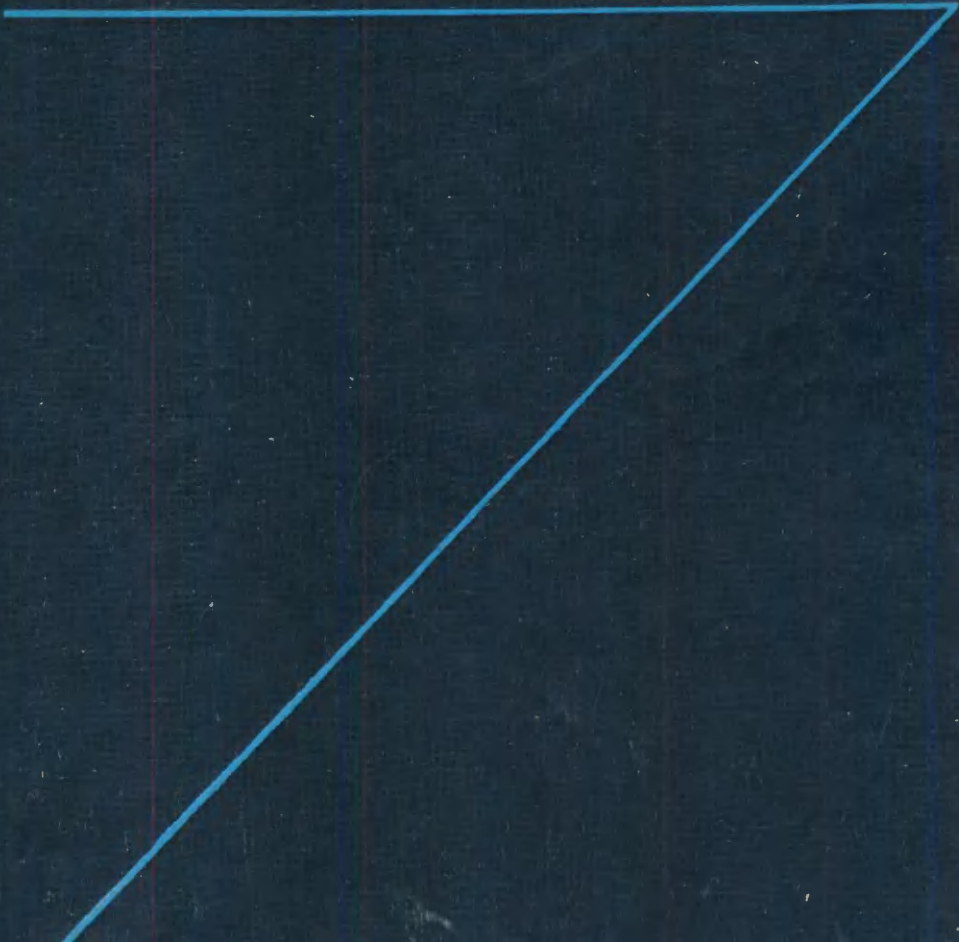


М. БЕККЕРТ Х. КЛЕММ

СПРАВОЧНИК

ПО МЕТАЛЛО-
ГРАФИЧЕСКОМУ
ТРАВЛЕНИЮ



Prof. Dr. sc. techn. M. BECKERT und H. KLEMM

HANDBUCH DER METALLOGRAPHISCHEN ÄTZVERFAHREN

3., bearbeitete Auflage

MIT 90 TABELLEN, 100 BILDERN UND 2 FARBTAFELN



VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE

LEIPZIG

М. БЕККЕРТ, Х. КЛЕММ

СПРАВОЧНИК ПО МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОМУ ТРАВЛЕНИЮ

Перевод с немецкого Н. И. ТУРКИНОЙ,
Е. Я. КАПУТКИНА, Н. А. КОНОВАЛОВОЙ

Под редакцией чл.-корр. АН. СССР И. Н. ФРИДЛАНДЕРА,
канд. техн. наук Ф. И. КВАСОВА,
докт. техн. наук Г. Б. СТРОГАНОВА



Москва «Металлургия» 1979

Справочник по металлографическому травлению. Беккерт М., Клемм Х. Лейпциг, 1976. Пер. с нем. М., «Металлургия», 1979, 336 с. с ил.

Справочник является практическим руководством для изучения и выявления структур различных металлов и сплавов методами металлографического травления. Приведены составы реактивов, рассмотрена технология травления. Даны фотографии типичных макро- и микроструктур металлов и сплавов.

Предназначен для широкого круга специалистов научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий различных отраслей промышленности. Ил. 100. Табл. 17. Библиогр. список: 1106 назв.

М. БЕККЕРТ, Х. КЛЕММ

ИБ № 1716

СПРАВОЧНИК ПО МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОМУ ТРАВЛЕНИЮ

Перевод с немецкого Н. И. ТУРКИНОЙ,
Е. Я. КАПУТКИНА, Н. А. КОНОВАЛОВОЙ

Редакторы издательства Н. И. Шалимова, Ю. Н. Бырдин
Художественный редактор Г. А. Жегин
Технический редактор Э. А. Кулакова
Корректоры Н. И. Шефтель, О. В. Щербакова
Переплет художника В. В. Воронина

Сдано в набор 08.02.79. Подписано в печать 20.08.79.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага книжно-журнальная.
Гарнитура литературная. Печать высокая.
Печ. л. 21,0 + 0,125 цв. вклейка.
Уч.-изд. л. 25,86. Тираж 11200 экз. Заказ 1264.
Цена 1 р. 60 к. Изд. № 0151

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14.

