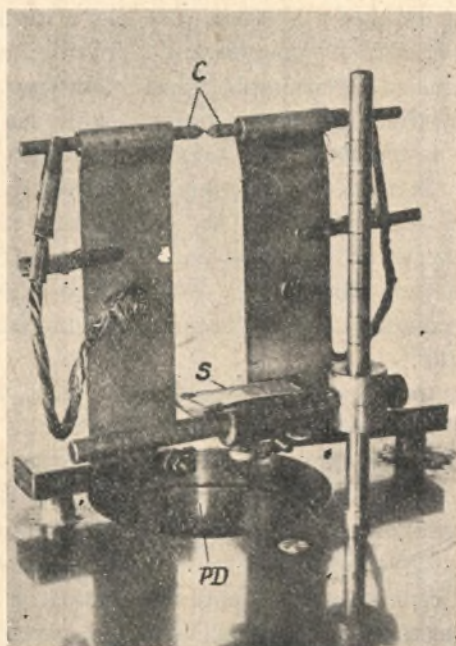
Charakter odcisku jest taki sam jak w przypadku odcisków kwarcowych i podobny jest sposób powstawania obrazu. Na rysunku 15 przed-

stawiono strukturę cementytu kulkowego, pozwalającą na porównanie otrzymanego obrazu ze schematem pokazanym na rys. 11 i 12.

Metoda odcisków węglowych ulepszona została ostatnio przez J. Nuttinga przez zamianę jej na bezpośrednią. Warstwa węgla osadzana jest na powierzchni zglądu i następnie oddzielana elektrolitycznie (w urządzeniu do polerowania elektrolitycznego). Uniknięcie członu pośredniego



Rys. 13. Schemat urządzenia do wytwarzania odcisków węglowych metodą Bradleya. Oznaczenia: C — pręty węglowe; Q — rurki kwarcowe; S — sprężyna dociskająca węgle; P — preparat



Rys. 14. Część urządzenia wg schematu na rys. 13. Urządzenie to przystosowano do ustawienia pod kłosem napylarki, jak pokazano na rys. 3

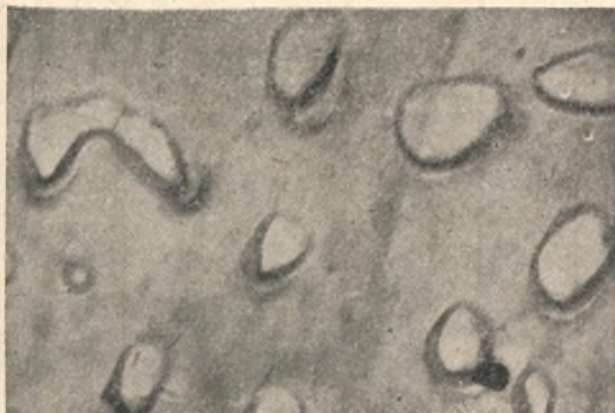
(matrycy) umożliwia łatwiejsze wykorzystanie zdolności rozdzielczej około $20 \div 30 \text{ \AA}$.

Innym przykładem odcisków uzyskiwanych przez napyłanie jest metoda wprowadzona w 1950 przez Hassa i Mc Farlanda [19] ulepszona następnie przez Ferta i Dargenta [20]. Na powierzchnię próbki napyła się w próżni warstwę Al do grubości około 3μ . Po wzmocnieniu warstwą nitrocelulozy całość oddziela się za pomocą taśmy klejonej. Następnie swobodna powierzchnia aluminium poddawana jest utlenianiu anodowemu w urządzeniu, którego schemat podano na rysunku 16. Elektrolitem może być 3% roztwór wodny cytrynianu lub boranu amonowego. Przy napięciu na zaciskach = 20 V, powstaje na powierzchni ciągła warstwa tlenków o grubości około 30 \AA . Warstwę tę po nacięciu odcisku na kwadraty o boku $\sim 3 \text{ mm}$ łatwo jest oddzielić w nasyconym roztworze HgCl_2 (sublimatu). Wierność odtworzenia szczegółów i kontrastowość (kontrast powstaje tu w taki sam sposób jak w przypadku odcisków kwarcowych) są w tej metodzie bardzo dobre, osiągnięta rozdzielczość wynosi około 50 \AA .

