

4. BADANIA STRUKTURY MATERIAŁÓW

Własności metali i stopów metali zależą od ich budowy wewnętrznej. Wiedzę w tym zakresie uzyskuje się przeprowadzając badania struktury. Można wymienić kilka powodów, dla których się je przeprowadza, tj.:

- badania podstawowe,
- poznanie historii wykorzystania lub eksploatacji przedmiotu, np. badania poawaryjne, badania obiektów archeologicznych,
- monitorowanie procesów wytwarzania,
- określenie przydatności danego tworzywa do konkretnych, praktycznych zastosowań.

Badania struktury wykonuje się dla trzech zakresów powiększeń, jako:

- badania makrostrukturalne (skala milimetrowa),
- badania mikrostrukturalne (skala mikrometrowa),
- badania krystalograficzne (skala nanometrowa).

Dopiero łączna analiza wyników badań dla tych trzech zakresów pozwala na uzyskanie kompleksowej wiedzy o strukturze badanego materiału. W praktyce inżynierskiej często wystarczy ograniczyć się do badań makro- i mikrostruktury.

4.1. Badania metalograficzne makroskopowe

Badania makroskopowe polegają na obserwacji:

1. naturalnych powierzchni badanych przedmiotów,
2. przełomów,
3. zglądów (nietrawionych lub trawionych do obserwacji makroskopowej).

Obserwacji dokonuje się okiem nieuzbrojonym lub z wykorzystaniem lupy, mikroskopu stereoskopowego lub elektronowego mikroskopu skaningowego. Zakres stosowanych powiększeń jest zależny przede wszystkim od wymiarów badanych elementów i wyboru tych cech struktury, które należy dokładniej przeanalizować. Zwykle stosuje się powiększenia do 40 x (rys. 4.1).

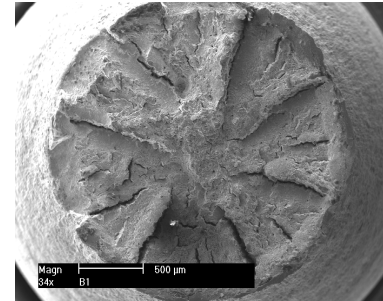
Obserwacja naturalnych powierzchni pozwala ujawnić ślady oddziaływania środowiska (zgorzelina, produkty korozji), deformacje, istotne zmiany wymiarów, pęknięcia i inne objawy związane z eksploatacją badanego elementu.

Badania makroskopowe zglądów trawionych pozwalają na:

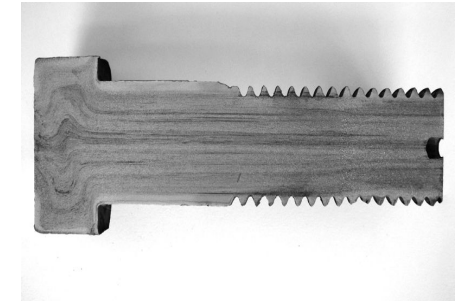
- ujawnienie niejednorodności składu chemicznego (np. segregacja dendrytyczna),
- ujawnienie wad spowodowanych obróbką mechaniczną, spawaniem lub zgrzewaniem (rys. 4.2, 4.3),
- określenie rozkładu i (ewentualnie) rodzaju wtrąceń niemetalicznych,
- wybór miejsca pobrania próbek do dalszych badań.

4.1.1. Preparatyka

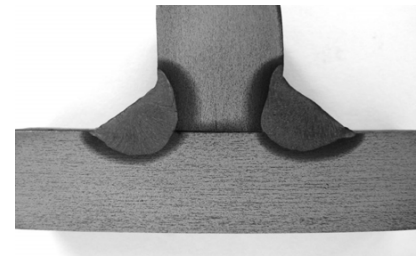
Przygotowanie preparatu do badań makroskopowych w postaci zglądu polega na szlifowaniu na papierach lub płótnach ściernych i trawieniu. Stosuje się zwykle papiery ściernie o gradacji 120 – 240. Jeśli jednak zachodzi potrzeba ujawnienia trudniej zauważalnych szczegółów badanej powierzchni (np. mikropęknięcia) wówczas należy zastosować papiery o gradacji 500 – 600. Następnie tak przygotowany zgląd podlega trawieniu, dokładnemu przemyciu i wysuszeniu w strumieniu powietrza. Składy trzech najczęściej stosowanych odczynników podano w tabl. 4.1.



Rys. 4.1. Makrofotografia przełomu próbki po próbie rozciągania. Mikroskop skaningowy Pow. 10x



Rys. 4.2. Makrofotografia przekroju wzdłużnego śruby z odkutym łbem. Pow. 0,7x



Rys. 4.3. Makrofotografia złącza spawanego. Pow. 1,5x

Tabl. 4.1. Podstawowe odczynniki do badania makrostruktury stali

Odczynnik	Skład chemiczny	Warunki trawienia	Zastosowanie
Oberhoffera	10 g chlorku miedziowego 0,5 g chlorku żelazowego 500 ml alkoholu etylowego 50 ml kwasu solnego 500 ml wody	20°C do 1 min	Ujawnia segregację fosforu i strukturę pierwotną. Obszary zawierające więcej fosforu ciemnieją
Nital	5 ml kwasu azotowego 100 ml alkoholu etylowego	20°C kilka minut	Ujawnia efekt nawęglania lub odwęglania oraz segregację węglików po obróbce cieplnej
Roztwór kwasu solnego	100 ml kwasu solnego 100 ml wody	50 - 70°C do 3 godz.	Ujawnia wady i przebieg włókien w stalach niskowęglowych oraz grubość warstwy zahartowanej

Badania makroskopowe przełomów (fraktografia) próbek po badaniach mechanicznych i próbach technologicznych oraz elementów maszyn i konstrukcji zniszczonych wskutek awarii umożliwiają wstępną, jakościową ocenę materiału. Silnie rozwinięta powierzchnia przełomu przebiega zwykle przez miejsca najbardziej osłabione. Ujawniają się przy tym takie wady materiału, jak: jamy skurczowe, wtrącenia niemetaliczne. W szczególności badania

fraktograficzne umożliwiają ustalenie rodzaju zniszczenia badanego elementu poprzez określenie charakteru przełomu. Rozróżnia się trzy charakterystyczne typy przełomów:

1. **przełom ciągliwy** - typowy dla materiałów charakteryzujących się dużą plastycznością, wykazuje objawy odkształcenia plastycznego w skali makro i pasmowość, będącą wynikiem procesu walcowania,
2. **przełom kruchy** - brak wyraźnych objawów odkształcenia plastycznego w skali makro-, przełom obserwowany przy silnym oświetleniu wykazuje perłowy poblask. Spowodowane to jest pojawieniem się dużej ilości mikropowierzchni odbijających światło, pękanie następuje głównie transkryształicznie – wzdłuż płaszczyzn łupliwości poprzez ziarna lub międzykryształicznie – po granicach ziarn,
3. **przełom zmęczeniowy** - powstaje w wyniku działania naprężeń cyklicznych. Jego cechy charakterystyczne to:
 - ognisko - miejsce inicjacji pęknięcia,
 - linie zmęczeniowe - zwykle prawie równoległe linie uskoków, określające kierunek i szybkość rozprzestrzeniania się pęknięcia,
 - strefa resztkowa - miejsce, gdzie szybko postępujące osłabienie przekroju, wynikające z rozwoju pęknięcia zmęczeniowego, powoduje ostateczne zniszczenie elementu.

Preparatyka przełomów zwykle polega na ich odtłuszczeniu, dokładnym umyciu i wysuszeniu w strumieniu gorącego powietrza. Jeżeli przełom, zanim został przeznaczony do badań, przebywał w środowisku korozyjnym, dodatkowo należy zastosować odrdzewianie z wykorzystaniem ogólnie dostępnych środków.

4.2. Badania metalograficzne mikroskopowe

Badania mikroskopowe polegają na obserwacji powierzchni swobodnych lub odpowiednio przygotowanych przekrojów (zglądów) badanych preparatów przy powiększeniach od 40 do 1500 x. Badania te umożliwiają:

- ocenę mikrostruktury materiału (rodzaj, rozmieszczenie i wielkość poszczególnych faz i innych składników struktury),
- określenie struktury i grubości warstw zahartowanych, dyfuzyjnych, galwanicznych itp.,
- ujawnienie takich wad jak: wtrącenia niemetaliczne, mikropęknięcia, korozja międzykryształiczna itp.,
- przybliżoną ocenę zawartości węgla w stalach niestopowych, znajdujących się w stanie równowagi, poprzez oszacowanie udziału powierzchniowego faz lub składników struktury.

Obserwacji dokonuje się za pomocą mikroskopów metalograficznych, w których wykorzystuje się światło odbite od powierzchni nieprzezroczystych preparatów (nie tylko metali). Innym typem mikroskopu świetlnego jest tzw. mikroskop biologiczny, ale w tym przypadku preparat musi być przezroczysty dla światła widzialnego.

4.2.1. Preparatyka

Przygotowanie preparatu do badań polega na: wycięciu odpowiedniej próbki z badanego elementu, szlifowaniu, polerowaniu i trawieniu.

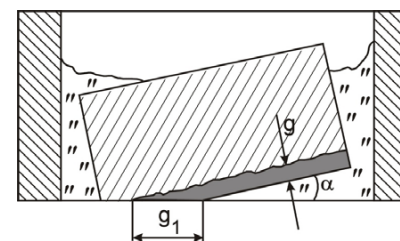
Wycinanie

Wybór miejsca pobrania próbki wymaga wiedzy i doświadczenia. Z kolei sama czynność wycinania powinna być wykonana starannie, aby nie wprowadzać zmian struktury, spowodowanych np. użyciem wysokoobrotowych pił tarczowych bez stosowania chłodzenia. W przypadku, gdy używa się do wycięcia próbki palnika acetylenowo-tlenowego, należy

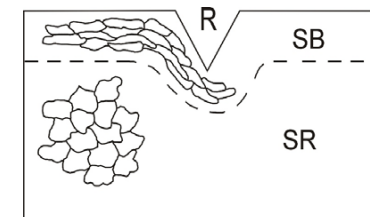
później odciąć tzw. strefę wpływu ciepła, czyli obszar o zmienionej strukturze wskutek działania ciepła wytworzonego przy cięciu.

Szlifowanie

Aby uzyskać wyrównaną i płaską powierzchnię, próbki szlifuje się na szlifiarkach metalograficznych z wirującymi tarczami. Wykorzystuje się do tego celu, zraszane wodą, papiery ściernie o coraz drobniejszym ziarnie (zwykle o gradacji 120 do 600). Należy pamiętać, aby przy zmianie gradacji papieru zmieniać kierunek szlifowania o 90°. Próbki o niewielkich wymiarach lub takie, w których istotna jest struktura w pobliżu krawędzi (warstwy dyfuzyjne, korozyjne, zgorzeliiny itp.), mocuje się w specjalnych uchwytach lub inkluduje. Inkludowanie polega na umieszczeniu próbki w pierścieniu z tworzywa sztucznego i zalaniu żywicą utwardzalną (np. epidian, duracryl) lub niskotopliwym stopem Wooda. W przypadku badania struktury cienkich warstw (warstwy dyfuzyjne, powłoki galwaniczne itp.) stosuje się czasem technikę zglądów skośnych (rys. 4.4). W tym celu odchyła się próbkę o niewielki, zadany z góry kąt i inkluduje w tej pozycji. Na przeszlifowanym zglądzie badana warstwa będzie miała grubość pozorną $g_1 = g / \sin \alpha$, gdzie: α – kąt odchylenia, g - grubość rzeczywista. Przykładowo: jeżeli $\alpha = 9,5^\circ$ to $g_1 = 6$ g. Konieczność stosowania papierów ściernych o coraz drobniejszym ziarnie spowodowana jest występowaniem artefaktu zwanego strefą Beilby'ego (SB na rys. 4.5). Jest to obszar występujący tuż przy powierzchni lub w miejscach pod rysami szlifierskimi o zniekształconej strukturze w wyniku zgniotu, towarzyszącemu zawsze obróbce skrawaniem, np. toczeniu, szlifowaniu.



Rys. 4.4. Zgląd skośny



Rys.4.5. Schemat powstawania strefy Beilby'ego; R- rysa, SB - strefa Beilby'ego, SR - struktura rzeczywista

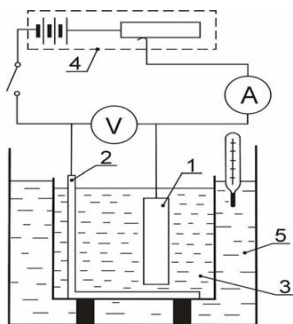
Polerowanie

Ostateczne wygładzenie powierzchni zglądów, aż do pojawienia się lustrzanego połysku, uzyskuje się przez ich polerowanie metodą mechaniczną, elektrolityczną lub chemiczną.