Ленинградская типография № 6 Ленинградского
производственного объединения «Техническая книга»
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10

Б $\frac{31101-197}{040(01)-79}$ 3-79 2605000000

ОГЛАВЛЕНИЕ	Стр.
Предисловие к русскому изданию	7
Предисловие к третьему изданию	8
Глава I. МЕТАЛЛОГРАФИЯ И ЕЕ ЗАДАЧИ	9
1. Историческое развитие	9
2. Приготовление и просмотр металлографических шлифов	9
Глава II. ВИД И УСЛОВИЯ ТРАВЛЕНИЯ	14
1. Вид травления	15
2. Условия травления	24
3. Предварительная и конечная обработка металлографических шлифов	25
Глава III. МЕТОДЫ И ПРИРОДА ТРАВЛЕНИЯ	26
1. Методы травления	26
2. Природа травления	27
Глава IV. ХИМИЯ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ВЫЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ	31
1. Электрохимические процессы при травлении	31
2. Природа электрохимического травления	32
Глава V. МАКРОТРАВЛЕНИЕ НЕЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ	40
1. Методы глубокого травления	41
2. Поверхностное травление	47
3. Методы отпечатков	64
4. Методы травления для выявления трещин	70
Глава VI. МИКРОТРАВЛЕНИЕ НЕЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ	72
1. Общее выявление структуры	72
2. Выявление цементита (карбидов)	86
3. Специальные методы выявления	90
Глава VII. МАКРОТРАВЛЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ	101
1. Методы глубокого травления	102
2. Методы поверхностного травления	102
3. Методы отпечатков для специальных сталей	105
Глава VIII. МИКРОТРАВЛЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ	108
1. Реактивы для общего выявления структуры	110
2. Выявление карбидов	129
3. Выявление специфических структур	138
Глава IX. МИКРОТРАВЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА, ХРОМА, МОЛИБДЕНА, КРЕМНИЯ, ВАНАДИЯ И ИХ СПЛАВОВ	158
1. Вольфрам и сплавы вольфрама	158
2. Хром и сплавы хрома	159
3. Молибден и ванадий	159
4. Кремний	160
Глава X. МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ ТИТАНА И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ	160
Глава XI. МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ ЧУГУНОВ	162
1. Макротравление	162
2. Микротравление	164
Глава XII. ВЫЯВЛЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ	174
1. Общие сведения	174
2. Способы травления для выявления включений	175
Глава XIII. МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ МЕДИ	183
1. Макротравление	183
2. Микротравление	186
3. Выявление включений в меди	192

Глава XIV. МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ МЕД- НЫХ СПЛАВОВ	193
1. Макротравление	193
2. Микротравление	197
3. Специальные выявления	210
Глава XV. МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ НИ- КЕЛЯ И НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ	211
1. Никель	211
2. Никелевые сплавы	214
Глава XVI. МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ ЦИН- КА И ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ	220
1. Цинк	220
2. Цинковые сплавы	223
Глава XVII. МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ КАДМИЯ И ЕГО СПЛАВОВ	228
1. Реактивы для выявления общей структуры	228
2. Выявление субструктуры кадмия	229
Глава XVIII. МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ ОЛОВА И ЕГО СПЛАВОВ	229
1. Олово	229
2. Сплавы олова	231
Глава XIX. МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ	235
1. Свинец	235
2. Сплавы свинца	239
Глава XX. МИКРОТРАВЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	243
1. Золото и сплавы золота	243
2. Серебро и сплавы серебра	245
3. Металлы платиновой группы	248
Глава XXI. МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ АЛЮ- МИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ	253
1. Алюминий	254
2. Алюминиевые сплавы	264
Глава XXII. МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ	284
1. Магний	284
2. Магниеые сплавы	287
Глава XXIII. СПОСОБЫ ТРАВЛЕНИЯ НЕКОТО- РЫХ СПЕЦИАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛА- ВОВ	292
1. Бериллий и сплавы	292
2. Ниобий	292
3. Германий	293
4. Индий	294
5. Тантал	295
6. Уран	295
7. Плутоний	297
8. Цирконий	297
9. Сплавы германий—теллур	298
10. Сплавы тантал—кремний	298
Глава XXIV. СПОСОБЫ ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ВЫ- ЯВЛЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ	299
1. Введение	299
2. Чистое железо и стали	300
3. Цветные металлы	301
Библиографический список	303
Предметный указатель	335

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемая книга написана известными металловедами и посвящена металлографическим методам исследования с использованием оптического микроскопа. В книге обобщены богатый экспериментальный материал собственных исследований авторов и большое количество литературных данных. В вводных главах (I—IV) приведены общие сведения о методах полирования и травления, способах нанесения реактива и видах травления. Даны теоретические основы выявления структуры. При описании определенного метода травления указаны его достоинства, недостатки и области применения.

Справочник охватывает практически все имеющиеся методы исследования от самых древних (отпечатков на шелке) до новейших (методов фазового контраста, выявления фигур травления и фигур деформации (Kraftwirkungsfiguren), штрихового травления с ориентированным осаждением (Schraffurätzung). Штриховое травление с ориентированным осаждением позволяет определить ориентацию роста зерна и приобретает широкое применение при исследовании структуры сплавов на основе меди и алюминия, содержащих медь. После травления на поверхности шлифа образуется пленка (сульфида меди), которая при сушке в результате усадки разрушается, создает «периодическое отражение» (dislozierte Reflexion), образуя различную картину штрихов. По конфигурации штрихов и расстоянию между ними определяют ориентацию плоскостей зерен.

