

FRYDERYK STAUB, ADOLF MACIEJNY

TRAWIENIE ZGŁADÓW W MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Streszczenie: Właściwe spreparowanie zglądu oraz repliki jest jednym z najważniejszych czynników, warunkujących prawidłową interpretację badanych zjawisk. Praca niniejsza ma na celu przedyskutowanie tego zagadnienia na podstawie niektórych przykładów praktycznych, a przedstawione wyniki własnych badań stanowią przyczynek do złożonego zagadnienia przygotowania zglądów w badaniach na mikroskopie elektronowym.

1. W S T Ę P

W mikroskopii elektronowej metali i stopów obecnie można wyróżnić trzy zasadnicze metody badawcze, a mianowicie:

- 1) badanie struktury przez odwzorowanie jej przy pomocy repliki,
- 2) badanie wyizolowanych cząstek faz na replikach ekstrakcyjnych, najczęściej z zastosowaniem dyfrakcji elektronowej,
- 3) badanie cienkich folii metalowych.

Pierwsza z tych metod stanowi jakby przedłużenie i uzupełnienie badań na mikroskopie optycznym, podczas gdy dwie pozostałe są metodami nowszymi, specjalnymi i typowymi tylko dla mikroskopii elektronowej.

Zastosowanie replik ograniczone jest m.in. ich zdolnością rozdzielczą, z reguły gorszą od zdolności rozdzielczej mikroskopu elektronowego. Stwierdzono bowiem, że przy powiększeniach powyżej 20000 x na replice nie ujawniają się już nowe szczegóły struktury [1]. Stosując bardziej proste sposoby preparowania, efekt ten obserwuje się już przy powiększeniach rzędu 6000 x [2].

Zdolność rozdzielcza repliki zależy zasadniczo od przygotowania zglądu oraz rodzaju repliki wraz ze sposobem preparowania. Stosowane obecnie metody preparatyki pozwalają już

uzyskiwać repliki o zdolności rozdzielczej ok. 10 - 15 Å [3] Wyniki te uzyskano jednakże przy badaniu powierzchni przełomu kryształów soli. W badaniach metali i stopów stosowane dotychczas metody przygotowania zgładów, głównie zaś trawienia, nie pozwalają jeszcze na zróżnicowanie tak drobnych szczegółów struktury i ujawnienie ich na replice.

Stąd też nie ustają prace nad dalszym udoskonaleniem sposobów trawienia. Ma to szczególne znaczenie przy badaniu struktury ziarn i zjawisk na ich granicach oraz w pewnych strukturach złożonych. W tych bowiem przypadkach obserwacja na mikroskopie optycznym nie daje wystarczających danych, odnośnie przydatności zgładu dla celów mikroskopii elektro-nowej.

2. PRZEGLĄD PIŚMIENICTWA

Od odczynników trawiących dla celów metalografii elektro-nowej wymaga się:

- 1) powstania wyraźnego reliefu, czyli różnic w wysokości szczegółów struktury, w wyniku zmiennej intensywności rozpuszczania, względnie korozji poszczególnych faz lub ich obszarów;
- 2) braku na powierzchni zgładu dodatkowych produktów trawienia w postaci błonek lub osadów;
- 3) równomierności w wytrawianiu poszczególnych składników strukturalnych;
- 4) możliwości ujawniania najdrobniejszych szczegółów struktury, nie ujawnionych na mikroskopie optycznym.

Już pierwsze prace w tym zakresie wykazały małą przydatność do badań na mikroskopie elektronowym powszechnie stosowanych odczynników metalograficznych [4]. Dalsze badania pozwoliły wyodrębnić grupę odczynników o najkorzystniejszych własnościach dla metalografii elektro-nowej [5,6,7,8 i 9].

Do odczynników tych można zaliczyć: kwas azotowy - HNO_3 , kwas pikrynowy - $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, chlorek żelaza z kwasem solnym - $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$, chlorek miedzi - CuCl_2 , azotan amonu - NH_4NO_3 , bezwodnik kwasu chromowego - CrO_3 , oraz chlorek potasu - KCl .

Jako rozpuszczalniki używane są głównie alkohole:

- metylowy - CH_3OH , etylowy - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, amyłowy - $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, eter etylu - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5$ oraz woda destylowana H_2O .

Dobór rodzaju i stężenia odczynnika jest na ogół indywidualny i zależy od struktury i składu chemicznego badanego stopu oraz charakteru ujawnianych szczegółów.

W przypadku stali dla struktur ferrytyczno-węglkowych jak perlit, bainit i sorbit, najodpowiedniejsze okazały się roztwory kwasu pikrynowego, dające najlepsze zróżnicowanie ferrytu i cementytu bez występowania efektów wtórnych [5,6,7]. Dla struktur martenzytycznych celowym jest stosowanie roztworów kwasu azotowego, pozwalających m.in. na ujawnianie austenitu szczątkowego [7].