Polerowanie mechaniczne jest to najczęściej stosowany sposób polerowania. Używa się w tym celu wirujących tarcz polerskich, zwilżanych wodą z dodatkiem środka polerskiego (tlenku aluminium lub past zawierających proszek diamentowy). Wprawdzie polerowanie mechaniczne usuwa rysy i strefę Beilby'ego powstałą na etapie szlifowania, ale jednocześnie powoduje pojawienie się kolejnej strefy zgniotu. Jednak tym razem jej grubość jest niewielka (10 do 20 μm dla stali niestopowych) i zwykle ulega ona rozpuszczeniu w starannie przeprowadzonym procesie trawienia. Aby mieć pewność, że strefa Beilby'ego została całkowicie usunięta, czynność polerowania i trawienia niekiedy powtarza się kilkakrotnie.

Polerowanie elektrolityczne polega na anodowym rozpuszczaniu powierzchni próbki (rys. 4.6). Próbka (1) włączona jest w obwód prądu stałego jako anoda. Katoda (2) ma zwykle postać płytki ze stali nierdzewnej. Proces polerowania odbywa się w elektrolicie (3) o odpowiednio dobranym składzie (tabl. 4.2). Zasilacz prądu stałego (4) umożliwia ustawienie właściwych parametrów procesu (napięcie, gęstość prądu). Umieszczenie naczynia z

elektrolitem w termostacie (5) umożliwia regulację temperatury elektrolitu. W procesie anodowego rozpuszczania próbki na jej powierzchni pojawia się cienka warstewka produktów reakcji: elektrolit – metal. Warstewka ta ma mniejszą grubość nad wszelkimi występnymi zgrubieniami. Jej duża oporność elektryczna powoduje, że gęstość prądu, a w konsekwencji szybkość rozpuszczania, jest w tych miejscach większa. Wynika to bezpośrednio z prawa Ohma. W efekcie końcowym uzyskuje się gładką, lustrzaną powierzchnię. Zaletą polerowania elektrolitycznego jest to, że całkowicie usuwa strefę Beilby'ego, natomiast zasadniczą wadą, że dobre efekty polerowania uzyskuje się wyłącznie dla stopów jednofazowych. Spowodowane jest to różnicą szybkości rozpuszczania sąsiadujących ziarn w stopach dwu – lub wielofazowych (tworzą się lokalne mikroogniwa). Po zakończeniu polerowania pola poszczególnych ziarn znajdują się na różnych wysokościach, więc mogą pojawić się trudności z uzyskaniem ostrego obrazu całego zgrubienia w trakcie obserwacji mikroskopowych. Może również występować zjawisko nadtrawiania niektórych faz. Poza tym problemy z doбором właściwego elektrolitu i parametrów procesu (napięcia, gęstości prądu, temperatury) powodują, że stosowanie polerowania elektrolitycznego wydaje się niecelowe, kiedy zachodzi konieczność przygotowania jednego lub co najwyżej kilku zgrubień. Kolejną wadą tej metody jest to, że wymagana zwykle duża gęstość prądu powoduje silne nagrzewanie się elektrolitu i ogranicza powierzchnię polerowanych zgrubień do 1 cm².



Rys. 4.6. Stanowisko do polerowania elektrolitycznego:

- 1 próbka (anoda),
- 2 katoda,
- 3 elektrolit,
- 4 zasilacz prądu stałego,
- 5 termostat z wodą.

Tabl. 4.2. Przykłady odczynników do polerowania elektrolitycznego

Materiał	Odczynniki	Warunki polerowania		
		Napięcie V	Temperatura °C	Czas
stal niskostopowa stopy aluminium	10 ml kwasu nadchlorowego 100 ml kwasu octowego	25	< 20	10 ÷ 60 s
stal austenityczna	5 ml wody 25 g bezwodnika kwasu chromowego 100 ml kwasu octowego	15	< 15	2 ÷ 5 min
miedź i stopy miedzi	50 ml kwasu azotowego 100 ml alkoholu metylowego	40 ÷ 50	20	5 ÷ 10 s

Polerowanie chemiczne stosuje się wtedy, gdy nieistotna jest wysoka jakość zgrubienia, bądź nie można zastosować innej metody. Polerowanie to polega na zanurzeniu przeszlifowanej próbki w naczyniu z odpowiednio dobranym odczynnikiem (tabl. 4.3). Mechanizm polerowania jest

zbliżony do mechanizmu polerowania elektrolitycznego: szybszemu rozpuszczaniu ulegają przede wszystkim wszelkie występy i nierówności zgrubienia.

Tabl. 4.3. Przykłady odczynników do polerowania chemicznego

Materiał	Odczynniki	Warunki polerowania
stal niskowęglowa	25 g kwasu szczawiowego, 0,1 g kwasu siarkowego, 13 ml wody utlenionej, 1000 ml wody	20°C 50 - 60 min
miedź i stopy miedzi	50ml kwasu ortofosforowego, 30ml kwasu octowego, 20 ml kwasu azotowego	70°C 1 - 2 h

Trawienie

Wykonuje się nanosząc (najczęściej zakraplaczem) na powierzchnię zgrubienia porcję odpowiedniego odczynnika trawiącego. Składy wybranych odczynników do trawienia podano w tabl. 4.4.

Tabl. 4.4. Podstawowe odczynniki do trawienia stali i stopów metali nieżelaznych

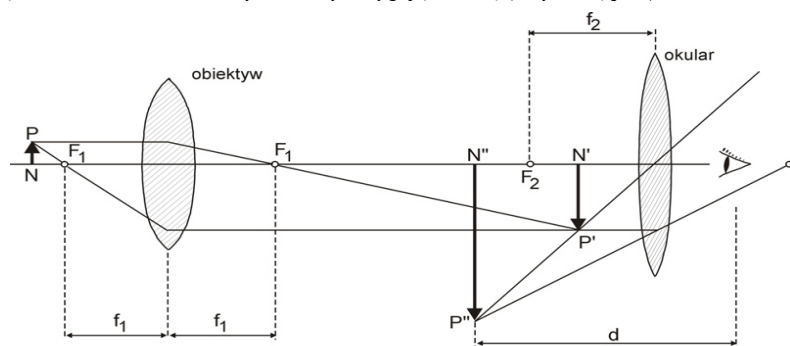
Materiał	Odczynnik	Warunki trawienia	Zastosowanie
Nital (stale nisko- i średniostopowe)	2 – 5 ml kwasu azotowego 100 ml alkoholu etylowego	20°C kilka sekund	odczynnik uniwersalny ujawnia granice ziarn
Pikral (stale obrobione cieplnie)	2 – 5 ml kwasu pikrynowego 100 ml alkoholu etylowego	20°C kilka minut	j.w.
Pikrynian sodowy (stale niestopowe i niskostopowe)	25 g zasady sodowej 2g kwasu pikrynowego 75 ml wody	50 - 80°C kilkanaście sekund	barwi cementyt i azotki żelaza
Murakami (stale wysokostopowe)	10 g żelazicyjanku potasowego 10 g zasady sodowej 100 ml wody	20°C kilka minut	barwi węgliki chromu na pomarańczowo, a węgliki wolframu na brązowo
Cu i stopy Cu	10g chlorku żelazowego 30 ml kwasu solnego 100 ml wody	20°C kilka minut	ujawnia strukturę
Al i stopy Al	2 ml kwasu fluorowodorowego 1,5 ml kwasu solnego 2,5 ml kwasu azotowego 95 ml wody	20°C do 20 sekund	ujawnia fazy między metaliczne i granice ziarn

Rodzaj odczynnika, czas trawienia oraz temperaturę dobiera się w zależności od rodzaju metalu oraz celu badania. Jeżeli efekt trawienia jest niezadowolający, to kilkukrotne polerowanie i trawienie, oprócz skutecznego usunięcia strefy Beilby'ego, może znacząco podwyższyć kontrastowość i czytelność obrazu struktury. Największą skłonność do nadtrawiania wykazują granice ziarn. Spowodowane jest to ich dużym zdefektowaniem, a więc większą podatnością na działanie odczynnika. Ziarna w stopach jednofazowych wykazują przypadkową orientację krystalograficzną względem płaszczyzny zgrubienia. Każda z płaszczyzn krystalograficznych posiada charakterystyczną gęstość upakowania atomów. W konsekwencji prowadzi to do różnic w reaktywności poszczególnych ziarn na działania odczynnika. Na obrazie mikroskopowym obserwuje się pola ziarn o zróżnicowanym odcieniu. W stopach wielofazowych skonstrastowanie obrazu sąsiadujących ziarn (oprócz wyżej

opisanego mechanizmu) będzie wynikało z różnic w ich składzie chemicznym. Kolejnym sposobem uzyskania obrazu struktury jest metoda wykorzystująca warstewki, powstałe w wyniku reakcji odczynnika ze składnikami struktury. Zróżnicowana grubość tych warstewek, zależna od składu i orientacji krystalograficznej, wywołuje zjawisko interferencji światła. Sąsiadujące ziarna będą wykazywały różnice w zabarwieniu.

4.2.2. Mikroskop metalograficzny

Typowy mikroskop metalograficzny składa się z oświetlacza, części optycznej (obiektyw i okular), stolika przedmiotowego oraz układu rejestracji i prezentacji obrazu (aparatury cyfrowej, monitor lub matówka). Zwykle stosowany jest tzw. układ odwrócony, to znaczy obiektyw znajduje się pod stolikiem przedmiotowym z otworem, na którym leży próbka skierowana zgięciem ku obiektywowi. Taki układ gwarantuje zachowanie prostotności osi optycznej i zgięciu. Uproszczony schemat optyczny mikroskopu przedstawiono na rys. 4.7. Okular powiększa tylko obraz utworzony przez obiektyw (N'P'). Uzyskany obraz końcowy (N''P'') jest obrazem pozornym powiększonym. Tak więc o jakości obrazu końcowego decyduje jakość obiektywu. W rzeczywistości zarówno obiektyw, jak i okular, są skomplikowanymi układami optycznymi, zawierającymi po kilka soczewek (często wykonanych z różnych gatunków szkła). Ma to na celu kompensację wad typowych dla pojedynczych soczewek, takich jak: aberracja sferyczna i chromatyczna, astygmatyzm, koma i dystorsja. Ze względu jednak na to, że nie można skonstruować obiektywów z właściwą korekcją wszystkich wad, należy do danego typu obiektywu dobrać właściwy okular. Na przykład: do obiektywów apochromatycznych (dobrze skorygowanych na aberrację sferyczną i chromatyczną) powinno się stosować tzw. homale, czyli okulary korygujące komę (krzywiznę pola).



Rys. 4.7. Bieg promieni świetlnych w mikroskopie optycznym

Najważniejszym parametrem charakteryzującym każde urządzenie optyczne, jest tzw. zdolność rozdzielcza. Jest to najmniejsza odległość dwóch punktów obrazu, możliwych jeszcze do rozróżnienia. Wielkość ta dana jest wzorem:

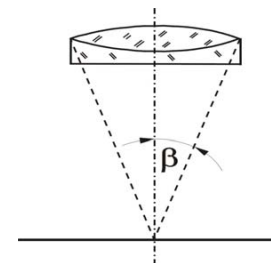
$$d = \frac{\lambda}{A}$$

gdzie: d – zdolność rozdzielcza (μm),
λ – długość fali światła (μm),
A – apertura numeryczna.

Apertura numeryczna (A) charakteryzuje zdolność rozdzielczą samego obiektywu:

$$A = n \cdot \sin\beta$$

gdzie: n – współczynnik załamania ośrodka pomiędzy zgięciem a obiektywem,
β – połowa kąta rozwarcia obiektywu (kątem pomiędzy skrajnymi promieniami – rys. 4.8).



Rys. 4.8. Kąt rozwarcia obiektywu

Polepszenie rozdzielczości można uzyskać m.in. poprzez zwiększenie n. Stosuje się w tym celu tzw. obiektywy immersyjne: umieszczenie kropli olejku cedrowego pomiędzy zgięciem a obiektywem zwiększa współczynnik załamania ośrodka n do wartości 1,52 (dla powietrza n = 1). Kolejny sposób, to stosowanie obiektywów krótkoogniskowych, posiadających duże kąty rozwarcia β (nawet do 75°) oraz zastosowanie światła o mniejszej długości fali, np. niebieskiego (λ = 0,4 μm), co w efekcie pozwala osiągnąć zdolność rozdzielczą d = 0,25 μm.