В специальных главах рассмотрены способы металлографического исследования сталей, чугунов, цветных металлов и их сплавов. К каждой главе дана небольшая вводная часть, где указаны характерные свойства данного материала и особенности выявления структуры. Реактивы, как правило, подразделены на травители для выявления макро- и микроструктуры, среди которых выделяют реагенты для выявления общей структуры, границ и поверхностей зерен, отдельных фаз, неметаллических и окисных включений, дислокаций, фигур травления, фигур деформации и т. д.

Авторы большое внимание уделяют сплавам черных металлов. Они освещают особенности методик, применяемых для исследования легированных и нелегированных сталей. Значительное место отводится методу отпечатков для выявления распределения фосфора, серы, окисных включений. Особый интерес представляет методика определения склонности сталей к межкристаллитной коррозии и отпусковой хрупкости, основанная на анализе микроструктуры.

В разделе, посвященном способам выявления дислокаций в металлах и сплавах, приведены не только реактивы, методика травления, условия проведения металлографического анализа, но также специфика этого вида травления и сложность обработки результатов, связанные с тем, что не все ямки травления соответствуют дислокациям и не каждая дислокация декорируется ямкой травления.

Достоинством данного справочника является то, что в него включены ряд реактивов и способов травления, публикуемых впервые. Следует отметить также рациональное и удобное для пользования расположение материала в книге.

Несмотря на обширный материал, представленный по сталям, следует отметить недостаточное обобщение литературных данных по исследованию структуры быстрорежущих и твердых сплавов. Мало освещены результаты исследований последних лет и нет ссылок на многие фундаментальные труды, в частности Е. В. Панченко, К. В. Попов, Ю. А. Скаков и др. «Лаборатория металлографии», Металлургиздат, 1957 г., Л. Я. Попилов, Я. П. Зайцева «Электрополирование и электротравление металлографических шлифов», Металлургиздат, 1963 г., В. С. Коваленко «Металлографические реактивы», «Металлургия», 1970 г.

И. Н. Фридляндер

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

В годы, прошедшие после предыдущего издания, металловедческие методы исследования и испытания материалов были усовершенствованы и дополнены. Особое значение для металлографических методов травления имеют улучшение подготовки образцов и разработка новых реактивов для специальных задач.

Подбор материала производился по результатам исследований, которые казались авторам на основании их опыта особенно важными. Библиографические списки, приведенные в отдельных главах, позволяют, кроме представленных обычных металлографических исследований, проводить травление для специальных целей.

Пожелания, высказанные в разное время о дополнении способов выявления структуры для оптического микроскопа методами исследования структуры с помощью электронной микроскопии, не могли быть удовлетворены, так как специальная литература, имеющаяся в этой области, так обширна, что даже только описание важнейших методов не уместилось бы в рамках данного издания.

Специализация в металлографии так далеко шагнула вперед, что только в редких случаях один и тот же круг специалистов проводит как оптические, так и электронномикроскопические исследования. На этом же основании не приведены пластографические и керамографические методы.

Авторы благодарят всех специалистов, которые компетентными указаниями способствовали улучшению справочника. Особая благодарность выражается издательству за инициативу и поддержку нового издания, а также за постоянную совместную работу и за интересную и целесообразную компоновку книги.

Авторы надеются, что третье издание читатели воспримут с тем же большим интересом и так же доброжелательно, как они встречали книгу до сих пор.

Магдебург и Пирна (Эльба)

Авторы

Классический метод исследования и контроля металлических материалов включает изучение строения структуры шлифа в оптическом микроскопе. Это направление в металловедении называют металлографией. Структуру выявляют с помощью травления. Металлографическая техника травления занимает в металловедении важное место.

1. ИСТОРИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ

Металлография начала развиваться более 200 лет тому назад. Первые опыты принял Реомюр (1683—1757 гг.). Путем травления он распознавал различные сорта стали. Макроструктурные выявления он осуществлял без оптических вспомогательных средств.

Путем травления кислотами Ринман [1] отличал дамасскую сталь от обычной. Он писал в 1774 г.: «Травление оказалось пригодным средством распознавать различные сорта железа и сталей по твердости, плотности и равномерности или неравномерности структуры».

В 1825 г. Сефстрем [2] установил, что травление кислотой — хорошее средство, чтобы показать структуру прокатанного железа.

Видманштеттен [3] в 1808 г. выявил структуру шлифованного и полированного метеоритного железа как травлением кислотой, так и тепловым травлением. Он наблюдал структуру метеоритного железа, которая также образуется в неотожженном стальном литье и в перегретой стали, известная сегодня как «видманштеттова структура».

В 1887 г. Сорби [4] сообщил о получении «естественного отпечатка», который был сделан с грубошлифованного и обработанного сильной кислотой шлифа. Возникающий при этом рельеф позволяет получить хороший отпечаток при применении чернил или штемпельной краски. Это способ макротравления шлифов: структуру видно невооруженным глазом, нет необходимости в полированной, зеркальной поверхности. Применение микроскопа потребовало лучшего приготовления шлифов и специальных средств травления для различных металлов.

Пионерами микроскопии металлов Сорби [5], Мартенсем [6] и Осмондом [7] с 1870 по 1880 г. были проведены эксперименты с рядом реактивов для выявления микроструктуры железа и стали. В качестве травителей они применяли разбавленные кислоты, особенно соляную и азотную, а также раствор иода в спирте. Рельефная и травящая полировка Осмонда, а также тепловое травление Мартенса [6] дополнили ранние способы травления.

Вследствие быстрого развития микроскопии в последующие годы улучшились и способы травления. Развитию металлографического выявления структуры способствовали Веддинг [8], Хойн [9], Ле Шателье [10], Сид [11], Ишевский [12] и Курбатов [13]. Уже в 1905 г. имелись различные травители, многие из которых применяются сегодня наряду с современными.