Wykazano również przydatność odczynników złożonych z $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}_3$ do wykrywania podstruktury w ziarnach ferrytu, dalej nasyconego roztworu KMnO_4 - do identyfikacji węglików oraz CrO_3 do ujawniania dwóch rodzajów roztworów stałych w stalach hartowanych [8,9].

W pewnych przypadkach dobre wyniki może dać stosowanie odczynników specjalnych jak np. kwasu trójchloro-octowego CCl_3COOH dla struktur bainitycznych [10].

Badając wpływ koncentracji odczynnika i czasu trawienia na obraz struktury wykazano także celowość stosowania małych stężeń i dłuższych czasów trawienia co pozwala ujawniać drobne szczegóły struktury i ułatwia preparatykę. Ponieważ intensywność rozpuszczania poszczególnych faz stopu zmienia się z czasem, istnieje zatem optymalny czas trawienia, dający maksymalny kontrast między szczegółami struktury [9].

Wykonane dotychczas prace wskazują na znaczne różnice w działaniu poszczególnych odczynników trawiących. Dla przykładu trawienie ferrytu kwasem azotowym ujawnia głównie granice ziarn; chlorek żelaza pozwala wykryć blokową budowę ziarn i istnienie podstruktury; zaś chlorek miedzi ujawnia w szczególności nieprawidłowość budowy krystalograficznej ziarna. Natomiast trawienie ferrytu kwasem pikrynowym polega głównie na rozpuszczaniu i korozji ziarn, co utrudnia ujawnianie szczegółów struktury i zmniejsza przydatność odczynnika [11].

Wpływ trawienia na obraz struktury na mikroskopie elektronowym oraz występowanie efektów wtórnych był tematem szeregu prac badawczych. Porównując obraz struktury na replikach mowitalowych oraz ekstrakcyjnych, stwierdzono, że do badania wielkości i kształtu wydzieleni, nadają się zasadniczo tylko te ostatnie [1, 12]. Wykazano dalej, że działanie odczynnika zależy w znacznej mierze od użytego rozpuszczalnika, co wpływa na stopień dysocjacji, ruchliwość jonów i zwilżalność powierzchni zgładu przez odczynnik. Stosowane rozpuszczalniki w różnym stopniu czynią zadość stawianym im wyma-

ganiom. Działanie ich można jeszcze polepszyć przez dodatek pewnych substancji powierzchniowo aktywnych [9, 10, 13, 14].

W poszukiwaniu nowych metod badawczych przeprowadzono również próby trawienia termicznego stali [15] oraz w atmosferze chlorowodoru o temperaturze 950°C [14]. Metody te stwarzają pewne możliwości badania w temperaturze otoczenia struktury występującej w temperaturach podwyższonych.

Obok trawienia chemicznego i elektrochemicznego ostatnio coraz częściej stosuje się trawienie jonowe. Metoda ta znana jest stosunkowo dawno [16, 17], lecz okazała się szczególnie przydatna dla celów mikroskopii elektronowej. Nadaje się ona m.in. do trawienia wysokostopowych stali austenitycznych oraz ujawniania szczegółów budowy granic ziarn [18, 19]. Przeprowadzone ostatnio prace pozwoliły na dalsze ulepszenie tej metody trawienia [20, 21, 22, 23].

3. BADANIA WŁASNE

3.1. Cel i zakres badań

Przeprowadzone badania miały na celu dobór optymalnych warunków trawienia zgładów do badań na mikroskopie elektro-nowym dla wybranych struktur stali. W szczególności chodziło o zbadanie wpływu rodzaju odczynnika, jego stężenia oraz czasu trawienia na obraz struktury odwzorowywany na replice.

Badania przeprowadzono na zgładach wykonanych z próbek o składzie chemicznym i strukturze podanych w tabl.1.

Celem wyeliminowania ewentualnych zjawisk wtórnych, obróbkę cieplną próbek jak również trawienie zgładów i przygotowanie replik prowadzono równolegle na dwóch różnych próbkach z tego samego materiału i o identycznej strukturze.

3.2. Przygotowanie zgładów

Obrobione cieplne próbki o wymiarach $\varnothing 15 \times 18 \text{ mm}$ szlifowano na mokro na tarczy korundowej, a następnie na papierach ściernych na urządzeniu typu Lunn - Minor firmy Struers-Dania, stosując cztery gradacje papieru - 220, 320, 400 i 600.