Powiększenie całkowite Pm mikroskopu dane jest wzorem:

$$P_m = P_{ob} \cdot P_{ok}$$

gdzie: P_{ob} – powiększenie obiektywu,
P_{ok} – powiększenie okularu.

Jak wiadomo o jakości obrazu mikroskopowego decyduje przede wszystkim jakość obiektywu. Doświadczalnie ustalono, że aby nie stosować tzw. powiększeń pustych (nie wnoszących nowych szczegółów do uzyskanego obrazu), powiększenie użyteczne mikroskopu powinno spełniać warunek:

$$P_m = (500 \div 1000) A$$

Wykorzystując powyższy związek można dobrać właściwy okular do danego obiektywu, np. dla A = 0,95 i P_{ob} = 50x :

$$P_{ok} = \frac{(500 \div 1000)A}{P_{ob}} = \frac{(475 \div 950)}{50} \approx (10 \div 20)x$$

Głębia ostrości (T) nazywa się zdolnością odwzorowania szczegółów w zależności od ich odległości od uśrednionej płaszczyzny zgięciu. Można ją wyrazić przybliżonym wzorem:

$$T \approx \frac{d}{A}$$

Na przykład, dla obiektywów immersyjnych T < 0,25 μm. Tak mała głębia ostrości znacząco ogranicza zastosowanie mikroskopów świetlnych do obserwacji preparatów charakteryzujących się silnym reliefem, jak mocno wytrawione zgiędy, przelomy, zgorzeli. Podstawowymi technikami badań metalograficznych są badania w jasnym i ciemnym polu. Różnica polega na różnych sposobach wytwarzania kontrastu. Przy pracy w jasnym polu światło pada prostopadle na powierzchnię zgięciu. Tak więc powierzchnie gładkie, odbijające

w całości padające światło, będą jasne. Natomiast powierzchnie nadtrawione oraz granice ziarn, rozpraszając część odbitego światła poza kąt rozwarcia obiektywu (2β), będą obserwowane jako ciemniejsze. Odwrotne zjawisko zaobserwuje się przy pracy w polu ciemnym. Skośne oświetlenie zglądu powoduje, że powierzchnie gładkie, w całości odbijające światło poza kąt rozwarcia obiektywu, będą obserwowane jako ciemne. Miejsca nadtrawione oraz granice ziarn, rozpraszając część padającego światła w kierunku obiektywu, będą jasne. Obrazy w ciemnym polu charakteryzują się dużym kontrastem i wykorzystywane są do obserwacji drobnych wydzieli oraz wtrąceń niemetalicznych.

Możliwości badawcze mikroskopu metalograficznego można poszerzyć poprzez wyposażenie go w dodatkowe oprzyrządowanie umożliwiające np. obserwacje w świetle spolaryzowanym, w kontraście fazowym lub interferencyjnym. Możliwe są również obserwacje w podwyższonych temperaturach, dające wgląd w przemiany fazowe zachodzące w preparacie (wakuterma).

4.3. Badania struktury z wykorzystaniem elektronów i promieniowania rentgenowskiego

4.3.1. Zjawiska fizyczne wykorzystywane w mikroskopii elektronowej i rentgenografii strukturalnej

W badaniach struktury, oprócz światła widzialnego, wykorzystuje się również wiązki elektronów oraz fotony promieniowania rentgenowskiego. Louis de Broglie (1923) sformułował tezę, że poruszającej się cząstce można przypisać stowarzyszoną z nią falę. Długość tej fali dana jest wzorem:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

gdzie: h – stała Plancka,
 p – pęd cząstki,
 m – masa,
 v – prędkość.

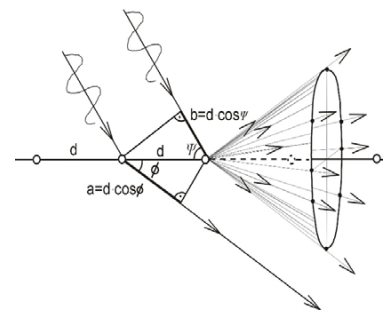
Wiązki elektronów stosowane w mikroskopii elektronowej mają długość fali de Broglie'a $\lambda = 0,004 \div 0,070$ nm. Natomiast do badania struktury krystalograficznej używa się promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\lambda = 0,05 \div 0,25$ nm. Parametry krystalograficzne typowych metali są porównywalne z tymi zakresami długości fal. Zmienia się zasadniczo sposób, w jaki promieniowanie oddziałuje z siecią krystaliczną metalu: staje się ona dla tego promieniowania przestrzenną siatką dyfrakcyjną. Na rys. 4.9 przedstawiono zjawisko rozproszenia fali padającej pod kątem Ψ na hipotetyczny kryształ jednowymiarowy o parametrze sieciowym d . Amplituda promieniowania rozproszonego pod kątem Φ będzie sumą amplitud fal rozproszonych na wszystkich atomach. Fazy fal rozproszonych będą się jednak różniły, z powodu różnej długości dróg jakie te fale przebyły. Różnicę przebytych dróg dla dwóch sąsiednich atomów (ΔL), można opisać zależnością:

$$\Delta L = a - b = d (\cos\Phi - \cos\Psi)$$

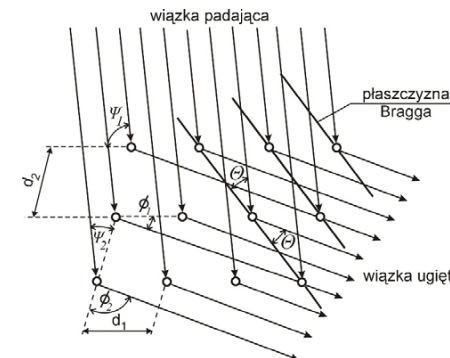
Prawie dla wszystkich kątów Ψ i Φ nastąpi wygaszenie (interferencja destruktywna) dużej liczby fal o różnych, przypadkowych, fazach. Amplituda wypadkowa będzie równa zero. Będą jednak kąty Ψ i Φ , dla których różnica dróg będzie całkowitą wielokrotnością długości fali, tzn.:

$$\Delta L = d (\cos\Phi - \cos\Psi) = n \lambda$$

gdzie: $n = 0, 1, 2, \dots$ (rząd ugięcia),
 λ - długość fali promieniowania.



Rys. 4.9. Rozproszenie fali na kryształ liniowym. Stożek rozproszenia



Rys. 4.10. Rozproszenie fali na kryształ dwuwymiarowym. Płaszczyzny Bragga

Uzyskuje się wówczas wzmocnienie (interferencję konstruktywną). Wypadkowa amplituda będzie różna od zera. Opisany zespół zjawisk (rozpraszanie i interferencję) nazywa się dyfrakcją, a podaną wyżej zależność, warunkiem Lauego dla kryształu jednowymiarowego. W powyższym rozumowaniu nie uwzględniono faktu, że w rzeczywistości rozproszone wiązki (dla różnych n) nie będą leżały w jednej płaszczyźnie, lecz na powierzchniach bocznych stożków, o wierzchołkach umiejscowionych w centrach rozpraszających (atomach). Opisaną sytuację, którą na rys. 4.10 przedstawiono dla sieci dwuwymiarowej, można uogólnić na trzy wymiary. Wówczas warunki dyfrakcji Lauego dla sieci rzeczywistej przyjmą postać:

$$d_i (\cos\Phi_i - \cos\Psi_i) = n_i \lambda$$

gdzie: $i = 1, 2, 3$,
 d - parametry krystalograficzne komórki elementarnej.

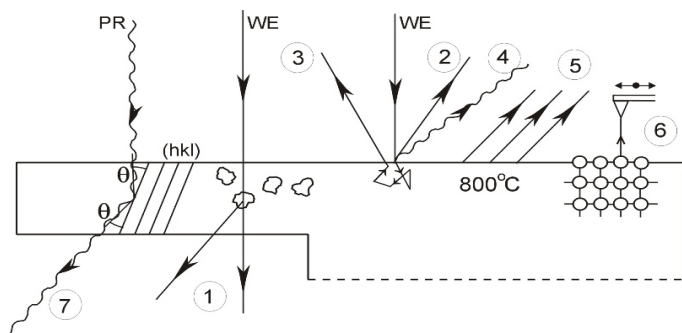
Aby otrzymać dyfrakcję, a więc interferencję konstruktywną, wszystkie warunki Lauego muszą być spełnione równocześnie. Oznacza to, że należy znaleźć kąty rozproszenia Ψ_i , dla których trzy stożki rozproszenia przetną się wzdłuż jednej prostej. Powoduje to znaczne komplikacje rachunkowe.

W.L. Bragg zauważył, że zagadnienie można uprościć, przyjmawszy założenie, że dyfrakcja polega na „odbiciu” promieniowania od pewnych płaszczyzn krystalograficznych. Płaszczyzny te traktuje się jak idealne, pozbawione atomów, gładkie powierzchnie zwierciadlane. Wyboru tych płaszczyzn należy dokonać w ten sposób, aby kąt padania θ był równy kątowi odbicia (rys. 4.10). Wówczas trzy warunki dyfrakcji Lauego, można sprowadzić do dwuwymiarowego prawa Bragga:

$$\Delta L = n \lambda = 2 d \sin\theta$$

gdzie: ΔL – różnica dróg fal odbitych od dwóch sąsiadujących płaszczyzn,
 d - odległość międzypłaszczyznowa,
 θ - kąt padania (odbicia).

W wyniku oddziaływania wiązki elektronów i promieniowania rentgenowskiego preparat generuje wiele różnych sygnałów, które mogą podlegać analizie. Na rys. 4.11 przedstawiono tylko te sygnały, które wykorzystuje mikroskopia elektronowa oraz rentgenografia strukturalna.



Rys. 4.11. Oddziaływanie wiązki elektronów i promieniowania rentgenowskiego na preparat:

- WE- wiązka elektronów, PR- promieniowanie rentgenowskie,
 1- elektrony przechodzące, 2 - elektrony wtórne (SE),
 3 - elektrony wstecznie rozproszone (BSE), 4 - charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie,
 5 - elektrony termiczne, 6 - elektrony tunelowane, 7- promieniowanie rentgenowskie odbite

Elektrony przechodzące (1) są wykorzystywane w mikroskopii elektronicznej transmisyjnej (TEM), natomiast elektrony wtórne, wstecznie rozproszone oraz charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie (sygnały 2 ÷ 4) w mikroskopii skaningowej (SEM). Z kolei elektrony termiczne (5) oraz tunelowane (6) wykorzystuje odpowiednio: mikroskopia emisyjna i mikroskopia skaningowa tunelowa (STM). W bardziej zaawansowanych badaniach struktury krystalicznej używane jest promieniowanie rentgenowskie (7).

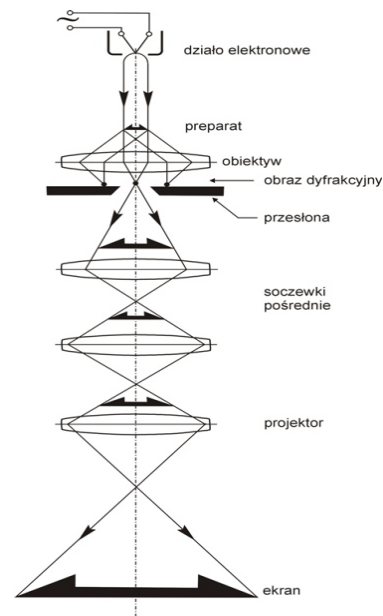
4.3.2. Mikroskopia elektronowa transmisyjna (TEM)

Mikroskop transmisyjny służy do badania struktury wewnętrznej preparatu. Schemat budowy takiego mikroskopu pokazano na rys. 4.12. Istniejące podobieństwa w schemacie działania i sposobie wykorzystania, spowodowały, że przy opisie budowy mikroskopów elektronicznych używa się nomenklatury z zakresu mikroskopii świetlnej. Na przykład mówi się o soczewkach, mimo iż w rzeczywistości są to cewki, w uzwojeniach których płynie prąd stały o regulowanym natężeniu. Odpowiednio ukształtowane pole magnetyczne w osi cewki zakrzywia tor elektronów, działając na nie jak soczewka szklana na światło widzialne. Zmiana prądu powoduje zmianę ogniskowej takiej soczewki elektromagnetycznej. Tak więc, układ optyczny mikroskopu elektronicznego nie wymaga stosowania części ruchomych, co upraszcza jego konstrukcję i zwiększa niezawodność działania.