В современной металлографии используют не только растворяющие реактивы, но и средства для окраски структуры, при этом применяют чаще всего покровнообразующие мокрые методы. Условно ориентированная усадка с разрушением покровного слоя — один из путей развития металловедения. В наше время новые физические методы исследования занимают доминирующее место в металловедении; несмотря на это, и сегодня металлография позволяет раскрывать сущность явлений.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ПРОСМОТР МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ШЛИФОВ

Способы травления определяют природой реактивов, условиями травления и свойствами исследуемого металлического материала.

Известно, что в течение рабочего процесса от взятия образца до просмотра протравленного шлифа, если не соблюдать необходимых условий, могут произойти

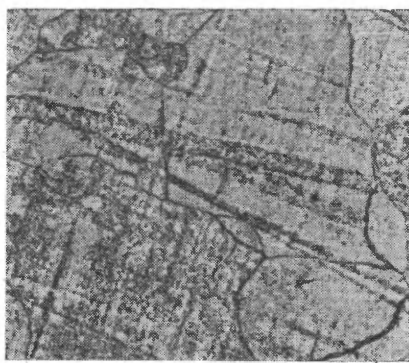


Рис. 1. Поверхность шлифа с остатком слоя, вызванного обработкой (бейльби-слой), $\times 200$

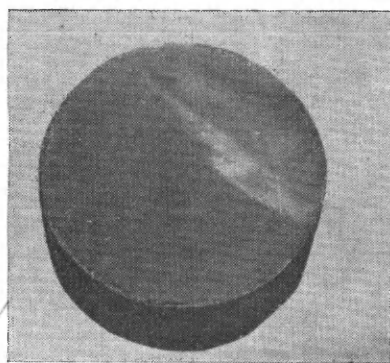


Рис. 2. Термическое влияние процесса резки образца на поверхность шлифа

изменения, которые затрудняют распознавание фактической структуры или делают его невозможным. Выбор рабочих операций определяется прежде всего природой исследуемого металла или сплава. Мягкие металлы, например золото, свинец, олово, должны обрабатываться иначе, чем твердые металлы или сплавы. В настоящее время разработаны способы шлифовки и полировки, которые учитывают свойства различных металлических материалов.

Методы шлифовки и полировки

Техника шлифования при изготовлении металлографических шлифов, как известно, является определяющей. В зависимости от расположения сечения поверхности шлифов различают долевые, поперечные и косые шлифы. Долевые и поперечные шлифы используют чаще, чем косые. Однако косые шлифы позволяют металлографически исследовать поверхностно обработанные металлические материалы и являются эффективным вспомогательным средством при оценке диффузионного слоя, тонких металлических покрытий или шероховатости поверхности. У косых шлифов секущая плоскость проходит не перпендикулярно, а под углом к поверхности. Благодаря этому получают большую ширину исследуемого среза, чем при других типах шлифов. Ширина среза в зависимости от угла наклона изменяется следующим образом [15]:

Угол наклона, град—мин	2—20	2—50	3—50	5—40	11—30	30	41—50
Расширение среза . . .	25 : 1	20 : 1	15 : 1	10 : 1	5 : 1	2 : 1	1,5 : 1

Примеры использования косых шлифов приведены в работе [15].

Современные способы полировки подразделяются на химические, механические, комбинированные (химико-механические и электролитически-механические). Преимущественно применяется механическая полировка. Недостаток механической полировки в большей степени проявляется для мягких металлов и связан с бейльби-слоем (рис. 1), который образуется во время обработки. В настоящее время его природа выяснена. Бейльбиевская теория [16], в которой речь шла об атомарном металлическом слое, возникающем из-за плавления во время процесса шлифовки и полировки, не признана. Ролл [17] связывает природу слоя, подвергнутого обработке, со сверхструктурой. Резер [18] с помощью электронной интерференции показал, что при механической обработке образуется мелкозернистый слой. Он установил, что толщина этого слоя для алюминия составляет 10 мкм, для меди после 5-мин обработки 4 мкм. Глубина слоя с измененной структурой зависит от материала, способа полировки и продолжительности обработки.

Чем мягче материал, тем глубже изменения структуры. Ролл [17] определил, что для кадмия изменения структуры проникают на глубину до 0,5 мм. Образование такого слоя зависит от силы давления при обработке. По данным Критцлера [19], температура поверхностного слоя может подниматься до 900°C , если давление шлифования высокое.

Изменение структуры происходит при несоблюдении мер предосторожности. При тщательной подготовке шлифа также нужно считаться с деформацией слоя (рис. 2). Однако даже при механической полировке можно получить действительную структуру образца. При подготовке образцов хорошие результаты дает применение алмазной пасты в качестве полировочного средства. Процесс шлифовки и полировки тем осторожнее нужно проводить, чем мягче исследуемый металл. Возникающий при обработке слой нужно удалять соответствующим реактивом. Металлограф должен видеть, истинная ли это структура шлифа или еще деформированный слой. При анодной полировке не образуется деформированного слоя, для чистых металлов и однофазных сплавов она является лучшей подготовкой шлифа. Для многофазных сплавов с различными электрохимическими свойствами фаз применение электрохимической полировки связано с определенными трудностями, однако благодаря правильно подобранному электролиту и в этом случае можно получить удовлетворительные результаты. Комбинированное полирование происходит при совмещении анодной и механической полировки [20, 21]. Шлиф подключают — как анод, вращающуюся полирующую шайбу — как катод. Этот способ применяют для гетерогенных сплавов, обычная анодная полировка которых вызывает осложнения.

Вид просмотра

Светлое поле

Протравленная поверхность шлифа обычно исследуется при вертикальном освещении (светлое поле) (рис. 3). Только в особых случаях применяют другое освещение, например темное поле, косое освещение, поляризованный свет или «фазовый контраст».