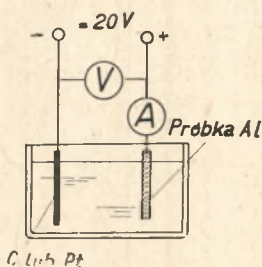
Należałoby tu wspomnieć jeszcze o metodzie warstewek tlenkowych, wytwarzanych bezpośrednio na powierzchni badanych zgładów. Metoda ta, najbardziej dokładna, jeżeli chodzi o odtworzenie szczegółów struktury, nie znalazła niestety większego zastosowania poza badaniem aluminium i jego stopów. Mahla i Nielsen [21] dla otrzymania preparatów mikroskopowych próbowali wykorzystać utlenianie się stopów żelaza w stopniowych kąpielach saletrzanych, Tsou i Nutting [22] — działanie chemiczne roztworów dwuchromianu potasu. Jak się jednak okazuje, otrzymanie ciągłych i trwałych warstewek tlenków udaje się tylko w przypadku niektórych materiałów przede wszystkim stali austenitycznych, niklu a także stopów Alnico. W przypadku stopów aluminium metoda odcisków tlenkowych pozwala na uniknięcie trawienia chemicznego i zmian przez to powodowanych. Różne fazy obecne w strukturze ujawniają się przez różną szybkość utleniania i różną na skutek tego grubość warstewki tlenków.

Jako specjalną metodę badania struktury trzeba wymienić metodę tzw. replik ekstrakcyjnych, opracowaną przez Görlicha i Goossensa [23]. Stosowana jest ona dla oddzielania od próbki razem z odciskiem wtrąceń niemetalicznych (np. węglików) znajdujących się na powierzchni. Poza obserwacją postaci i wielkości tych wtrąceń umożliwia jest w ten sposób zapoznanie się z ich rozmieszczeniem w strukturze a także, przez badania elektronograficzne — rozpoznanie ich struktury i składu. Możliwe jest tu kilka odmian tej metody. Najczęściej zgład, polerowany i trawiony nieco silniej niż zwykle, pokrywany jest cienką błonką nitrocelulozy lub formvaru. Następuje drugie trawienie, przy czym zgład pokryty błonką

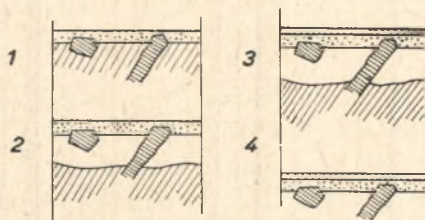
zanurzany jest w mieszaninie bromu i alkoholu metylowego (6% obj. bromu). Ponieważ zarówno błonki nitrocelulozowe, jak i inne są przepuszczalne prawie dla wszystkich odczynników, następuje wytrawianie metalu pod błoną, wtrącenia zaś jako odporniejsze chemicznie pozostają bez zmiany (rys. 17). Zgląd jest przemywany i suszony w strumieniu



Rys. 15. Traw. kw. pikryn. Pow. 30000 \times Cementyt kulkowy w stali węglowej 0,8 C. Odcisk węglowy pośredni (matryca nitrocelulozowa)



Rys. 16. Schemat urządzenia do anodowego utleniania próbek aluminiowych



Rys. 17. Kolejność czynności przy wykonywaniu odcisków ekstrakcyjnych: 1 — Nałożenie cienkiej błonki plastycznej; 2 — Drugie trawienie (roztwór bromu); 3 — Nałożenie cienkiej błonki wzmacniającej; 4 — Oderwanie błonki wraz z wtrąceniami

ciepłego powietrza, po czym po nałożeniu cienkiej błonki wzmacniającej podwójna błonka oddzielana jest mechanicznie od zglądu. Większość wtrąceń pozostaje przy błonce. Zamiast nakładania błonki plastycznej możliwe jest napylenie warstewki węglowej. Kolejność pozostałych czynności nie ulega przy tym zmianie. Metoda ta jest pewnym odstępstwem od czystej postaci odcisku w kierunku otrzymania preparatu ukazującego rzeczywistą wewnętrzną strukturę metalu. Dalszym krokiem w tym kierunku są omawiane w zakończeniu preparaty z cienkich folii metalicznych.