Teoretycznie, w związku z tym, że długość fali elektronów jest o czynnik 5×10^5 mniejsza od długości fali światła widzialnego, rozdzielczość powinna być wyższa w tym samym stosunku. W rzeczywistości, aberracja chromatyczna i sferyczna soczewek i inne problemy natury konstrukcyjnej, ograniczają zdolność rozdzielczą TEM do 0,5 nm. Maksymalne możliwe do osiągnięcia powiększenie to $1,5 \cdot 10^6 \times$.

Wewnątrz kolumny mikroskopu wymagana jest próżnia rzędu $4 \cdot 10^{-3}$ Pa. Źródłem elektronów zwykle jest żarzony cienki drut wolframowy w kształcie litery V (rys. 4.12).

Wyemitowane przez włókno elektrony termiczne są przyspieszane w polu elektrycznym o napięciu 100 do 300 kV (dla typowych zastosowań TEM).

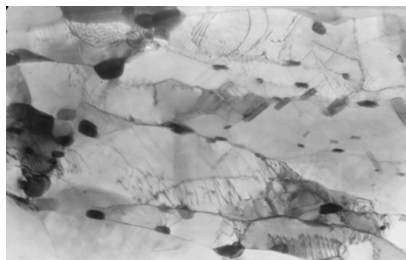


Rys. 4.13. Dyfraktogram z ziarna ferrytu zawierającego wydzielenie węgla $Cr_{23}C_6$. Mikroskop transmisyjny (TEM)

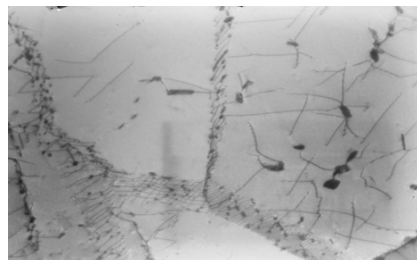
Rys. 4.12. Schemat optyczny mikroskopu elektronicznego transmisyjnego (TEM)

Następnie skupiona przez soczewkę kondensorową wiązka elektronów przenika przez preparat, a jej część ulega dyfrakcji na sieci krystalicznej osnowy, wydzieleniu lub ziarnach innych faz. Za preparatem powstaje składający się z punktów obraz dyfrakcyjny (dyfraktogram), który po usunięciu przesłony obiektywowej i odpowiednim wzbudzeniu soczewek może być wyświetlony na ekranie fluorescencyjnym. Tak więc obraz dyfrakcyjny jest obrazem pierwotnym w mikroskopie transmisyjnym. Na rys. 4.13 przedstawiono dyfraktogram ziarna ferrytu zawierającego cząstkę węgla $Cr_{23}C_6$. Posługując się tablicami odległości międzypłaszczyznowych można poszczególnym refleksom dyfraktogramu przypisać wskaźniki Millera płaszczyzn, od których one pochodzą. Czynność tę nazywa się wskaznikowaniem. Dodatkowa analiza kątów, które tworzą wektory na dyfraktogramie, pozwala ostatecznie na identyfikację danego składnika struktury. Nałożenie się dyfraktogramów wydzielenia i osnowy umożliwi przeprowadzenie bardziej subtelnych badań np. orientacji krystalograficznej wydzielenia względem osnowy. Jeżeli wzbudzi się soczewkę obiektywową tak, aby punkty dyfrakcyjne (refleksy) rozogniskować, to na ekranie uzyska się kilka lub kilkanaście pomniejszonych obrazów struktury wewnętrznej preparatu. Każdy z tych rozogniskowanych refleksów będzie miał inny rozkład kontrastu informujący, które składniki struktury preparatu dały, w wyniku dyfrakcji, wkład w natężenie danego refleksu. Wybierając za pomocą przesłony jeden taki rozogniskowany obraz refleksu i dodatkowo powiększając go na cały ekran, uzyskuje się tak zwane obrazy mikroskopowe (rys. 4.14, 4.15). Obraz mikroskopowy utworzony z refleksu rzędu zerowego (część wiązki pierwotnej, która nie uległa dyfrakcji, $n = 0$), nazywany jest obrazem w jasnym polu. „Jasnym” dlatego, że refleks rzędu zerowego posiada największe natężenie. Obrazy

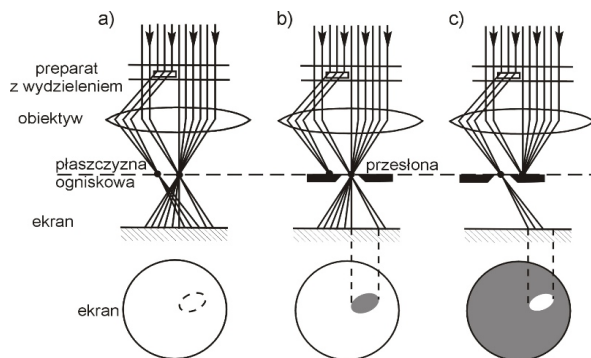
mikroskopowe powstałe z refleksów wyższych rzędów ($n > 0$), nazywane są obrazami w ciemnym polu (rys. 4.16). Ta technika obserwacyjna wykorzystywana jest m.in. do identyfikacji wydzielen. Wydzielenie będzie jaśniejsze od osnowy, jeżeli obraz w ciemnym polu został utworzony przez powiększenie refleksu należącego do obrazu dyfrakcyjnego tego wydzielenia. Obrazy mikroskopowe, skojarzone z obrazami dyfrakcyjnymi, umożliwiają również badania struktury granic ziarn, dyslokacji, błędów ułożenia, pól naprężeń własnych od submikroskopowych wydzielen koherentnych itd.



Rys.4.14. Struktura stali po ulepszeniu cieplnym: cementyt na granicach listew ferrytu, dyslokacje. Cienka folia, pow. 20000x



Rys.4.15. Struktura stali wyżarzanej: niskokątowe granice ziarn, dyslokacje zakotwiczone na wydzieleniach. Cienka folia, pow. 30000x



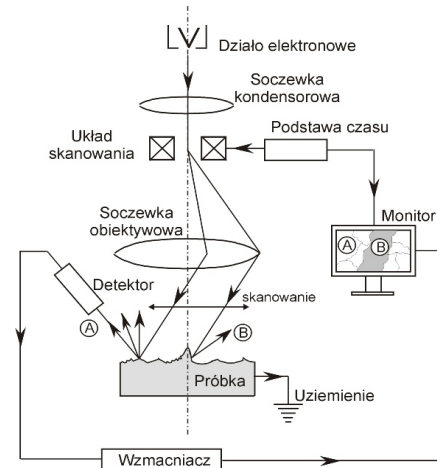
Rys.4.16. Schemat powstawania kontrastu dyfrakcyjnego obrazów mikroskopowych:
a - brak kontrastu (przesłona wyjęta),
b - jasne pole,
c - ciemne pole

Preparatyka

Elektrony, ze względu na swój ładunek elektrostatyczny silnie oddziałują z materią. Dlatego preparaty do badań TEM muszą mieć grubość mniejszą niż 80 – 100 nm, aby było możliwe ich prześwietlenie. Wymagana jest w związku z tym szczególna staranność na wczesnych etapach przygotowania preparatu. Blaszkę wyciętą z masywnej próbki szlifuje się na papierach ściernych o coraz drobniejszym ziarnie, do grubości 0,06 – 0,10 mm. Następnie blaszka jest wstępnie ścieniana elektrolitycznie. Można przy tym stosować elektrolity używane do polerowania zwykłych zglądów metalograficznych. Na tym etapie usuwana jest również strefa Beilby'ego. Końcowe ścienianie wykonuje się w wolno działających elektrolitach (przy małych gęstościach prądu). Ostatecznie, odcięty skalpelem mały fragment, zwany cienką folią, umieszcza się w komorze roboczej mikroskopu z pomocą miedzianej siateczki nośnej.

4.3.3. Mikroskopia elektronowa skaningowa (SEM)

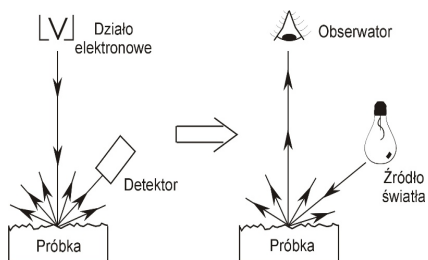
SEM wykorzystywana jest przede wszystkim w badaniach powierzchni preparatów. Na rys. 4.17 przedstawiono schemat działania mikroskopu skaningowego. Emitowana przez działło elektronowe wiązka elektronów przyspieszona jest w polu elektrycznym o napięciu 0,5 do 30 kV, a następnie skupiana przez soczewkę kondensorową. Układ skanujący wymusza periodyczny ruch wiązki, która kresli na powierzchni preparatu równoległe, poziome linie tworzące prostokąt (lub kwadrat). W rzeczywistości każda z linii składa się z dużej ilości punktów (484 i więcej), w których wiązka zatrzymuje się na krótki czas (0,2 do 240 ms). Taki układ punktów nazywa się rastrem, a samą czynność jego tworzenia – skanowaniem. Przy szybkim przeglądaniu i wyborze miejsc do dalszych badań, stosowana jest telewizyjna szybkość skanowania, umożliwiającą oglądanie powierzchni w czasie rzeczywistym.



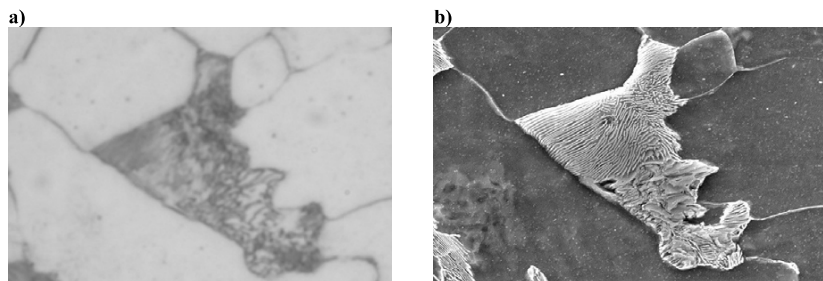
Rys. 4.17. Zasada działania mikroskopu elektronowego skaningowego (SEM)

Mechanizm powstawania kontrastu wynika z faktu, iż zwykle obserwacjom poddaje się preparaty o rozwiniętej topografii (przełomy, wytrawione zglądy i inne). Z miejsc preparatu o nachyleniu korzystnym względem detektora uzyskuje się silny sygnał elektronów wtórnych (SE) lub wstecznie rozproszonych (BSE). Sygnał ten (A – rys. 4.17) steruje jasnością odpowiedniej grupy pikseli na ekranie monitora. Oczywiście, miejsca o nachyleniu niekorzystnym wyemitują w stronę detektora sygnał o małym natężeniu (B), co oznacza ciemniejsze miejsca na ekranie monitora. Układ podstawy czasu synchronizuje skanowanie próbki i ekranu monitora. Próbka musi być uziemiona, aby możliwe było odprowadzenie gromadzącego się na niej ładunku ujemnego. Uzyskany obraz doskonale imituje ludzki światłocieniowy sposób widzenia (rys. 4.1, 4.22). Na rys. 4.18 przedstawiono interpretację tego efektu: źródło „światła” znajduje się w miejscu detektora, a obserwator – tam gdzie działło elektronowe. Duża zdolność rozdzielcza SEM wynika przede wszystkim z małej długości fal elektronów ($\lambda \sim 7 \times 10^{-2}$ nm) i może osiągać 3 do 5 nm. Dla porównania możliwości mikroskopii elektronowej, na rys. 4.19 przedstawiono strukturę ziarna perlitu obserwowaną przy użyciu mikroskopu optycznego (a) oraz skaningowego (b).

Podstawową techniką SEM jest obserwacja z użyciem sygnału elektronów wtórnych (SE). Są to elektrony walencyjne wybite z pasma przewodnictwa atomów próbki. W związku z tym, że elektrony wtórne pochodzą z cienkiej warstwy powierzchniowej preparatu, dają obrazy o wysokiej rozdzielczości i wiernie odwzorowują topografię próbki.