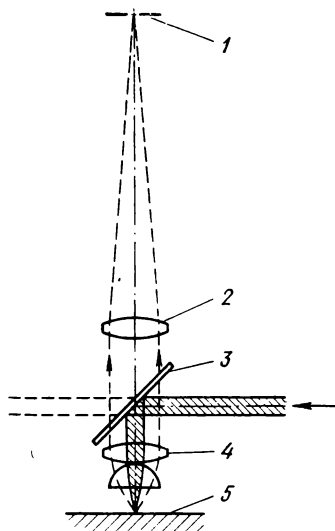


Рис. 3. Принципиальная схема освещения для создания светлого поля. Сплошная линия — падающие лучи, пунктирная — отраженные лучи:

1 — окулярная диафрагма; 2 — собирательная линза; 3 — стеклянная пластина; 4 — объектив; 5 — объект

Темное поле

При переходе от светлого поля к темному создается разница в соотношении освещения. Метод темнопольного освещения используют для проверки полированной поверхности шлифа на

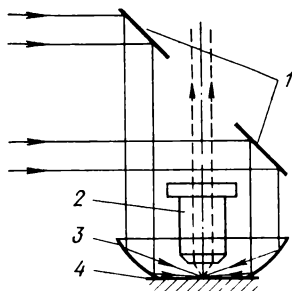


Рис. 4. Принципиальная схема освещения для создания темного поля. Сплошная линия — падающие лучи, пунктирная — отраженные лучи:

1 — зеркало; 2 — объект; 3 — отража-тельный конденсор; 4 — объект

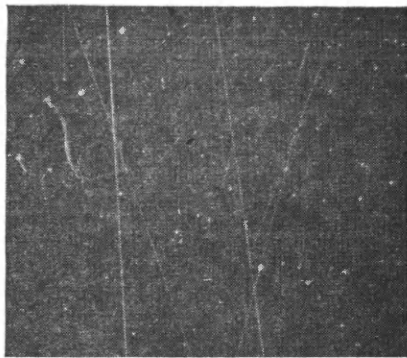
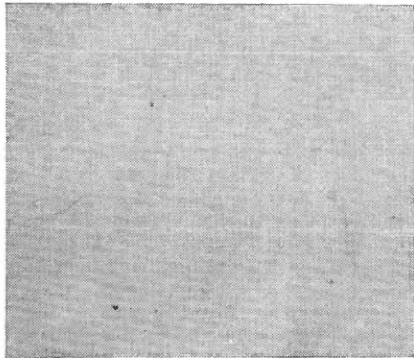


Рис. 5. Нетравленный стальной образец в светлом поле и в темном поле, $\times 200$

наличие царапин. Метод состоит в том, что свет всесторонне падает на объект под углом и не отражается от частей шлифа, расположенных перпендикулярно к оптической оси (рис. 4). Видимы только риски, царапины и другие поверхностные дефекты, а также контуры структурных составляющих (границы зерен). На поверхности шлифа, кажущейся в светлом поле без царапин, при темнопольном освещении обнаруживают их наличие (рис. 5). Изучение травленной поверхности зерен в темном поле позволяет определить, имеется ли на поверхности зерен какой-либо слой. Поверхность шлифа в темном поле тем светлее, чем больше диффузионное рассеивание света в зависимости от толщины покровного слоя. Зерна, на которых нет или имеется очень тонкий слой, выглядят в светлом поле самыми светлыми и мало отличаются друг от друга. В этой связи следует упомянуть, что поверхности зерен, покрытые слоем, изменяют свою освещенность при переходе от светлого к темному полю, но их освещенность не изменяется при вращении образца, в то время как стравленные, т. е. условно ориентированные и непокрытые слоем поверхности зерен изменяют свою освещенность вследствие различного отклонения света при вращении образца. Совсем по-другому ведут себя стравленные поверхности зерен, покрытые относительно прозрачным слоем.

Применение темного поля особенно эффективно при идентифицировании включений. Во многих случаях собственная окраска включений и соединений (интерметаллидов) при средних и больших увеличениях в светлом поле позволяет распознавать и различать их, однако другие способы освещения значительно расширяют область исследования включений. Так, например, можно надежно различать Si_2O и Si_2S благодаря «оптическому способу травления» [22], при котором Si_2O в темном поле или поляризованном свете имеет рубино-красную окраску, а Si_2S остается темным; в светлом поле оба включения имеют одинаковую окраску. Также все другие более или менее видимые в светлом поле включения, например шлаки, окрашиваются в темном поле в различные цвета. Применение темного поля приобрело исключительное значение благодаря исследованиям Клемма при выявлении отпускной хрупкости стали [23].

Одностороннее косое освещение

При этом способе освещения узкий пучок света при эксцентричном положении апертурной диафрагмы падает (с одной стороны) через объектив под углом на поверхность шлифа. По сравнению со всесторонним косым освещением темного поля свет падает под большим углом к поверхности шлифа и, отражаясь от объекта, еще раз падает на него. При этом дифракционная картина рассеяна односторонне, ее асимметрия равна асимметрии рисунка. Поэтому получается впечатление рельефа, который из-за одностороннего освещения создает тени. Этот вид освещения часто применяют при незначительной глубине резкости нетравленных

или даже травленных поверхностей образцов. Благодаря световому и теневому действию видно, какие структурные составляющие лежат ниже и какие выше, что невозможно при вертикальном освещении светлого поля. Способ косого освещения применяют для определения различий по высоте травленной поверхности шлифа.