3. Odciski z przełomów

W dziedzinie badania przełomów — fraktografii¹ — mikroskopia elektronowa znalazła również duże zastosowanie. W porównaniu z badaniem zglądów warunki wykonywania odcisków są tu trudniejsze, tym bardziej, im bardziej nieregularna jest powierzchnia przełomu. W zasadzie przy przełomach o silnym reliefie należy się zawsze liczyć albo z pewną deformacją odcisku, albo z koniecznością zniszczenia próbki.

Jedną z możliwości wykonywania odcisków z przełomów stanowią odciski matrycowe. Wykonuje się je najczęściej przez odcisnięcie powierzchni przełomu w aluminium, w folii triacetatowej (Triafol), wreszcie metodą termoplastyczną, pod naciskiem i w podwyższonej temperaturze, w polistyrenie lub perspeksie. Powierzchnie przełomów nie są zazwyczaj poddawane żadnym zabiegom przygotowawczym, czasem tylko stosuje się słabe trawienie dla łatwiejszego odróżnienia poszczególnych ziarn. Przy metodzie odcisków aluminiowych powierzchnia przełomu odciskana jest pod prasą ($p \sim 25 \text{ kG/mm}^2$) w polerowanej elektrolitycznie powierzchni płytki z czystego (99,99%) aluminium. Po oddzieleniu płytka aluminiowana poddawana jest, jak już poprzednio opisano, elektrolitycznemu utlenianiu, po czym warstewkę tlenku oddziela się w roztworze HgCl_2 . Trudności sprawia oczyszczenie powierzchni matrycy w przypadku silnego reliefu przełomu, poza tym na skutek deformacji spotyka się często liczne utwory pozorne.

Z powodzeniem stosowano do badania przełomów [24] metodę matrycy z folii triacetatowej (Triafol). Folię taką zwilża się octanem metylu i za pomocą małej prasy wciska w powierzchnię przełomu. Oddzielenie matrycy następuje zwykle mechanicznie, za pomocą klejonej taśmy. Po oddzieleniu poddaje się matryce napyłaniu warstewką SiO lub węgla (wg

¹ Fraktografia — mikroskopowe badanie przełomów, jest jedną z nowoczesnych metod wprowadzanych obecnie do badań metaloznawczych. Zainteresowanych odsyła się do pracy [29].

metody Bradleya). Przy bardziej nierównych przełomach wskazane jest napylenie z dwóch źródeł lub dwukrotne napylenie matrycy pod dwoma różnymi kątami. Taśmę papierową oddziela się w wodzie, po czym samą matrycę rozpuszcza w toluolu. Przeciętą rozdzielczość przy zastosowaniu matryc triafolowych wynosi według Pfisterera około 300 Å.

Znacznie wyższe rozdzielczości niż przy odciskach matrycowych pozwala uzyskać metoda bezpośrednich odcisków węglowych, opisana w zastosowaniu do badania zglądów przez J. Nuttinga [25]. Konieczne są tu jednak, szczególnie przy bardziej nierównych przełomach dwa źródła par dostatecznie oddalone od siebie tak, aby można było otrzymać na całej powierzchni ciągłą warstwę węgla. Grubość warstewki jest tu mniej ważna niż przy odciskach ze zglądów, przy różnych orientacjach powierzchni zawsze bowiem znaleźć można takie, na których grubość błonki jest optymalna. Interpretacja tego rodzaju odcisków jest trudna ze względu na to, że występują tu dość złożone efekty cieniowania. W niektórych przypadkach dla ułatwienia interpretacji wykonuje się równoległe odciski węglowe i odciski np. metodą matryc aluminiowych.