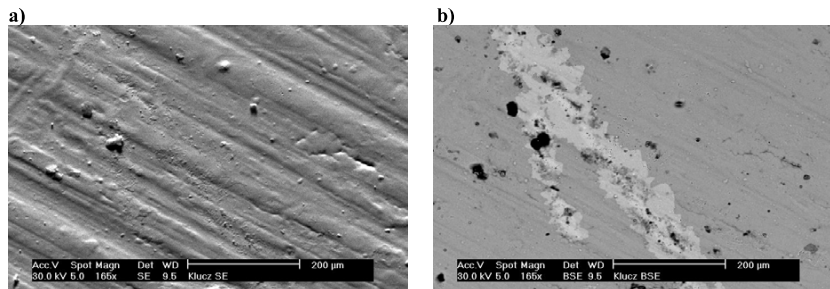


Rys. 4.18. Interpretacja obrazów z mikroskopu skaningowego (SEM)



Rys.4.19. Ziarno perlitu odwzorowane za pomocą mikroskopu: a) optycznego, b) skaningowego

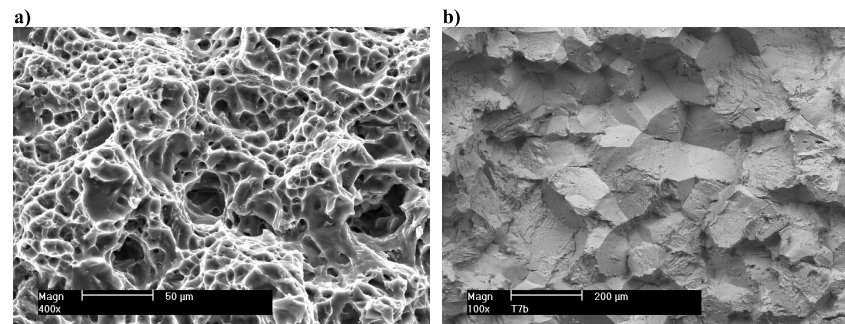
Elektrony *wstecznie rozproszone* (BSE), są to elektrony wiązki, które doznawszy wielu niesprężystych zderzeń, opuszczają powierzchnie preparatu i są rejestrowane przez detektor. W związku z tym, że pochodzą z warstwy podpowierzchniowej preparatu, obrazy utworzone z ich użyciem słabiej odzwierciedlają topografię próbki i mają niższą rozdzielczość. Długość drogi, jaką pokona elektron (a więc i natężenie sygnału elektronów BSE), aż zostanie zarejestrowany przez detektor, zależy od liczby atomowej pierwiastków występujących w preparacie. Wynikający z tego kontrast może być użyty do zobrazowania rozkładu pierwiastków w próbce. Na rys. 4.20a przedstawiono obraz powierzchni blachy pokrytej kadmem, zarejestrowany przy użyciu elektronów wtórnych. Widoczna jest przede wszystkim topografia próbki. Obraz w elektronach wstecznie rozproszonych tej samej próbki, pokazuje przede wszystkim nieciągłość warstwy kadmu (jaśniejsza plama), natomiast topografia jest słabiej zaznaczona (rys. 4.20b).



Rys.4.20. Obraz powierzchni blachy kadmowanej z wykorzystaniem sygnału: a) elektronów wtórnych (SE), b) elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)

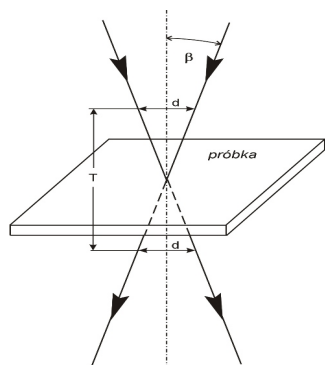
Oprócz możliwości obrazowania z użyciem różnych sygnałów, SEM posiadają również inną zaletę, a mianowicie dużą głębię ostrości. Umożliwia to obserwację preparatów silnie sfakturowanych, np. przełomów. Pojęcie głębi ostrości T - rys. 4.21 (zostało zdefiniowane w rozdz. 4.2.2). Ze wzoru tego wynika odwrotna proporcjonalność T do apertury ($A = \sin \beta$, dla $n = 1$). Ze względu na to, że $\beta = 0,6^\circ$ dla SEM, natomiast dla mikroskopów świetlnych $\beta \leq 70^\circ$, głębia ostrości dla SEM jest duża i może osiągać 1 mm. Poza tym, zastosowanie techniki *dynamicznego ogniskowania* (ciągłe przesuwanie punktu ogniskowania wiązki, w zależności od lokalnej topografii powierzchni) pozwala zwiększyć T do 2 mm.

Ważnym zastosowaniem SEM są badania fraktograficzne przełomów. Na rys. 4.22 przedstawiono obrazy przełomów próbek udarowościowych. Charakterystyczny wygląd przełomu ciągliwego (jamki o kształcie paraboloidalnym – rys. 4.22a) spowodowany został wzrostem mikropustek w obszarach o największym napięciu rozciągającym. Znaczący udział w powstawaniu takich jamek mają również wydzielenia, działając jak koncentratory naprężeń. Przełom kruchy (rys. 4.22b) nie wykazuje objawów odkształcenia plastycznego. Powierzchnia rozdziału przełomu przebiega po granicach ziarn (międzykrystalicznie) lub poprzez ziarno (transkrystalicznie). Na rys. 4.23 przedstawiono sposób określenia kierunku i sposobu działania naprężenia, przez obserwację połówek danego przełomu.

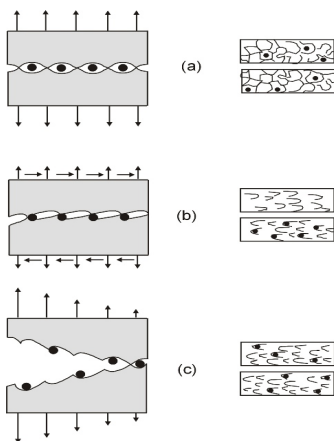


Rys. 4.22. Przełomy próbek udarowościowych: a) ciągliwy, b) kruchy. Mikroskop skaningowy (SEM)

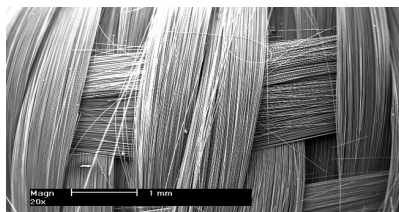
Powyższe rozważania prowadzono przy założeniu, że obserwacjom poddawano próbki przewodzące prąd elektryczny. Próbki będące izolatorami (ceramika, preparaty organiczne i inne) należy wcześniej napylić któryś z dobrze przewodzących metali (złoto, platyna, pallad), aby umożliwić swobodne odprowadzenie ładunków ujemnych gromadzących się na powierzchni w wyniku ciągłego skanowania. Aby napyłona warstwa nie zatarła szczegółów badanej powierzchni, jej grubość nie powinna być większa niż 50 nm. Napyłanie, aczkolwiek powszechnie stosowane, wymaga jednak dodatkowego oprzyrządowania (napyłarka próżniowa) oraz utrudnia przeprowadzenie analizy składu chemicznego (EDS). Niektóre mikroskopy posiadają oprzyrządowanie umożliwiające obserwację preparatów nieprzewodzących bez konieczności napyłania. Wytworzony nad powierzchnią próbki obłoczek zjonizowanej pary wodnej (o ciśnieniu 0,1 do 10 hPa) neutralizuje zgromadzony na powierzchni ładunek. Fotografię wykonaną tą techniką przedstawiono na rys. 4.24.



Rys.4.21. Definicja głębokości ostrości



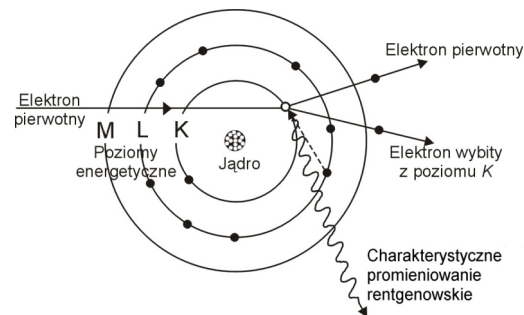
Rys. 4.23. Wpływ rodzaju obciążenia na wygląd górnej i dolnej powierzchni przełomu



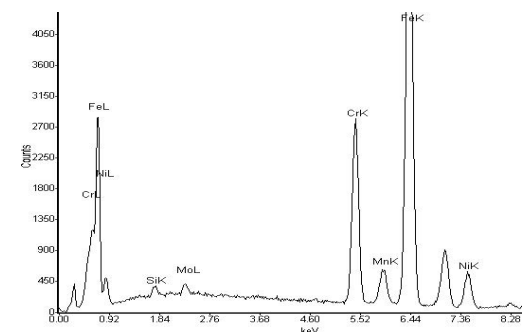
Rys. 4.24. Mata z włókna szklanego. Mikroskop skaningowy (SEM)

Współczesne rozwiązania SEM umożliwiają przeprowadzenie badań składu chemicznego w mikroobszarach (EDS). Bombardowanie powierzchni preparatu wiązką elektronów, powoduje emisję *charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego*, które powstaje, gdy elektron pierwotny wybija elektron z poziomu K i wprowadza atom w stan wzbudzenia (rys. 4.25). Atom wraca do stanu normalnego, w wyniku przeskoku elektronu z wyższego poziomu energetycznego (L) i jednoczesną emisję fotonu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Na rys. 4.26 pokazano zależność natężenia tego sygnału od jego energii. Za pomocą odpowiedniego oprogramowania, dokonuje się identyfikacji poszczególnych pików na wykresie. Miarą zawartości danego pierwiastka jest pole pod obwiednią odpowiadającego mu pikowi. Jakość analizy EDS można znacząco zwiększyć poprzez porównanie uzyskanego widma z widmem czystych pierwiastków występujących we wzorcach. Jest to tzw. *metoda czystych wzorców*.

Analiza EDS może być: *punktowa*, *liniowa* lub *polowa*. Analiza punktowa umożliwia identyfikację wydzielań lub wtrąceń. Analiza liniowa wykorzystywana jest przede wszystkim w badaniach warstw dyfuzyjnych. Analiza polowa pozwala na uzyskanie uśrednionego składu chemicznego poprzez skanowanie próbki przy małym powiększeniu. Poprawne wyniki uzyskuje się jednak tylko dla stopów jednofazowych. Dla stopów wielofazowych konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych procedur korekcyjnych z wykorzystaniem wzorców o składzie jak najbardziej zbliżonym do składu chemicznego badanych próbek.



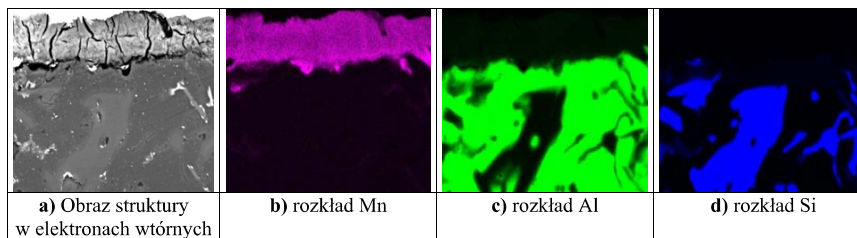
Rys. 4.25. Mechanizm emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego



Rys.4.26. Spektrum energii (metoda EDS) dla stali nierdzewnej austenitycznej; występują piki: Fe, Cr, Ni, Mo, Mn i Si

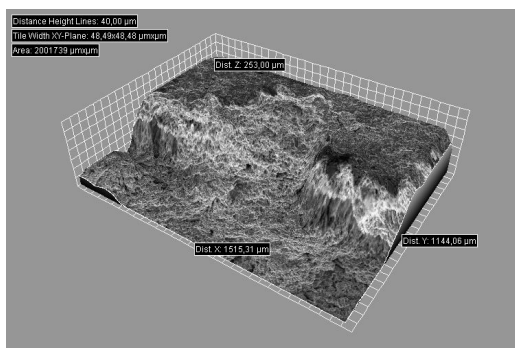
Rozdzielczość metody EDS zależy od wielkości strefy wzbudzenia (obszaru, o kształcie gruszki, z wnętrza którego rejestrowane jest promieniowanie charakterystyczne). Jeżeli wymiar tej strefy (zwykle 2 do 5 μm) jest większy od średnicy wydzielań lub wtrąceń, wówczas na sygnał pochodzący od wydzielenia nałoży się sygnał od osnowy. Utrudnia to analizę składników struktury o małych rozmiarach.

Mapowanie rentgenowskie jest to wariant analizy polowej. Polega na powolnym skanowaniu powierzchni próbki i jednoczesnym rejestrowaniu promieniowania charakterystycznego wybranych pierwiastków (rys. 4.27). Jasne pola na mapach rozkładu oznaczają miejsca o podwyższonej zawartości danego pierwiastka.