Polerowanie przeprowadzono na polerze DP-IV firmy Struers-Dania z zastosowaniem past diamentowych. Pierwsze polerowanie prowadzono stosując kolejno cztery gradacje past - 15μ , 7μ , B i C. Zgłady trawiono 2% roztworem HNO_3 w alkoholu

Skład chemiczny i struktura badanych zglądów

Ozn. próbki i zglądu	Gat. stali wg norm	Skład chem. %		Obróbka cieplna	Struktura na mikroskopie optycznym przy pow. 500x Trawienie 2% HNO ₃ w alk. etyl. ³
		C	Inne dodatki		
1,2	05X	0,04	-	przesycanie - 950°C/woda starzenie -550°C/4h	Ferryt z wydzieleniami trzeciorzędowymi oraz charakterystycznym podwojeniem granic ziarn
3,4	N9	0,82	-	normalizowanie - 820°C	perlit pasemkowy
5,6	35	0,37	-	normalizowanie - 880°C	ferryt z perlitem pasemkowym
7,8	N7	0,74	-	hartow. 820°C/woda odpuszcz. 600°C/2h	Sorbit; w osnowie ferrytu skoagulowane węgliki
9,10	N7	0,74	-	hartow. 880°C/woda	martenzyt iglasty
11,12	N7	0,74	-	hart. 880°C/woda odpuszcz. 300°C/8 h	martenzyt odpuszczony wykazujący charakterystyczną nierównomierność trawienia
13,14	45G2	0,44	Mn = 1,93 Ni = 0,20 Cr = 0,17	hart. izoterm. z 840°C wytrzymanie - sól 330°C 100" i chłodzi. w wodzie	w osnowie bezpostaciowego martenzytu igły bainitu dolnego

Warunki trawienia zgładów

Lp. odczyn.	Odczynnik	Stężenie i rozpuszczalnik odczynnika	Czas trawienia w minutach
I	kwas azotowy HNO_3	Ia. 2% HNO_3 w alkoholu amyłowym	$\frac{1}{2}$, 1, 2, 4
		Ib. 1% HNO_3 w alkoholu amyłowym	$\frac{1}{2}$, 1, 3, 6
II	kwas pikrynowy $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	IIa. 4g $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ + 100 cm^3 alkoh. metyl.	$\frac{1}{2}$, 1, 2, 4
		IIb. 2g $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ + 100 cm^3 alkoh. metyl.	$\frac{1}{2}$, 1, 3, 6
III	chlorek żelaza z kwasem solnym $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$	IIIa. 2g FeCl_3 + 1 cm^3 HCl + 100 cm^3 alkoh. metyl.	$\frac{1}{2}$, 1, 2, 4
		IIIb. 1g FeCl_3 + 1 cm^3 HCl + 100 cm^3 alkoh. metyl.	$\frac{1}{2}$, 1, 3, 6
IV	chlorek miedzi z kwasem solnym $\text{CuCl}_2 + \text{HCl}$	IVa. 2g CuCl_2 + 1 cm^3 HCl + 100 cm^3 alkoh. metyl.	$\frac{1}{2}$, 1, 2, 4
		IVb. 1g CuCl_2 + 1 cm^3 HCl + 100 cm^3 alkoh. metyl.	$\frac{1}{2}$, 1, 3, 6

etylowym, celem usunięcia warstewki zgniecionej, po czym końcowe polerowanie przeprowadzono na pastach B i C. Wypolerowane zgłady przemywano benzenem i poddawano trawieniu stosując odczynniki i czasy trawienia podane w tablicy 2.

Czasy trawienia dobrano na podstawie przeprowadzanych badań wstępnych, stosując celowo dłuższe czasy oraz mniejsze stężenia odczynnika od powszechnie używanych. Poszczególne zgłady trawiono podanymi odczynnikiemami rozpoczynając od czasów najdłuższych, co pozwalało ograniczyć ilość prób, gdy dalsze skracanie czasu trawienia nie polepszało już obrazu struktury.

Zgłady po trawieniu przemywano alkoholem, za wyjątkiem trawionych HNO_3 i CuCl_2 , dla których okazało się celowym zastosowanie do przemywania roztworu acetonu z alkoholem metylowym i kwasem cytrynowym, a następnie benzenu [2, 13].

3.3. Przygotowanie replik

Wytrawione zgłady pokrywano warstewką 10% kolodiu, tworzącego replikę czyszczącą, po usunięciu której zgłady obserwowano na mikroskopie optycznym przy powiększeniu 500 x, a następnie nakładano replikę właściwą stosując 0,4% roztwór formwaru w chloroformie. Optymalną grubość repliki określano eksperymentalnie, jako dającą na zgładzie żółtą barwę interferencyjną. Dla wzmocnienia repliki formwarowej stosowano 10% roztwór kolodiu. Po wysuszeniu i oddzieleniu replik cieniowano je chromem pod kątem 30° w próżni $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg, stosując parametry 35A/5V/4sek., przy czym odległość preparatu od źródła napyłania wynosiła 80 mm. Dla uzyskania jednolitej i wolnej od zanieczyszczeń warstewki cieniującej stosowano wstępne odparowanie chromu w czasie 4 sek., zasłaniając w tym czasie preparat specjalnym ekranem. W wymienionych warunkach płytka szklana z przymocowanymi preparatami wykazywała po cieniowaniu ledwo dostrzegalny nalot.