Поляризованный свет

Просмотр шлифов в поляризованном свете — это важнейшее вспомогательное средство при исследовании включений и различии оптически изотропных кристаллов от оптически анизотропных. Изотропность определяется строением кристалла. Все вещества, кристаллизующиеся в кубической системе, и аморфные материалы являются оптически изотропными. Все вещества, кристаллизующиеся в других системах, относятся к оптически анизотропным материалам. Изотропные вещества, т. е. большинство металлов, дают одинарное лучепреломление и не изменяют плоскости поляризации плоскополяризованного света, так что наблюдаемое поле при рассмотрении со скрещенными николями (+N) остается темным и освещенность незначительно изменяется при повороте объектного столика. Оптически анизотропные кристаллы, например бериллия, кадмия, магния, титана, цинка, а также пластинчатого и коагулированного графита, напротив, дают двойное лучепреломление. Они соответственно их кристаллографической ориентации разлагают плоскополяризованный свет на две взаимно перпендикулярные поляризованные компоненты. Яркость света увеличивается в зависимости от положения оси кристалла к плоскости колебания анализатора при скрещенных николях. Интерметаллиды цветных металлов, кроме интерметаллидов, образующихся на основе алюминия, кремния, свинца и AlSb, оптически различаются благодаря тому, что во время поворота объектного столика на 360° они четыре раза попеременно попадают в светлое и темное поле, при этом в отдельных случаях наблюдается окрашивание.

Относительно применения поляризованного света в металловедении имеются различные точки зрения [24—44]. Большинство металлов оптически изотропны, поэтому область применения поляризованного света ограничена. Поляризованный свет используют для исследования только анизотропных металлов и структурных составляющих (смеси кристаллов и соединений) в нетравленном виде; однако эффект поляризации зависит главным образом от средств полирования, от вида полировки и прежде всего от ее качества. Например, первичный и ледебуритный цементит различают только тогда, когда образец отполирован не на вращающемся круге, а вручную с окисью хрома на мягком сукне (рис. 6).



Рис. 6. Первичный и ледебуритный цементит зеркального железа в поляризованном свете (+N), $\times 100$

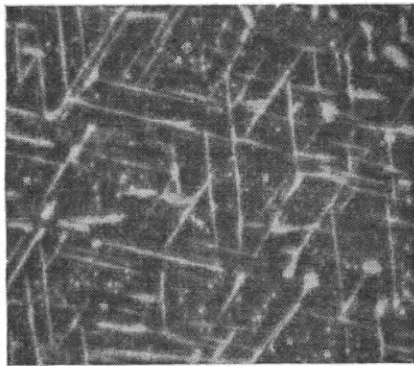


Рис. 7. Структура хромистой стали с выделившейся σ -фазой, полученная методом позитивного фазового контраста (нетравленный лиф), $\times 500$

Целесообразность применения поляризованного света для исследования травленных образцов меди и ее сплавов подтверждена Шварцем [24]. В работе [45] предложено использовать поляризованный свет для исследования травления поверхности зерен большинства металлов и сплавов («оптическое окрашивание»). При повороте объектного столика меняется окраска в каждом азимуте. Самая интенсивная окраска наблюдается при положении, перпендикулярном к плоскости колебания света. При повороте объекта на 90° поверхность зерна окрашивается иначе. Поверхности зерен изменяют свою обычную окраску в светлом поле от светло-коричневой до темно-коричневой, если анализатор поворачивают на 90° , т. е. николи расположены параллельно.

Если применение поляризованного света затруднено уже на нетравленной поверхности, то оно тем более усложняется при исследовании травленных поверхностей зерен, покрытых окисными слоями (адсорбционные слои электроположительной природы) в сочетании с различной отражательной способностью неровностей. Зерна, которые остаются самыми светлыми, ведут себя пассивно по отношению к кислороду при травлении, не дают никакого окрашивания или только слабо изменяют яркость.

Метод фазового контраста

Этот метод быстро внедряется в световую микроскопию [46—59]. Следует коротко сказать о принципе действия и указать на преимущества его применения для металлографических исследований. При методе фазового контраста (МФК), открытого Цернике [60] для просвечивающей микроскопии, необходимо создать разницу хода в $\frac{1}{4}$ длины световой волны, т. е. разницу фаз в 90° преломленного луча по отношению к непреломленному. Это оказалось возможным благодаря применению стеклянной пластины, на которую наносят тонкий, сдвигающий фазу на 90° слой относительно прозрачного вещества. «Фазовая пластинка» влияет на открывание диафрагмы и изменяет картину дифракции так сильно, что в поле зрения вновь передается разница уровней (глубина резкости) при разной яркости освещения.

Более глубокие места объекта кажутся темнее (позитивный фазовый контраст) или светлее (негативный фазовый контраст), чем их окружение в зависимости от того, перекрывает или нет фазовый слой изображение диафрагмы.

С помощью МФК можно быстро и без затруднений распознавать структуру не только травленных, но и нетравленных металлических образцов, картина рельефа которых не четкая и структурные составляющие неразличимы при других способах освещения (рис. 7).

Глава II

ВИД И УСЛОВИЯ ТРАВЛЕНИЯ

На поверхности нетравленного (полированного) шлифа, как правило, структурные составляющие неразличимы. Перпендикулярно падающий свет обычно равномерно отражается от поверхности шлифа. Исключение составляют структурные составляющие (фазы), которые значительно отличаются друг от друга своей характерной окраской или отражательной способностью: кремний и силумины (рис. 8), силицид магния в кремниевоматниевых легких сплавах, антимонид меди в медносурьмянистых сплавах. Такие же свойства имеют некоторые неметаллические включения: Cu_2O и Cu_2S в меди или графит в сером чугуна. Их количество и распределение обусловлено составом сплава или предшествующим металлургическим процессом. Очень важно поэтому исследовать нетравленный шлиф. Структурные составляющие в этом случае можно распознавать с помощью МФК. Исследовать структуру без травления можно после рельефной полировки.