Rys. 4.27. Mapy rentgenowskie rozkładu pierwiastków na przekroju warstwy powierzchniowej stopu Al – Si (silumin) po elektrolitycznym nakładaniu powłoki manganu (manganowaniu)

Dodatkowe oprzyrządowanie mikroskopu skaningowego umożliwia obserwację próbek w podwyższonych (lub obniżonych) temperaturach, a także próbek poddawanych obciążeniu (rozciąganiu lub zginaniu) wewnątrz komory preparatu mikroskopu. Przystawka do analizy obrazów dyfrakcyjnych elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) umożliwia identyfikację krystalograficzną faz oraz określanie stopnia anizotropii materiałów odkształconych plastycznie. Para zdjęć stereoskopowych, wykonanych po nachyleniu próbki o kąt 3° do 5° , zawiera informację o odległościach poszczególnych punktów preparatu od powierzchni przyjętej za bazową (w kierunku osi Z). Umożliwia to wykonywanie tzw. zdjęć perspektywicznych rys. 4.28. Możliwe jest wprowadzenie dodatkowych efektów, takich jak: animacja w przestrzeni, wybór rodzaju perspektywy (zbieżna lub równoległa), oświetlenie punktowe lub równoległe, sztuczne barwy.



Rys.4.28. Zdjęcie perspektywiczne przełomu. Mikroskop skaningowy (SEM)

4.3.4. Mikroskopia emisyjna

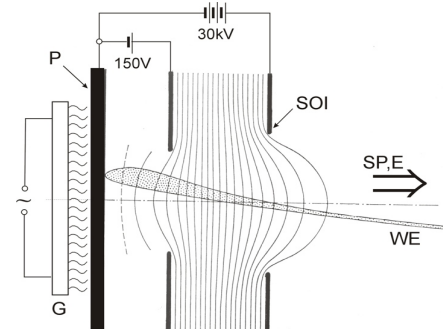
W mikroskopach emisyjnych do tworzenia obrazu wykorzystuje się elektrony emitowane bezpośrednio przez powierzchnię preparatu. Praktyczne znaczenie mają następujące metody wywoływania emisji elektronów:

- ogrzewanie preparatu - termoemisja (sygnał 5, rys. 4.11),
- bombardowanie jonami - emisja wtórna oraz
- napromieniowanie fotonami - fotemisja.

Zasadę działania mikroskopu emisyjnego przedstawiono na rys. 4.29. Najważniejszym jego elementem jest soczewka obiektywowa immersyjna (SOI), mająca postać dwóch płyt z otworami, pomiędzy którymi wytworzono napięcie 30 kV. Tory emitowanych z pewnego punktu powierzchni preparatu elektronów są ogniskowane przez odpowiednio ukształtowane pole elektrostatyczne soczewki w jedną zbieżną wiązkę (WE). Soczewka projekcyjna (SP) oraz ekran (E – nie pokazano na rys. 4.29), służą do wizualizacji uzyskanego sygnału. Zdolność emisyjna różnych stref powierzchni preparatu (zależna od orientacji krystalograficznej poszczególnych ziarn) powoduje zróżnicowanie jasności ich obrazu na ekranie. Aby wywołać emisję elektronów, preparat należy podgrzać (w mikroskopach wykorzystujących zjawisko termoemisji) do temperatury $800 \div 1300^\circ\text{C}$ przy pomocy grzałki (G). Umożliwia to analizę *in statu nascendi* przemian fazowych zachodzących w podwyższonych temperaturach.

Pole elektrostatyczne soczewki styka się z powierzchnią preparatu (stąd określenie „immersyjna”). Każda nierówność powierzchni ma wpływ na przebieg linii sił tego pola, a więc i na obraz końcowy. Obraz powierzchni będzie zawierał więc informacje nie tylko o

emisyjności poszczególnych fragmentów powierzchni preparatu, ale również o topografii, co przypomina obrazy uzyskiwane z pomocą SEM.

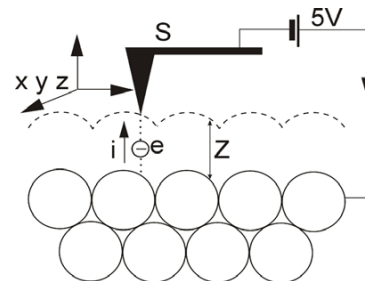


Rys. 4.29. Zasada działania mikroskopu emisyjnego; SOI - soczewka obiektywowa immersyjna, P - preparat, G - grzejnik, SP - soczewka projekcyjna, E - ekran, WE - wiązka elektronów

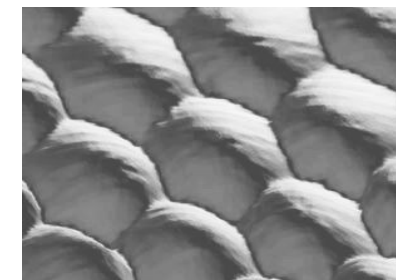
4.3.5. Mikroskopia skaningowa tunelowa (STM)

W STM wykorzystuje się zjawisko tunelowania – przewidzianego teoretycznie na gruncie mechaniki kwantowej. Zjawisko to polega na statystycznie określonej możliwości pokonania przez elektron wysokiej bariery potencjału (w tym przypadku jest to przestrzeń pomiędzy analizowaną powierzchnią a końcówką sondy – sygnał 6, rys.4.11).

Zasadę działania STM przedstawiono na rys. 4.30. Sonda (S) z ostrym wierzchołkiem (w skali atomowej), przesuwana jest przez piezoelektryczne mechanizmy (gwarantujące dużą precyzję) wzdłuż trzech osi przestrzennego układu współrzędnych (x, y, z). Wymagane jest dodatkowo doskonale zabezpieczenie od wibracji. Podczas ruchu skanującego w płaszczyźnie (x, y), sonda przesuwana jest jednocześnie w kierunku osi Z w ten sposób, aby spełniony był warunek stałości prądu tunelowania (i). Oznacza to, że zachowana jest stała odległość ($z = 5 \div 10$ nm) sondy i rdzeni atomowych, będących źródłem prądu (elektronów) tunelowania. Przepływ prądu wywołowany jest poprzez przyłożenie napięcia ($0,01 \div 5\text{V}$) pomiędzy sondą a badaną powierzchnią. Dokładność pomiaru prądu musi być większa niż 1nA. Obserwacje z użyciem techniki STM możliwe są tylko dla próbek, które są przewodnikami elektryczności. Dzięki odpowiedniemu oprogramowaniu wyniki skanowania można przedstawić w postaci obrazów perspektywicznych (rys.4.31).



Rys. 4.30. Zasada działania mikroskopu skaningowego tunelowego (STM)



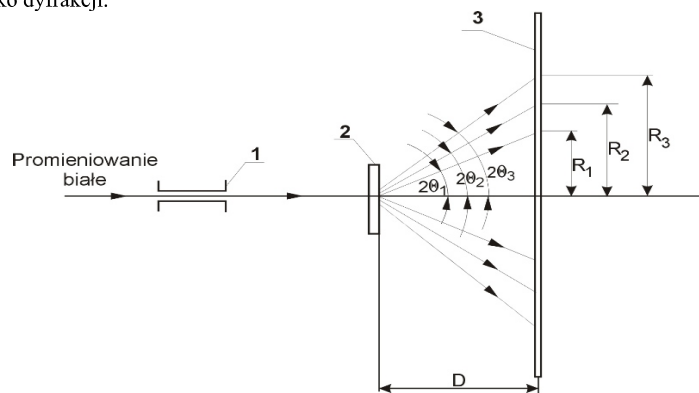
Rys. 4.31. Powierzchnia platyny. Mikroskop skaningowy tunelowy (STM)

4.3.6. Badania rentgenostrukturalne

Promieniowanie rentgenowskie stanowi wycinek widma fal elektromagnetycznych obejmujący zakres 10^{-12} do 10^{-9} m. Dla celów krystalograficznych stosuje się fale o długości 0,02 do 0,25 nm. Źródłem promieniowania rentgenowskiego są lampy rentgenowskie. Elektrony termiczne o dużej energii zderzając się z atomami materiału anody (Cu, Cr, Fe, Co, Ni) powodują wzbudzenie elektronów, które wracając do stanu podstawowego emitują promieniowanie charakterystyczne (rozd. 4.3.3). Większa część elektronów termicznych posiada energie wyższe lub niższe od wymaganej, aby spowodować stan wzbudzenia. Wyhamowanie tych elektronów powoduje pojawienie się tzw. widma ciągłego (białego), czyli promieniowania rentgenowskiego o ciągłym rozkładzie długości fali. W badaniach rentgenostrukturalnych wykorzystuje się obydwa wspomniane rodzaje promieniowania.

Metoda Lauego

Aby spełnione było prawo Bragga (rozd. 4.3.1) konieczna jest zmiana długości fali (λ) lub kąta (θ). Metoda Lauego polega na ustaleniu kąta θ . Analizowany preparat (monokryształ) naświetlany jest promieniowaniem rentgenowskim o ciągłym rozkładzie długości fali (rys. 4.32). Powstaje punktowy obraz dyfrakcyjny, ponieważ system płaszczyzn o danej odległości międzypłaszczyznowej „wybiera” konkretną długość fali z widma ciągłego, aby wystąpiło zjawisko dyfrakcji.



Rys. 4.32. Bieg promieni rentgenowskich w metodzie Lauego:

1 - kolimator, 2 - monokryształ, 3 - ekran

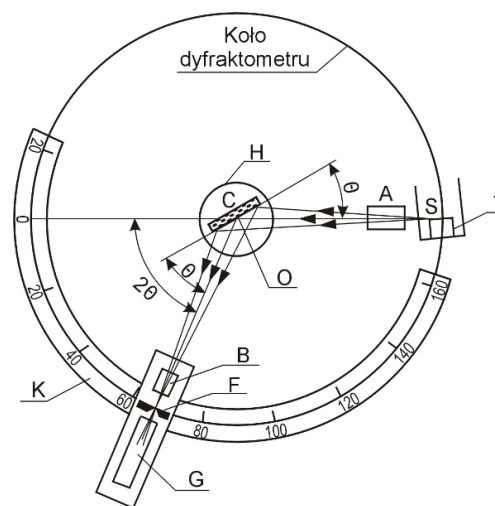
Metoda Debye'a – Scherrera – Hulla (DSH)

Metoda Lauego wymaga preparatu będącego monokryształem, którego wytworzenie nastręcza niekiedy trudności nie do przewyżyczenia. W metodzie DSH ten problem nie występuje, gdyż preparat ma postać polikrystaliczną (proszek badanej substancji przyklejony do pręcika o małej średnicy wykonanego z substancji amorficznej). Gwarantuje to, że odpowiednio duża ilość monokryształków będzie zorientowana zgodnie z warunkiem Bragga. Preparat naświetlany jest skolimowaną wiązką promieniowania monochromatycznego (λ – stałe, θ – zmienne). Ich statystyczny przestrzenny rozkład powoduje, że obraz dyfrakcyjny ma postać koncentrycznych pierścieni o zróżnicowanym natężeniu (rys. 4.33).



Rys. 4.33. Dyfraktogram wykonany metodą Debye'a – Scherrera – Hulla

Dyfraktogramy DSH rejestrowane są metodą dyfraktometryczną (rys. 4.34). Licznik Geigera – Müllera (lub scyntylacyjny), przemieszczając się po obwodzie koła dyfraktometru rejestruje kąt θ oraz natężenie wiązek odbitych.



Rys. 4.34. Bieg promieni w dyfraktometrze:

- A, B, F - szczeliny,
- C - preparat,
- T - anoda,
- S - ognisko lampy,
- H - stolik goniometru,
- O - oś dyfraktometru,
- G - liczniki,
- K - skala koła goniometru

Każda substancja krystaliczna daje charakterystyczny obraz dyfrakcyjny, co umożliwia analizę jakościową oraz ilościową preparatów wielofazowych. Analiza dyfrakcyjna wykrywa w danym preparacie konkretną fazę, a nie sumaryczną zawartość pierwiastków wchodzących w jego skład. Poza tym, można rozróżnić odmiany strukturalne tego samego związku lub pierwiastka chemicznego. Możliwa jest również analiza ilościowa materiałów wieloskładnikowych i wielofazowych. Stwierdzono bowiem, że natężenie linii dyfrakcyjnej danej substancji na dyfraktogramie SDH (debajogramie) zależy liniowo od jej zawartości w preparacie.

Naprężenia wewnętrzne powodują nieznaczne przesunięcia odległości pomiędzy atomami, a więc w konsekwencji, zmianę odległości międzypłaszczyznowych. Na debajogramie efekt ten zostanie ujawniony jako poszerzenie linii dyfrakcyjnych. Wielkość tego poszerzenia może służyć za miarę naprężeń wewnętrznych (strukturalnych) badanej substancji.