Zakończającą czynnością preparatyki było rozpuszczenie replik wzmacniających oraz ich selekcja pod mikroskopem stereoskopowym.

4. WYNIKI BADAŃ

4.1. Badania na mikroskopie elektronowym

Struktury ferrytyczne. Badając zgłady nr 1 i 2 zwrócono szczególną uwagę na ujawnienie wydzieleni trzeciorzędnych oraz strukturę granic ziarn. Stwierdzono małą przydatność do badania tych zjawisk odczynników III a,b i IV a,b, które silnie atakują wydzielenia przy równoczesnym nierównomiernym wytrawianiu granic ziarn. Oprócz tego w obrębie ziarna obserwowano nakładanie się efektów związanych z występowaniem wydzieleni oraz budową krystalograficzną i jej nieprawidłowościami.

Znacznie lepsze wyniki uzyskano po zastosowaniu pikrału - odczynniki II a,b. Optymalny czas trawienia dla odczynnika II a wynosił 3 - 4 min., a dla odczynnika II b - ok. 6 min. W obu przypadkach uzyskano dobre ujawnienie wydzieleni przy nieco słabszym wytrawieniu granic ziarn. Dłuższe trawienie powodowało już powstawanie wżer korozyjnych i ekstrakcję wydzieleni.

Najkorzystniejszym odczynnikiem do ujawniania na mikroskopie elektronowym badanych zjawisk strukturalnych okazały się roztwory HNO_3 w alkoholu amyłowym - odczynniki Ia i Ib. Trawienie odczynnikiem Ia w czasie 2 - 2,5 min. pozwalało na równomierne i stosunkowo silne wytrawienie granic ziarn i ujawnienie wydzieleni trzeciorzędowych. Krótsze czasy trawienia dawały zbyt słabe kontrasty, zaś przy trawieniu dłuższym na replice osadzały się produkty trawienia.

Szczególnie przydatnym, gdy chodzi o ujawnienie szczegółów budowy granic ziarn i obszarów przyległych, okazał się odczynnik Ib - 1% HNO_3 w alkoholu amyłowym. Zastosowanie tego odczynnika wymagało przedłużenia czasu trawienia do ok. 6 min.

Na rys.1 przedstawiono strukturę granicy ziarna po trawieniu tym odczynnikiem. Jasne, słabo trawiące się pasmo na granicy ziarn jest przypuszczalnie substancją międzykrystaliczną. W obu ziarnach obserwuje się obszary przygraniczne trawiące się silniej niż środek ziarna, co związane jest najprawdopodobniej z różnicami w składzie chemicznym.

Struktury perlityczne. Przeprowadzone próby wykazały, że do trawienia struktur perlitycznych może być zastosowana większość odczynników zestawionych w tablicy 2. Optymalny czas trawienia zgładów nr 3 i 4 przy zastosowaniu odczynników Ia i IIIa wynosił ok. 60 sek., zaś dla odczynników IIIa

i IVa - ok. 90 sek. Stosowanie niższych stężeń i dłuższych czasów nie polepsza obrazu struktury.

Najlepsze zróżnicowanie ferrytu i cementytu otrzymano stosując odczynniki Ia i IIa, przy czym drugi z nich, dają lepszy kontrast oraz brak produktów trawienia jest korzystniejszy.

Przy trawieniu odczynnikiem IIa ferryt ulega stosunkowo intensywnemu rozpuszczeniu i przy ustawieniu płytek cementytu pod pewnym kątem jest prawie niewidoczny, co pozornie zwiększa zawartość cementytu w strukturze - (rys.2)

Struktury ferrytyczno-perlityczne. Jak wykazano już w badaniach wcześniejszych [2] najlepsze wyniki dla struktur ferrytyczno-perlitycznych daje trawienie roztworami HNO_3 (odcz. I). Wyniki te potwierdziły próby przeprowadzone na zgładach nr 5 i 6. Trawienie odczynnikiem Ia w czasie ok. 1,5 min. pozwoliło na równomierne wytrawienie perlitu oraz szczegółów i granic ziarn ferrytu. Szczególnie korzystne okazało się zastosowanie odczynnika Ib i przedłużenie czasu trawienia do 3 - 4 min. Uzyskano przy tym dobre wytrawienie ferrytu, bez zbytniego zaatakowania perlitu.