4. Inne metody wykonywania preparatów

Mimo że badania mikroskopowe za pośrednictwem odcisków są zupełnie wystarczające dla większości celów i mogą być przeprowadzone względnie szybko, w szeregu laboratoriów pracuje się nad umożliwieniem bezpośredniej obserwacji struktur metalicznych w mikroskopie elektronowym. Możliwość użycia preparatów pozwalających na ich prześwietlenie w mikroskopie staje się szczególnie ważna wtedy, gdy chodzi o badanie szczegółów struktury o wymiarach u granicy zdolności rozdzielczej mikroskopu. Szczegóły te zacierane są zazwyczaj przez trawienie konieczne dla umożliwienia wytworzenia odcisku. Poza tym przy badaniu bezpośrednim obserwacja obrazu struktury może być połączona z badaniami elektronograficznymi pozwalającymi na określenie budowy krystalograficznej widocznych w obrazie obszarów. Możliwa staje się również obserwacja wielu szybko zachodzących zjawisk występujących przy ogrzewaniu lub oziębianiu preparatów. Tak np. udało się utrwalić na błonie kinowej ruch dyslokacji w folii aluminiowej podgrzanej w strumieniu elektronów [26].

Zasadniczą trudność stanowi wytworzenie odpowiednio cienkich folii. Wymagana grubość preparatów wynosi $200 \div 300$ Å, w przypadku metali lekkich, ta sama zaś grubość np. dla stopów żelaza wymaga zastosowania maksymalnego napięcia przyspieszającego w mikroskopie, tj. około 100 kV. Użycie mikrotomu nie jest tu wskazane ze względu na możliwość

deformacji struktury. Właściwsza jest metoda rozpuszczania elektrolitycznego, zaproponowana przez Heidenreicha [27]. W metodzie tej krążki z cienkiej folii metalowej (np. aluminium) średnicy około 3 mm poddawane są obustronnemu polerowaniu elektrolitycznemu aż do chwili pojawienia się otworów w części środkowej. Obszary wokół brzegów tych otworów są na ogół na tyle cienkie, że przy prześwietleniu w mikroskopie umożliwiają dostrzeżenie niejednorodności struktury. Liczne wady utrudniają jednak szersze wykorzystanie opisanego sposobu. Rozpuszczanie elektrolityczne jest zwykle bardzo nierównomierne, obszar użyteczny wokół otworów jest zazwyczaj niewielki, a osadzające się na powierzchni warstwy tlenków i inne zanieczyszczenia powodują powstawanie licznych utworów pozornych. R. Castaing [28] wprowadził metodę dwustopniową. Po elektrolitycznym zmniejszeniu grubości wycięte z folii krążki o średnicy ~ 3 mm poddawane są rozpylaniu katodowemu w specjalnym przyrządzie umożliwiającym jednoczesne bombardowanie jonowe z obu stron na powierzchni około 1 mm^2 . Zabieg ten trwający kilka do kilkunastu godzin powoduje bardzo równomierne zmniejszanie grubości folii, przy czym w przeciwieństwie do poprzedniego sposobu nie występuje tu tendencja do szybkiego usuwania materiału z brzegów pojawiających się w folii otworów. Poza tym nie ma warunków do pojawiania się jakichkolwiek zanieczyszczeń na powierzchni. Preparaty zbadane w mikroskopie i uznane za zbyt grube mogą być jeszcze raz poddawane zabiegowi, co nie udaje się w przypadku polerowania elektrolitycznego.