Literatura:

1. Bojarski Z.: Mikroanalizator rentgenowski. Metoda analizy chemicznej w mikroobszarach. Wyd. „Śląsk”. Katowice 1971.
2. Kozubowski J.: Metody transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wyd. „Śląsk”. Katowice 1975.
3. Sokołowski J., Pluta B., Nosiła M.: Elektronowy mikroskop skaningowy. Wyd. Politechniki Śląskiej. Gliwice 1979.
4. Wilkes P.: Fizyka ciała stałego dla metaloznawców. PWN Warszawa 1979.
5. Żelechower M.: Wprowadzenie do mikroanalizy rentgenowskiej. Wyd. Politechniki Śląskiej. Gliwice 2007.
6. Pr. Zb. Pod red. F. Stauba. Atlas mikrostruktur stali. Mikroskop elektronowy. Wyd. „Śląsk”. Katowice 1970.

5. BUDOWA STOPÓW METALI

Wśród pierwiastków zaliczanych do metali ważniejsze zastosowanie techniczne posiada około 40, ale jako czyste metale stosowane są one w ograniczonym zakresie, głównie dla dobrej przewodności elektrycznej lub cieplnej, odporności korozyjnej bądź przenikalności magnetycznej. Powszechnie zastosowanie mają natomiast metale jako podstawa stopów, które w porównaniu do czystych metali mają znacznie wyższą wytrzymałość.

Stop jest to substancja metaliczna, której podstawowym składnikiem są atomy metalu, a pozostałymi składnikami stopu mogą być atomy metali lub niemetalu. Stopy mogą być dwuskładnikowe lub wieloskładnikowe.

Najbardziej rozpowszechnione są stopy żelaza, a następnie stopy miedzi i stopy aluminium. Stopy wytwarzane są głównie przez topienie metalu podstawowego z pozostałymi składnikami, w wyniku czego powstaje ciekły (rozpuszczalnikiem jest metal podstawowy), który podczas chłodzenia krystalizuje. W czasie krzepnięcia z ciekłego roztworu wydzielają się kryształy stałych faz stopu.

Faza jest to jednorodna część stopu oddzielona od pozostałych jego części powierzchnią rozdziału – granicą międzyfazową. Poszczególne fazy stopów mają różne własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne. W obrębie fazy własności te zmieniają się nieznacznie, natomiast po przekroczeniu granicy międzyfazowej zmiana własności jest skokowa.

W stopach mogą występować następujące fazy stałe:

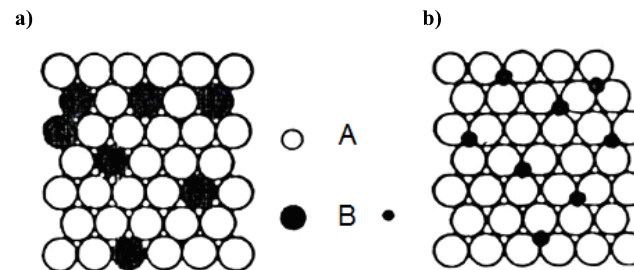
- roztwory stałe,
- fazy międzymetaliczne,
- proste składniki.

5.1. Roztwory stałe

Jeśli metal w stanie stałym rozpuszcza w sobie pierwiastek metaliczny lub niemetaliczny, to taki roztwór nazywa się **roztworem stałym podstawowym**, jeżeli zaś pierwiastek metaliczny lub niemetaliczny rozpuszcza się w fazie międzymetalicznej, to powstaje **roztwór stały wtórny**.

Roztwór stały podstawowy posiada zawsze strukturę sieciową metalu, który jest rozpuszczalnikiem, a atomy pierwiastka rozpuszczonego rozmieszczone są w sieci rozpuszczalnika w sposób przypadkowy, nieuporządkowany. Atomy pierwiastka rozpuszczonego mogą w sieci przestrzennej metalu - rozpuszczalnika zajmować położenia:

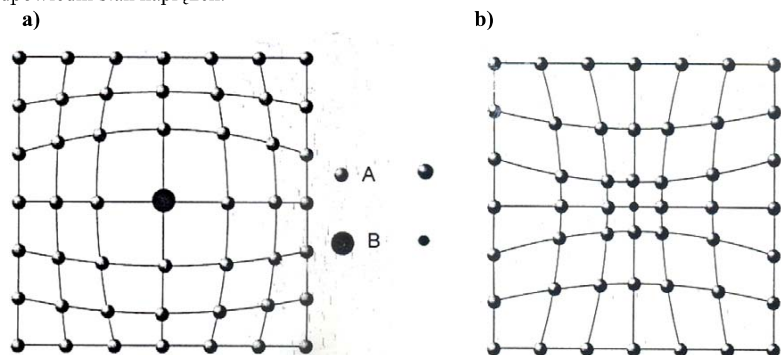
- w węzłach sieci rozpuszczalnika, tworząc roztwory stałe różnowęzłowe, rys. 5.1a
- w przestrzeniach międzywęzłowych, tworząc roztwory stałe międzywęzłowe, rys. 5.1b.



Rys. 5.1. Schemat ułożenia atomów w roztworze stałym; a) różnowęzłowym, b) międzywęzłowym, A – atomy metalu rozpuszczalnika, B – atomy pierwiastka rozpuszczonego

Roztwory stałe różnowęzłowe powstają przez zastąpienie dowolnych atomów w węzłach sieci rozpuszczalnika przez atomy pierwiastka rozpuszczonego. Ilość zastąpionych atomów zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości składnika rozpuszczonego w stopie, a rozkład obu rodzajów atomów w sieci jest przypadkowy.

Obecność rozpuszczonych atomów w sieci rozpuszczalnika wywołuje zniekształcenie sieci w najbliższym otoczeniu tych atomów, z powodu ich odmiennego promienia atomu i struktury elektronowej. Jeśli średnica atomów składnika rozpuszczonego jest większa od średnicy atomów rozpuszczalnika, to wskutek zwiększenia odległości międzyatomowych – czyli zwiększenia stałych sieciowych wystąpi zjawisko **ekspansji**. Jeśli zaś średnica atomów składnika rozpuszczonego jest mniejsza od średnicy atomów rozpuszczalnika, to występuje zmniejszenie stałej sieciowej – **kontrakcja**, rys. 5.2. Zniekształceniu sieci towarzyszy odpowiedni stan naprężeń.



Rys. 5.2. Schemat odkształcenia sieci w roztworze stałym różnowęzłowym wywołany przez atom pierwiastka rozpuszczonego B w sieci przestrzennej A; a) o znacznie większym promieniu atomowym B niż atom rozpuszczalnika (ekspansja), b) o znacznie mniejszym promieniu atomu rozpuszczonego B (kontrakcja)

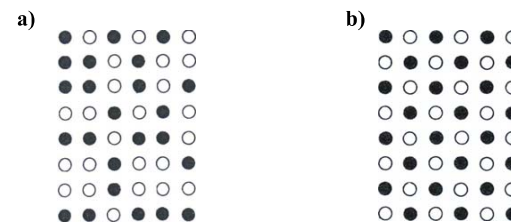
Wielkość kontrakcji lub ekspansji wpływa na rozpuszczalność składników. Jeśli roztwory różnowęzłowe tworzą ze sobą pierwiastki o zbliżonych promieniach atomowych i podobnej charakterystyce elektrochemicznej, jak np. metale: Mg z Al, Cu z Zn, Cu z Au, to naprężenia i zniekształcenia sieci są stosunkowo niewielkie i sprzyjają powstawaniu roztworów stałych w szerokim zakresie stężeń. Mogą też występować roztwory stałe przy wszystkich stężeniach składników stopu, co określa się jako rozpuszczalność nieograniczoną, jak np. Cu z Au. Roztwory występujące w pełnym zakresie stężeń nazywa się **roztworami stałymi ciągłymi** (są to tylko roztwory różnowęzłowe). Częściej jednak występuje zmniejszanie się wzajemnej rozpuszczalności składników wraz ze wzrostem zniekształcenia sieci i tworzenie **roztworów stałych granicznych**. Silne zniekształcenie sieci rozpuszczalnika prowadzi do niewielkiego zakresu rozpuszczalności.

Ogólne reguły dotyczące tworzenia roztworów stałych zostały sformułowane przez Hume-Rothery'ego:

- Reguła wielkości atomów; całkowita wzajemna rozpuszczalność w stanie stałym może wystąpić w przypadku, gdy stosunek promieni atomowych jest mniejszy od 1,08. Zwiększanie się różnicy promieni atomów powoduje zmniejszanie zakresu rozpuszczalności. Gdy stosunek obu promieni jest większy od 15%, powstałe roztwory graniczne mają małą zawartość pierwiastka rozpuszczonego, zwykle poniżej 1%.

- Reguła typów sieci; roztwory ciągłe występują tylko wtedy, gdy oba składniki mają ten sam typ struktury krystalicznej. Gdy oba składniki mają różne typy sieci, mogą tworzyć roztwory graniczne.
- Reguła elektrowartościowości ujemnej; roztwory stałe powstają wtedy, gdy różnica elektrowartościowości składników jest niewielka; im bardziej elektrododatni jest jeden ze składników i im bardziej drugi elektroujemny, tym większa jest tendencja do tworzenia faz międzymetalicznych.
- Reguła względnych wartościowości (dotycząca tylko miedziowców); rozpuszczalność metali o wyższej wartościowości w metalach jednowartościowych jest większa niż metali jednowartościowych w metalach o wyższej wartościowości.

W niektórych roztworach stałych różnowęzłowych występuje zjawisko samorzutnej przemiany uporządkowania położenia atomów, które z przypadkowo zajmowanych miejsc w węzłach sieci rozpuszczalnika przesuwają się w takie położenia węzłowe, które zapewniają im regularny rozkład, powtarzalny w całym roztworze. Roztwór stały o uporządkowanym rozkładzie atomów nazywa się **nadstrukturą**, rys. 5.3.



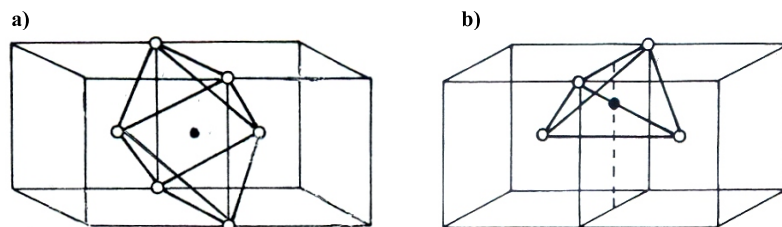
Rys. 5.3. Schemat układu atomów na płaszczyźnie w roztworze stałym różnowęzłowym, rozmieszczenie: a) nieuporządkowane, b) uporządkowane - nadstruktura

Przemiana uporządkowania, nazywana porządek↔nieporządek, przebiega przy powolnym chłodzeniu albo powolnym nagrzewaniu w stałej charakterystycznej temperaturze. Jest ona odwracalna, atomy z położenia uporządkowanego mogą przejść do położenia przypadkowych, nieuporządkowanych. Powstawanie nadstruktur jest charakterystyczne dla pewnych układów równowagi i stosunków ilościowych składników, np. w układzie równowagi Cu-Au nadstruktury występują przy proporcji składników 1:1 i 3:1. Nadstruktury powstają także w wtórnych roztworach stałych.

Roztwory stałe międzywęzłowe powstają, gdy atomy pierwiastka rozpuszczonego zajmują w sposób przypadkowy wolne przestrzenie międzywęzłowe w sieci przestrzennej metalu rozpuszczalnika.

W typowych sieciach metali A1, A2 i A3 przestrzenie międzywęzłowe (luki okta- i tetraedyczne) są niewielkie i mogą zająć je atomy pierwiastków o znacznie mniejszych średnicach niż atomy metalu rozpuszczalnika. Atom, który zajmuje położenie międzywęzłowe, wywołuje znaczne naprężenia w sieci i dlatego roztwory te mają ograniczoną rozpuszczalność.

Duże znaczenie techniczne mają roztwory międzywęzłowe żelaza z pierwiastkami o bardzo małych promieniach atomowych, mniejszych od 0,1 nm: wodorem, borem, węglem i azotem. Rozmieszczenie atomów w roztworze międzywęzłowym węgla w żelazie α o sieci regularnej przestrzennie centrowanej (RPC), nazwanego ferrytem, pokazano na przykładzie dwóch przylegających do siebie komórek sieciowych, rys. 5.4.



Rys. 5.4. Schemat sieci przestrzennie centrowanej (RPC) roztworu stałego międzywęzłowego węgla w Fe_{α} - ferrytu; a) w luce oktaedrycznej (środek ośmiościanu), b) tetraedrycznej (środek czworoscianu) O – położenia atomów żelaza w narożach i środku sześcianu, • – położenie atomu węgla

5.2. Fazy międzymetaliczne

Faza międzymetaliczna jest połączeniem metali lub metalu z niemetalem, o właściwościach metalicznych, które posiada odrębną strukturę krystaliczną, różną od struktury każdego ze składników tworzących fazę i w której atomy każdego ze składników zajmują określone położenia w sieci. Fazy międzymetaliczne występują zazwyczaj przy określonym stężeniu składników stopu i można im przypisać określone wzory stechiometryczne, jednakże stosunki ilościowe atomów w tych wzorach nie odpowiadają wartościowościom chemicznym pierwiastków, jak np. w Fe_3C - fazie międzymetalicznej, nazwanej cementytem, występującej powszechnie w stopach żelaza.