Odczynniki II - IV okazały się w tym przypadku mniej przydatne, ze względu na znaczne różnice w intensywności trawienia perlitu i ferrytu oraz słabe ujawnianie granic ziarn.

Struktury sorbityczne. W porównaniu do zgładów nr 3 i 4 o strukturze perlitycznej, trawienie zgładów nr 7 i 8 o strukturze sorbitycznej ujawnia znacznie większy wpływ odczynnika na obraz struktury. Trawienie pikralem w czasie ok. 90 sek. odczynnik IIa pozwala ujawnić wielkość i kształt wydzieleni cementytu, przy czym ferrytyczna osnova nie wykazuje żadnych szczegółów - (rys.3)

Stosując odczynnik Ia oraz czas trawienia ok. 90 sek. uzyskano obraz struktury zbliżony do przedstawionego na rys.3, jednak z dodatkowym efektem ujawnienia granic ziarn ferrytu. Trawienie odczynnikiem IIIa w czasie ok. 2 min. pokazuje podstrukturę w osnowie ferrytycznej ale też w pewnym stopniu wpływa niekorzystnie na przedstawienie kształtu i wielkości wydzieleni cementytu - (rys.4.) Podobny efekt występuje także po trawieniu odczynnikiem IV.

Struktury martenzytyczne. Dla zgładów nr 9 i 10 o strukturze martenzytycznej najlepsze wyniki dało trawienie roztworami HNO_3 i $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ - odczynniki I i III. W pierwszym przypadku otrzymuje się na replice jasne obszary austenitu szczałkowego oraz igły martenzytu z charakterystyczną linią symetrycznego podziału. Ujawnienie tych szczegółów wymagało

stosunkowo długiego czasu trawienia ok. 3-4 min., co znowu zwiększało ilość produktów trawienia zanieczyszczających replikę.

Występowania tego niekorzystnego zjawiska nie stwierdzono po trawieniu odczynnikami IIIa, w czasie 5 - 6 min. Stosując ten odczynnik uzyskano głębszy relief zglądu, a tym samym lepszy kontrast repliki; dla ujawnienia austenitu szczałkowego trawienie to jest mniej przydatne.

Do obserwacji zmian strukturalnych, zachodzących w pierwszych stadiach rozpadu martenzytu, poprzedzających procesy wydzielania, najkorzystniejsze okazały się odczynniki o małym stężeniu, szczególnie odczynnik Ib, przy czasie trawienia ok. 4 min. Jak przedstawia rys.5, charakterystyczną cechą odpuszczonego martenzytu zglądów nr 11 i 12 jest występowanie obok siebie słabo oraz silnie trawiących się mikroobszarów. Wiąże się to przypuszczalnie z zapoczątkowaniem procesów dyfuzyjnych i miejscowymi niejednorodnościami składu chemicznego.

Struktury bainityczno-martenzytyczne. Wpływ rodzaju i stężenia odczynnika na obraz struktury bainityczno-martenzytycznej na mikroskopie elektronowym przedstawiono na rys. 6-8.

Trawienie zglądów nr 13 i 14 odczynnikami Ia i IIIa zarówno krótsze (ok. 1,5 min) jak i dłuższe (ok. 2,5 min) nie ujawnia żadnych szczegółów w igłach bainitu dolnego - (rys.6) Zastosowanie pikralu o zmniejszonym stężeniu (odcz. IIb) i przedłużenie czasu trawienia spowodowało pojawienie się w igłach bainitu wyraźnej ekstrakcji, drobnej bezpostaciowej fazy, przypuszczalnie węglikowej (rys.7). Stosując odczynniki Ib i IIIb o małym stężeniu, uzyskano równomierne i łagodne wytrawienie zarówno martenzytu, jak i bainitu, co zmniejszyło wprawdzie kontrast między tymi składnikami strukturalnymi, jednakże pozwoliło ujawnić wyraźną podstrukturę igieł bainitu, przy nieznacznej tylko ekstrakcji (rys.8)

4.2. Porównanie wyników obserwacji na mikroskopie optycznym i elektronowym

Różnice w zdolności rozdzielczej oraz powstawaniu obrazu w mikroskopie optycznym i elektronowym powodują, że kryteria oceny jakości zglądu w obu przypadkach muszą być różne.

Trawienie w mikroskopii optycznej ma na celu uzyskanie znacznych kontrastów między stosunkowo dużymi obszarami faz,

lub składników strukturalnych, bez konieczności ujawniania szczegółów ich budowy, mieszczących się zazwyczaj poniżej zdolności rozdzielczej mikroskopu.

W mikroskopii elektronowej zabieg trawienia musi ujawnić drobne szczegóły przy równomiernym zaatakowaniu całej struktury bez występowania silnych kontrastów między składnikami strukturalnymi.