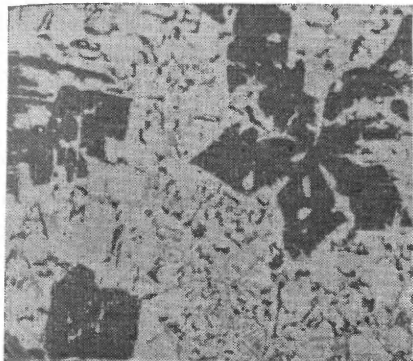


Рис. 8. Силумин с содержанием 20% Si (нетравленный шлиф), $\times 200$

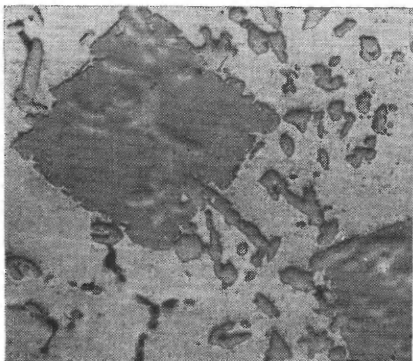


Рис. 9. Рельефная полировка подшипникового сплава на основе олова (нетравленный шлиф), $\times 200$

Если структурные составляющие значительно различаются по твердости, как, например, феррит и цементит в сплавах железа — углерод, алюминиевый твердый раствор и элементарный кремний в легких сплавах, богатая сурьмой фаза и богатая свинцом или оловом основа в подшипниковых сплавах, то уже при механической шлифовке и полировке образуется рельеф.

При полировке образец длительное время обрабатывают тонким полирующим веществом, нанесенным на гибкую подложку (увлажненный пергамент, резина или замша). Мягкие структурные составляющие образца при длительной полировке выполировываются, в то время как более твердые составляющие сохраняются (рис. 9). Образование рельефа зависит от твердости различных фаз и от свойств полирующего материала.

Рельефообразующее действие повышается благодаря присадке нитрата аммония или экстракта лакричного корня к полирующему материалу. Осмонд [1] применил рельефную полировку для разделения структурных составляющих, различающихся по твердости. В настоящее время рельефная полировка, которая раньше часто заменяла травление, применяется редко.

1. ВИД ТРАВЛЕНИЯ

В настоящее время структуру выявляют исключительно путем химического или электролитического травления, при этом реактив взаимодействует с полированной поверхностью шлифа. При травлении поверхность шлифа растворяется или окрашивается тонким слоем продуктов травления. Под действием реактивов в металлах и сплавах прежде всего растворяются выделения на границах зерен, имеющие иную химическую природу. Каждая фаза растворяется по-разному: одна структурная составляющая растворяется в реактиве быстрее, другая — медленнее. Структура становится видимой, при этом отражательная способность шлифа испытывает изменения, которые внутри каждой фазы одинаковы независимо от условно ориентированного воздействия реактива. Возникает рельеф, который состоит из выступающих фаз. Благодаря этому становятся видны контуры структурных составляющих. При применении косо́го освещения контуры четко различимы благодаря свету и тени.

Отдельные структурные составляющие (фазы) по-разному растворяются и окрашиваются, поэтому путем травления можно различать химические и физические свойства металлов и сплавов.

Структуру выявляют различными способами травления. Самым обычным и простым является холодное или горячее травление погружением.

Для лучшего наблюдения процесса травления образец помещают в реактив полированной поверхностью вверх. Реактив наливают в чашку из фарфора, стекла или кислотостойкой прессованной массы. Чтобы продукты травления не препятствовали выявлению структуры, необходимо перемещать образец или чашку с раствором или располагать поверхность шлифа вертикально. В некоторых случаях необходимо протирать шлиф ватным тампоном, особенно тогда, когда во время травления образуются нерастворимые осадки, препятствующие выявлению структуры или загрязняющие поверхность. При горячем травлении погружением для контроля температуры в реактив помещают термометр.

Травление путем нанесения капли

Для экономии травителя его наносят по каплям. На горизонтально расположенную и сухую поверхность шлифа наносят раствор (лучше всего из пипетки), так чтобы слой жидкости покрыл всю поверхность шлифа. Этот способ пригоден для травления с короткой продолжительностью.

Травление в токе раствора

Травление в токе раствора часто применяют для больших образцов, например для поперечных сечений литых слитков, которые были только отшлифованы. Реактив наносят чаще всего из капельницы на слегка наклоненную самую высокую часть поверхности шлифа. Травление в токе раствора необходимо также для маленьких шлифов, если вследствие выделения газов во время травления газовые пузырьки осаждаются на поверхности шлифа. Газовые пузырьки можно удалить ватным тампоном или быстрым током реактива. При обработке в токе раствора на результаты травления оказывает влияние кислород воздуха, что имеет большое значение при многих видах травления. Влияние кислорода используют при травлении погружением. Образец вынимают из раствора, дают стечь реактиву и вновь погружают в раствор. Этот процесс повторяют до четкого выявления структуры, главным образом границ зерен.

Травление путем втирания

Травление путем втирания применяют, чтобы удалить образующийся на поверхности шлифа осадок. При этом кислород воздуха также оказывает влияние на результаты травления.

С помощью слегка скрученного и пропитанного реактивом ватного тампона протирают поверхность шлифа. Усилие трения при этом зависит от прочности осадка. Здесь имеется опасность повреждения поверхности шлифа царапинами, поэтому этот способ травления применяют ограниченно. Пленка осадка, образовавшаяся во время травления, имеет часто большое значение и ее стремятся сохранить.