Fazy międzymetaliczne mogą występować w szerszym zakresie stężeń, co oznacza, że w danej fazie jest nadmiar jednego lub drugiego składnika, takie przypadki nazywa się **wtórnymi roztworami stałymi**, wśród których wyróżnia się roztwory: **różnowęzłowe, międzywęzłowe i pustowęzłowe**. Budowa roztworów różnowęzłowych i międzywęzłowych opiera się na tych samych zasadach, jak roztworów podstawowych, ale rozpuszczalnikiem w tym wypadku nie jest czysty metal, ale faza międzymetaliczna. W roztworach pustowęzłowych natomiast występuje nadmiar jednego ze składników, a w węzłach sieci, które powinny być zajęte przez atomy drugiego składnika, powstają wakanse.

Fazy międzymetaliczne dzielą się w zależności od wielkości atomów oraz od stężenia elektronowego, tj. stosunku liczby elektronów wartościowości do liczby atomów w komórce elementarnej, lub czynnika elektrochemicznego uwzględniającego strukturę elektronową składników.

Do najważniejszych faz międzymetalicznych, z punktu widzenia stopów technicznych, należą fazy elektronowe, fazy Lavesa, fazy międzywęzłowe, fazy sigma i fazy o budowie siatek kagomé.

Fazy elektronowe

Fazy elektronowe występują w stopach, w których składnikami są pierwiastki z dwóch grup:

- Grupa I: Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, o bardzo wyraźnych cechach metalicznych
- Grupa II: Be, Mg, Zn, Al, Cd, Si, Sn, Sb, o słabszych cechach metalicznych.

Fazy utworzone pomiędzy pierwiastkami z tych grup mogą tworzyć się przy trzech wartościach stężeń elektronowych:

- Fazy β o stężeniu elektronowym $3/2$ i strukturach RPC, HZ lub A13,
- Fazy γ o stężeniu $21/13$ i strukturze regularnej złożonej,
- Fazy ϵ o stężeniu $7/4$ i strukturze HZ.

Stężenia elektronowe oblicza się jako stosunek liczby elektronów walencyjnych do liczby atomów przypadającej na jedną komórkę strukturalną, przy czym przyjęto dla obliczeń zerową wartościowość dla pierwiastków przejściowych. Przykłady faz międzymetalicznych podano w tabl. 5.1.

Fazy elektronowe występują zazwyczaj w określonym zakresie stężeń składników i dlatego uważa się je za roztwory stałe wtórne, często występujące jako nadstruktury w temperaturze otoczenia, które podczas podgrzewania podlegają w stałej, charakterystycznej temperaturze przemianie porządek \leftrightarrow nieporządek, uzyskując strukturę roztworu stałego o statystycznym rozmieszczeniu atomów.

Fazy Lavesa

Fazom Lavesa odpowiada ogólny wzór stechiometryczny AB_2 , chociaż czynnik wartościowości nie ma tu istotnego znaczenia. Podstawowym czynnikiem wpływającym na powstawanie faz Lavesa jest stosunek promieni atomowych składników A i B wchodzących w skład tych faz, który dla idealnej struktury powinien wynosić 1,225 przy gęstym ułożeniu atomów w sieci, tak jak np. w układzie heksagonalnym. W rzeczywistości fazy Lavesa istnieją w zakresie stosunków promieni od 1,05 do 1,68, w wąskim przedziale stężeń składników stopu, co wynika z warunku geometrycznego układu atomów. W wielu przypadkach równie ważny jest czynnik stężenia elektronowego e/a , oznaczającego liczbę elektronów walencyjnych przypadających na liczbę atomów w komórce strukturalnej. Czynnik ten jest charakterystyczny dla występowania zakresów trwałości poszczególnych typów faz Lavesa. W stopach metali posiadają one typowe własności metaliczne i charakteryzuje je wysoka twardość.

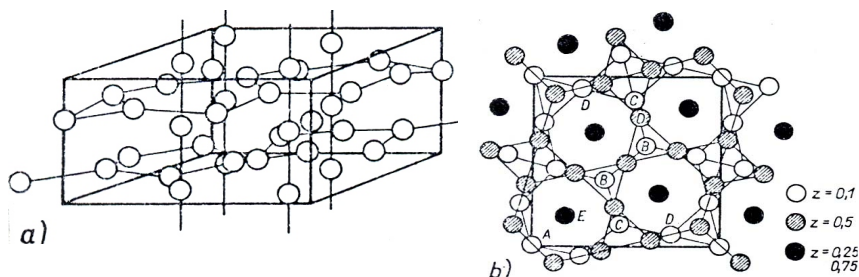
Wyróżnia się trzy rodzaje faz Lavesa zależnie od typu sieci, co przedstawiono na przykładach w tabl. 5.1.

Tabl. 5.1. Przykłady faz międzymetalicznych i ich charakterystyka

Typ fazy	Stężenie elektronowe	Fazy międzymetaliczne	Typ sieci
Fazy elektronowe			
β	3/2	CuZn, FeAl, NiAl	Regularna przestrzennie centrowana A2
γ	21/13	Cu_5Zn_8 , Mg_5Zn_{21} , Cu_3Sn_8	Regularna złożona o 52 atomach
ϵ	7/4	$CuZn_3$, Cu_3Sn , Cu_3Si	Heksagonalna zwarcie wypełniona HZ (A3)
Fazy Lavesa			
$MgCu_2$	$1,3 \div 1,8$ i $> 2,3$	$MgCu_2$, $ZrFe_2$, ZrW_2	Regularna złożona o 24 atomach C15
$MgZn_2$	$1,8 \div 2,3$	$MgZn_2$, $NbFe_2$, $TiFe_2$	Heksagonalna złożona C14
$MgNi_2$		$MgNi_2$, $TiCo_2-\beta$	Heksagonalna złożona C36

Fazy sigma

Fazy sigma są fazami międzymetalicznymi powstającymi w stopach zawierających pierwiastki przejściowe grup V do VIII układu okresowego pierwiastków, mają sieć tetragonalną zawierającą w komórce strukturalnej 30 atomów, rys. 5.5. Występują one w szerokim zakresie stężeń składników stopu, a ich skład zmienia się zależnie od rodzaju stopu i temperatury, od około A_4B do AB_4 .



Rys. 5.5. Struktura sieciowa fazy sigma; a) komórka sieciowa tetragonalna, b) projekcja rozmieszczenia atomów na płaszczyźnie (001) tworzących trójkąty i sześciokąty tzw. siatki kagomé – oznaczenia literami A, B, C, D, E odpowiadają położeniom atomów na tej samej płaszczyźnie

Fazy sigma mają wysoką twardość i są kruche. Największe znaczenie techniczne ma faza sigma występująca w stopach Fe-Cr, której przypisuje się wzór FeCr. Powstaje ona podczas chłodzenia stopu o zawartości 47% at. Cr w temperaturze 815°C, a w miarę ochładzania zwiększa zakres występowania tak, że w 500 ÷ 600°C zakres występowania zwiększa się do 43 ÷ 50% at., przez co uważa się ją za roztwór stały wtórny oparty na FeCr. Stopy z jej udziałem stają się kruche, obniża się także odporność na korozję.

Fazy międzywęzłowe

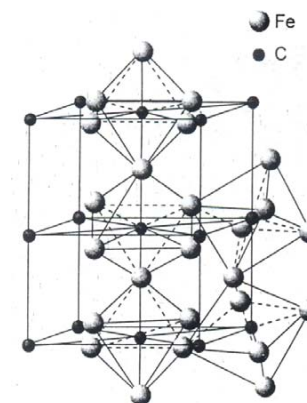
Fazy międzywęzłowe powstają w stopach pierwiastków przejściowych z niemetalami o małej średnicy atomów: wodorem, borem, węglem i azotem. Są to więc wodorki, borki, niektóre węgliki i azotki metali przejściowych oraz węglikoazotki. Dzieli się według kryterium wielkości atomu na fazy międzywęzłowe o strukturach:

- prostych powstających przy stosunku promieni atomowych $\leq 0,59$,
- złożonych powstających przy stosunku promieni atomowych $> 0,59$.

Fazom międzywęzłowym o strukturach prostych można przypisać wzory stechiometryczne: M_4X , M_2X , MX , MX_2 . Posiadają sieci regularne przestrzennie centrowane, regularne ściennie centrowane, heksagonalne proste i heksagonalne zwarte. Węzły sieci obsadzone są przez atomy metali M, a w przestrzeniach lokują się atomy niemetalu X o małej średnicy. Do faz o strukturach prostych zalicza się m.in. węgliki: Nb_4C , NbC , W_2C , TiC , VC , ZrC , azotki Fe_4N , Fe_2N , TiN . Fazy te mają wysoką temperaturę topnienia, twardość i kruchość, odporność chemiczną oraz zdolność przewodzenia prądu elektrycznego.

Fazom międzywęzłowym o strukturach złożonych przypisuje się wzory stechiometryczne: M_7X_3 , M_3X , $M_{23}X_6$, M_6X . Mają one złożone struktury układu regularnego, heksagonalnego lub rombowego, o dużych komórkach strukturalnych, z dużą liczbą atomów. Przykłady faz złożonych to węgliki: Fe_3C , Mn_3C , $Cr_{23}C_6$, Cr_6C , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 . Posiadają własności metaliczne, ale są mniej trwałe niż fazy o strukturach prostych. Strukturę węglika żelaza Fe_3C , nazwanego **cementytem** – fazy o wielkim znaczeniu w technicznych stopach żelaza przedstawiono na rys. 5.6.

Na bazie cementytu mogą powstać wtórne roztwory stałe różnowęzłowe. Zastąpienie niektórych atomów węgla przez atomy azotu prowadzi do powstania węglikoazotków, a częściowe zastąpienie atomów żelaza przez atomy np. manganu, chromu, wolframu, powoduje utworzenie cementytu stopowego.



Rys. 5.6. Struktura sieciowa cementytu

Fazy o budowie siatek kagomé

W stopach dwu i trójskładnikowych metali przejściowych, jak np. Cr-Ni-Mo, Mo-Ni-Fe, wydzielają się z roztworów stałych podstawowych po długotrwałym wygrzewaniu w wysokiej temperaturze fazy międzymetaliczne: χ , P, R, μ , δ o strukturach krystalicznych podobnych do fazy sigma. Zbudowane są z kolejno nałożonych warstw atomowych, w których występuje dwuwymiarowy element składający się z sześciokątów i trójkątów, nazwany siatką kagomé, przedstawiony na rys 5.4, ale w przypadku faz χ , P, R, μ i δ o jeszcze bardziej złożonej budowie. Przykłady faz międzymetalicznych przedstawiono w tabl. 5.2.

Tabl. 5.2. Charakterystyka wybranych faz międzymetalicznych o strukturze siatek kagomé

Rodzaj fazy (typ sieci krystalograficznej)	Składnik fazy		Zawartość B % atomowy	r_A/r_B	Temperatura wydzielania °C
	A	B			
σ (Tetragonalna złożona)	Cr	Fe	51 ÷ 57		600
	Cr	Co	37 ÷ 42		1000
	Cr	Mn	76 ÷ 84		1000
	V	Fe	43 ÷ 63		700
	V	Co	32 ÷ 56		1200
	V	Ni	26 ÷ 45		1000
P (Rombowa złożona)	Mo	Fe, Ni	14,37	1,116	1200
	Cr, Mo	Ni	40	1,092	1200
	Mo	Mn, Co	25,39	1,095	1240
R (Romboedryczna złożona)	Ti	Mn	82	1,121	1050
	Cr, Mo	Co	49	1,082	1200
	Mo	Mn, Fe	10 ÷ 45	1,089	1240
μ (Romboedryczna złożona)	Mo	Fe	54	1,099	1480
	Mo	Co	52 ÷ 57	1,118	1175
δ (Rombowa złożona)	Mo	Ni	49 ÷ 51	1,124	1300

Literatura:

1. Prowans S.: Struktura stopów PWN. Warszawa 2000.
2. Dobrzański L. A.: Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach. WNT. Warszawa 1996.
3. Blicharski M.: Wstęp do inżynierii materiałowej WNT. Warszawa 2003.