Przeprowadzone próby wykazały, że czynniki te muszą być uwzględnione przy ocenie zglądu do badań na mikroskopie elektronowym. Przyjęty pogląd, że trawienie w mikroskopii elektronowej winno być słabsze, aniżeli w mikroskopii optycznej, może być stosowany tylko w odniesieniu do struktur ferrytyczno-węglkowych przy badaniu wielkości i kształtu wydzieleni węglików. Ujawnienie szczegółów struktury roztworów stałych wymaga często trawienia dłuższego, aniżeli stosowane w mikroskopii optycznej oraz właściwego doboru rodzaju i stężenia odczynnika. Wpływ tych czynników na strukturę nie może być określony na podstawie badań na mikroskopie optycznym.

Dla struktury ferrytycznej stwierdzono, że obraz na mikroskopie optycznym po trawieniu odczynnikiem Ia w czasie 2 min. nie różnił się od otrzymanego po trawieniu odczynnikiem IIIa w czasie 5 min. Natomiast obserwacja na mikroskopie elektronowym wykazała, że w drugim przypadku otrzymuje się znacznie lepsze ujawnienie szczegółów granic ziarn.

Odwzorowanie na replice szczegółów struktury martenzytycznej wymaga przedłużenia czasu trawienia, w porównaniu do stosowanego w mikroskopii optycznej; obserwuje się również wpływ stężenia odczynnika na obraz struktury.

W przypadku struktur bainityczno-martenzytycznych zastosowanie odczynników dających na mikroskopie optycznym silny kontrast między bainitem i martenzytem nie ujawnia jednak szczegółów w obrębie igieł bainitu. Z tego względu celowym jest stosować łagodnie działające odczynniki o małym stężeniu z przedłużeniem czasu trawienia.

Przedstawione badania miały charakter porównawczy i dlatego było wskazane przeprowadzenie ich na wybranym szczególe struktury z poszczególnych zglądów.

Ze względu jednak na dużą pracochłonność oraz trudności jakie nastęrcza preparatyka celowana, okazało się to praktycznie trudne do przeprowadzenia. Uzyskano jednakże pełną i wystarczającą powtarzalność obserwowanych zjawisk dla wielu szczegółów z dwóch zglądów o identycznej strukturze.

5. WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika:

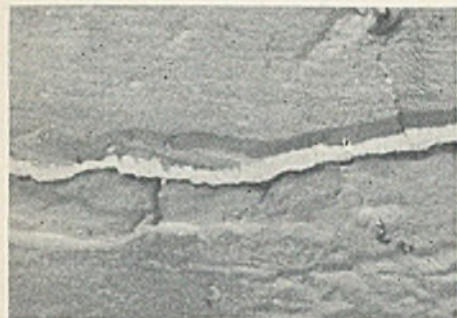
1. Rodzaj odczynnika, jego stężenie i czas trawienia mają wyraźny wpływ na obraz struktury obserwowany na mikroskopie elektronowym.
2. Dobór warunków trawienia musi uwzględniać rodzaj struktury oraz charakter ujawnianych szczegółów.
3. W badaniach struktury roztworów stałych (ferryt, martenzyt) wymagane jest znacznie silniejsze trawienie, aniżeli dla struktur będących mieszaniną faz (perlit, sorbit).
4. Dla ujawnienia drobnych szczegółów w obrębie ziarn oraz na ich granicach, celowym jest stosowanie odczynników o mniejszych stężeniach przy dłuższym czasie trawienia.
5. Przy badaniu struktur bainityczno-martenzytycznych stosowany odczynnik trawiący winien zapewnić równomierne wytrawienie obu tych składników, bez zbytniego zaatakowania bainitu.
6. Otrzymane wyniki oraz dane z piśmiennictwa pozwalają zestawić najkorzystniejsze odczynniki do badań na mikroskopie elektronowym; zestawiono je w tablicy 3.

Zestawienie odczynników trawiących dla
metalografii elektronowej

Lp.	Odczynnik	Stężenie i rozpuszczalnik	Główne zastosowanie
1	2	3	4
1.	kw. azotowy HNO_3	1. 1% kw. azot. + 100 cm ³ alk. amyl. 2. 2% kw. azot. + 100 cm ³ alk. amyl. 3. 2% kw. azot. + 100 cm ³ alk. amyl. + 0,3% zefirolu [8, 24, 25]	struktury ferrytyczne i ferrytyczno-perlityczne; martenzyt oraz struktury odpuszczania
2.	kw. pikrynowy $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}^2$	1. 2g kw. pikr. + 100 cm ³ alk. metyl. lub etyl. 2. 4g kw. pikr. + 100 cm ³ alk. metyl. etyl. lub eteru etylu. 3. jak 2. lecz z dodatkiem 0,5% zefirolu. 4. 2g kw. pikr. + 1% kw. sol. + 100 cm ³ alk. etyl. + 0,5 zefirolu	struktury perlityczne bainityczne i sorbityczne; repliki ekstrakcyjne; odczynnik 4 stosowany dla stali stopowych po obróbce cieplnej
3.	chlerek żelaza z kwasem solnym $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$	1. 2g FeCl_3 + 1% HCl + 100 cm ³ alk. metyl. 2. 1g FeCl_3 + 1% HCl + 100 cm ³ alk. metyl.	stale stopowe; badanie struktury roztworów stałych; dla struktur złożonych z martenzytu i bainitu dolnego