Pomimo tych osiągnięć nie należy oczekiwać spadku znaczenia pośrednich metod preparatyki. Opisane tu metody bezpośrednio mogą dawać pewne wyniki w badaniach np. bardzo drobnych wydzieleń, nie nadają się natomiast do obserwacji struktur na większych obszarach. Można sobie natomiast wyobrazić ich znaczenie jako metod badań uzupełniających w przypadku, gdy innymi sposobami stwierdzi się ich celowość. Ufrudniającą szersze zastosowanie cechą jest długość procesu wytwarzania cienkich preparatów jak również w przypadku metody Castainga — konieczność budowy specjalnych urządzeń.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Fert, „Rev. Univers. Min.” 99 (1956) Oct., str. 409.
- [2] G. Möllenstedt, „Radex — Rundschau” 1956 Nr 4/5 str. 187.
- [3] R. F. Mehl, „Trans. ASM” 29 (1941), str. 813.
- [4] R. F. Mehl, *Third progress report of Sub-Committee XI*, „Proc. ASTM” 53 (1953), str. 505.
- [5] J. Nutting i in. *Compt. Rend.* 1953, str. 431.

- [6] J. Eguchi, C. Asada, „*Metaux. Corr.*“ 1956 Nr 376, str. 483.
- [7] J. Chodorowski i in., *Prace GIMO z* (1950), str. 81. „*Przegl. Mech.*“ 1950. Nr 9, str. 286.
- [8] E. Fullam, „*ASTM Preprint*“ 1953, Nr 94a.
- [9] A. J. Gardin, *Elektronnaja mikroskopija stali*, Metalurgizdat. 1954.
- [10] W. Köhler, „*Metall*“ 15/16 (1954), str. 618.
- [11] W. L. Grube, S. R. Rouze, „*Proc. ASTM*“ 52 (1952), str. 573.
- [12] J. Wolff, „*Z. wiss. Mikr.*“ 56 (1939) str. 181.
- [13] C. Dalitz, A. Schuchmann, „*Optik*“ 10 (1953), str. 143.
- [14] R. D. Heidenreich, V. G. Peck, „*J. appl. Phys.*“ 14 (1943), str. 23.
- [15] A. Schrader, „*Arch. f. Eisenhw.*“ 21 (1950), str. 337.
- [16] C. H. Gerould, „*J. appl. Phys.*“ 18 (1947), str. 333.
- [17] D. E. Bradley, „*J. Inst. Metals.*“ 83 (1954/55), str. 35.
- [18] D. E. Bradley, „*J. appl. Phys.*“ 27 (1956), str. 1399.
- [19] G. Hass, M. E. Mc Farland, „*J. appl. Phys.*“ 21 (1950), str. 435.
- [20] C. Fert, R. Dargent, *Compt. Rend.* 235 (1952), str. 1623.
- [21] E. M. Mahla, N. Nielsen, „*J. appl. Phys.*“ 19 (1948), str. 378.
- [22] A. Tsou, J. Nutting, *Compt. Rend.* 1953, str. 438.
- [23] H. Goossens, H. K. Görlich, „*Phys. Verhandlungen*“ 6 (1955) str. 41.
- [24] H. Pfisterer, H. Kasperek, „*Z. Metallk.*“ 46 (1955), str. 574.
- [25] J. Nutting, „*Rev. Univers. Min.*“ 99 (1956), str. 512.
- [26] P. B. Hirsch, R. W. Horne i in., *Proc. First European Regional Conference on Electron Microscopy* (w druku).
- [27] R. D. Meidenreich, „*J. appl. Phys.*“ 20 (1949). str. 993.
- [28] R. Castaing, „*Rev. Univers. Min.*“, 99 (1956), str. 454.
- [29] F. Staub, J. Bublinski, *Badania mikroskopowe przelomów*. Zesz. Nauk. Pol. Śl. „*Mechanika*“ 4, Kraków 1957.

DZIEŁA I ARTYKUŁY O TREŚCI OGÓLNEJ

- [30] E. V. Angerer, *Kunstgriffe bei Physikalischen Untersuchungen*, Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1954.
- [31] H. Mahl, *Die elektronenmikroskopische Untersuchung von Oberflächen*. „*Erg. exakt. Naturwiss.*“ 21 (1945), str. 262.
- [32] H. König, *Präparative Methoden der Elektronenmikroskopie und ihre Ergebnisse*. „*Erg. exakt. Naturwiss.*“ 27 (1953).