1	2	3	4
4.	Chlorek miedzi CuCl_2	$1\text{g CuCl}_2 + 2\text{ cm}^3 \text{HCl} + 100\text{ cm}^3$ alk. metyl. + 0,3% zefirolu	stale Cr-V i Cr-Mo; badanie struktury roztworów stałych
5.	azotan amonu CH_4NO_3 trawienie elektro- ³ lityczne	10% roztwór wodny NH_4NO_3 ; parametry prądowe $3\text{V}/5\text{mA}/\text{cm}^2/120\text{ sek.}$	stale stopowe obro- bione cieplnie, me- tale nieżelazne
6.	bezwodnik kwasu chromowego - CrO_3 trawienie elektroli- tyczne	$10\text{g CrO}_3 + 100\text{ cm}^3$ aqua destilata.	do badania struktu- ry roztworów stałych ferryt, martenzyt
7.	chlorek potasu - KCl trawienie elektrolit.	30% roztwór wodny KCl przy $0,013-0,2\text{ A}/\text{cm}^2$	stale wysokostopowe Cr-Ni
8.	kwas fluorowodorowy HF; trawienie chemiczne lub elektrolit.	$2\% \text{HF} + 4\% \text{HNO}_3 +$ + aqua destilata	stale wysokostopowe

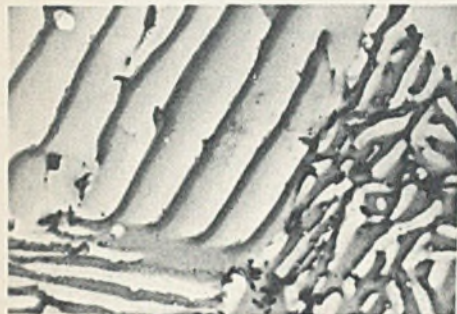
OPIS RYSUNKÓW



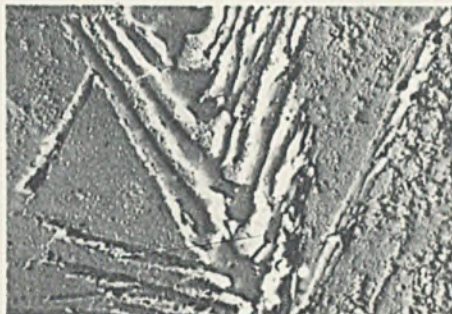
1



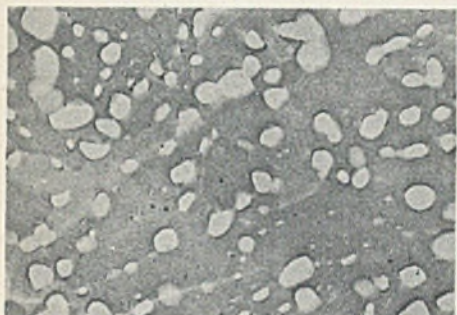
5



2



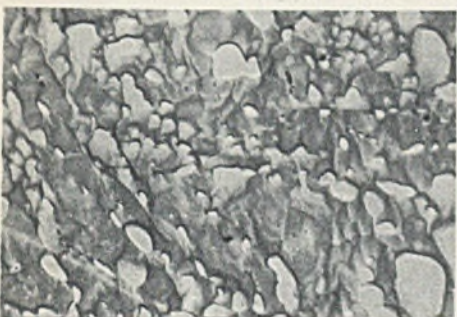
6



3



7



4



8

Nr rys.	Nr zglądu	Trawienie	Struktura	Powiększenie X	
				elektronowe	całkowite
1	1	odcz. Ib/ 6 min.	Granica ziarn ferrytu. Jasne słabo trawiące się pasmo substancji międzykrystalicznej. Obszary przygraniczne ziarn wykazują mniejszą od reszty ziarna odporność na działanie odczynnika trawiącego.	8000	12000
2	4	odcz. IIa/ 2 min.	Perlit pasemkowy — jasne płytki cementytu w osnowie ferrytu. W wyniku znacznego rozpuszczenia ferrytu w pewnych obszarach widoczny jest tylko cementyt.	8000	12000
3	7	odcz. IIa/ 1,5 min.	Sorbit — w gładkiej pozbawionej szczegółów osnowie ferrytycznej jasne wydzielenia cementytu.	8000	12000
4	7	odcz. IIIa/ 2 min.	Struktura sorbityczna jak na rys. 3. Trawienie chlokiem żelaza ujawnia podstrukturę w osnowie ferrytycznej co utrudnia jednak obserwację wielkości i kształtu węglków.	8000	12000
5	11	odcz. Ib/ 4 min.	Martenzyt odpuszczony z charakterystyczną nierównomiernością trawienia; widoczna część nieodpuszczonej igły martenzytu.	8000	12000
6	14	odcz. IIa/ 2 min.	W osnowie bezpostaciowego martenzytu igły bainitu dolnego nie wykazujące szczegółów.	8000	12000
7	14	odcz. IIb/ 6 min.	Struktura jak na rys. 6. Zastosowanie odczynnika o mniejszym stężeniu i przedłużenie czasu trawienia doprowadziło do ekstrakcji fazy węglkowej w igłach bainitu.	8000	12000
8	14	odcz. Ia/ 2,5 min.	Struktura jak na rys. 6 i 7. Trawienie łagodnie działającym odczynnikiem ujawniło szczegóły w igłach bainitu; równomierne wytrawienie bainitu i martenzytu zmniejszyło kontrast między tymi składnikami strukturalnymi.	8000	12000

LITERATURA

- [1] Schrader A. - IV Internat. Kongr. f. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958 - Springer Verlag, Berlin 1960.
- [2] Staub F. i Maciejny A. - Zeszyty Naukowe Pol.Śl. Mechanika nr 7 - Gliwice 1960.
- [3] Bradley - IV Internat. Kongr.f. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958 - Springer Verlag, Berlin 1960.
- [4] Heidenreich R.D. Sturkey L. i Woods H.W. - J.appl.Phys. 1946 V.17.
- [5] I.Report on Electron Metallography - Proceedings ASTM 1950, V.50.
- [6] II Report on Electron Metallography - Proceedings ASTM 1952, V.52.
- [7] III Report on Electron Metallography - Proceedings ASTM 1953, V.53.
- [8] Habraken L. - Sur la Métallographie Electronique - Vaillant - Carmanne - Liège 1953.
- [9] Habraken L. - Primjenjenje Elektronoj Mikroskopii - Metalzhurgizdat, Moskwa 1957.
- [10] Olewicz E. i Eysymontt J. - Zeszyty Naukowe Pol.Śl. Mechanika nr 7, Gliwice 1960.
- [11] Habraken L. - XXXI Congr. Internat. de Chimie Industrielle - C.N.R.M. Liège 1958.
- [12] Schrader A. - Ztschr.f. Mikroskopie 60, 1952 nr 6/7.
- [13] Eguchi J. i Asada Ch. - Métaux - Corrosion 1956 nr 376.
- [14] Eguchi J. - IV Internat. Kongr. f. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958 - Springer Verlag, Berlin 1960.
- [15] Nutting J i Olney M. - Compte-rendu Acad. Sc. 1953.
- [16] Baum T. - Physik 40, 1927.
- [17] Smith C.S. - J.Inst.Metals 38, 1927 r.
- [18] Mc Cutcheon D.M. - J. appl. Phys 20, 1949.
- [19] Mc Cutcheon D.M. i Pahl W. Metal Progress 56, 1949.
- [20] Newkirk J.B. - J.appl. Phys. 27, 1956.

- [21] Calbick C.J. - IV Internat. Kongr. f. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958 - Springer Verlag Berlin 1960.
- [22] Mihama K, Trillat J.J. - IV Internat. Kongr. f. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958 - Springer Verlag, Berlin 1960.
- [23] Nestler C.G. - Einführung in die Elektronenmetallographie - VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie - Leipzig 1960.
- [24] Gotsacker E. - Medizin und Chemie IV Bd. Verlag Chemie - Berlin 1942.
- [25] Raether H. - Ergebn. d.exakt. Naturwiss. 24, 1951

ТРАВЛЕНИЕ ШЛИФОВ В ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Исследовано влияние рода и концентрации реактива, а также времени травления на структурный вид стали, испытанной при помощи электронного микроскопа.

Определено действие примененных реактивов, а также подобрано оптимальные режимы травления для различных структур и марок стали.

ÄTZEN VON SCHLIFFEN FÜR DIE ELEKTRONENMIKROSKOPIE

Es wurde der Einfluss der Art und Konzentration der Ätzlösungen sowie der Ätzzeit auf das Gefügebild des im Elektronenmikroskop beobachteten Stahles untersucht. Die Wirkung der angewandten Ätzmittel sowie optimale Ätzverhältnisse für verschiedene Gefüge und Stahlarten wurde beschrieben.