Если образующийся осадок не позволяет выявить структуру, а ранее указанные виды травления неприменимы вследствие возможного повреждения поверхности, то используют травление переменным погружением.

Травление переменным погружением

При этом виде травления применяют два реактива. Второй реактив растворяет осадок, образующийся в первом растворе, и делает возможным дальнейшее травление. Травление сопровождается наблюдением структуры. Процесс продолжают до четкого выявления структуры.

Комбинированное травление

Если нужно провести окрашивание определенных структурных составляющих, то сначала применяют химическое травление для общего выявления структуры. После этого в другом реактиве выявляют определенные структурные составля-

ющие, например цементит в сплавах железа или интерметаллические фазы в легких сплавах, а также окрашивают поверхность зерен. Первое подготовительное травление обозначают как «предтравление».

Травящая полировка

Травящую полировку часто применяют, чтобы избежать образования окисных пленок. При этом происходит химическое взаимодействие и образуется рельеф, зависящий от сопротивления подложки, на которой проводят полирование. Этот вид травления, разработанный Осмондом [1], позволяет практически исключить царапание образца.

При практическом осуществлении этого травления полировальное сукно, хорошо увлажненное и натянутое, пропитывают реактивом, затем шлифованный образец с легким нажимом перемещают туда и обратно, выписывая цифру восемь.

Если материал, подлежащий травлению, вследствие слишком низкой диссоциации реактива пассивируется, то применяют анодное травление.

Анодное травление

Этот вид выявления структуры предложил в 1896 г. Ле Шателье [2]. Электрический ток проходит через шлифованный образец, подключенный в качестве анода. Высоколегированные сплавы, например железохромистые и хромоникелевые, стеллит и т. д., при анодном травлении быстро пассивируются. Поэтому их подключают как катоды.

При практическом проведении анодного травления в качестве правильной емкости используют платиновый стакан, подключенный к положительному полюсу, с которым в контакте находится погруженный образец. Если в качестве правильной емкости используют стеклянный или фарфоровый стаканы, шлиф кладут на платиновый лист, соединенный с положительным полюсом. Катодом служит платиновая проволока или лист.

Вместо платиновых электродов можно использовать другие электроды, которые не влияя на выявление структуры и практически не растворимы. От электролита зависит, можно ли применять в качестве электродов свинец или нержавеющую правильную цангу (тигельную цангу из хромоникеля). Часто в качестве электродов используют графит, уголь для дуговых ламп.

Источником тока лучше всего служит аккумулятор напряжением 4 В. Если к анодному травлению прибегают редко, то применяют сухую батарею. При постоянном использовании анодного травления устанавливают регулировочный реостат и амперметр (шкала от 0,001 до 1,0 А).

По данным Гоеренса [3], в течение нескольких минут травления плотность тока изменяют от 0,001 до 0,01 А/см².

По американскому стандарту испытаний материалов (ASTM) анодное травление выполняют следующим образом.

Поверхность шлифа смачивают частично или полностью реактивом, служащим электролитом. Катод (платиновая проволока), не касаясь поверхности шлифа, слегка погружают в электролит, при этом желательно передвигать проволоку во время травления, чтобы гарантировать равномерное выявление структуры.

Применяют также метод, когда поверхность шлифа, обращенную книзу, приводят в соприкосновение с электролитом настолько, чтобы она смочилась. Затем шлиф поднимают вверх, не разрывая контакт, насколько позволяет поверхностное натяжение.

В качестве электролита могут служить самые различные растворы, например 10%-ные растворы хлорида, нитрата или сульфата аммония, слабый (0,5%) раствор гидроокиси натрия, 1%-ный раствор неорганической кислоты, 10%-ный раствор щавелевой кислоты и т. д. Как уже упоминалось, этот способ можно использовать для сплавов высокой коррозионной стойкости. Однако его применяют редко, так как в настоящее время значительно лучших результатов для таких сплавов достигают при обычном травлении погружением.

Часто применяют электролитический способ травления, основанный на свойствах металлов растворяться в разбавленных кислотах. Образец вместе с более благородным металлом включают в гальванический элемент, при этом менее благородный металл переходит в раствор, а на другом полюсе выделяется водород.

Кунцем и Хорном [4] предложен оригинальный способ применения электролитического травления — «размерное травление». Они заменили чисто химический способ травления электрохимическим растворением полированной поверхности. При использовании реактивов, которые взаимодействуют только со шлифом, можно вычислить поверхность травления по количеству тока, проходящего через единицу поверхности. Способ позволяет независимо от субъективного впечатления картины травления и типа исследуемого сплава установить определенную величину травления.

Людеринг [40] внес вклад в потенциостатическое (электролитическое) травление, придавая особое значение кулонометрическому (вольтометрическому) определению глубины травления. Применяя неокисляющие растворы, при электролитическом травлении можно создать идентичные условия работы, как с обычными реактивами, а также путем подбора потенциала электрода добиться различного травления одним и тем же раствором. Установление нужного потенциала в подобранном электролите гарантирует растворение металла, не тормозящееся из-за побочных реакций, и вместе с тем позволяет измерять скорость травления в зависимости от силы тока.

Потенциостатирование уменьшает сдвиг потенциала электрода, который происходит из-за протекания различных реакций с обеднением анодного приграничного слоя, как это можно наблюдать при обычных способах травления в окислительных средах. Кроме того, потенциостатирование препятствует превышению потенциала пассивирования образца, которое может привести в галогенсодержащих растворах к избирательной питтинговой коррозии.

Картина электролитического травления доэктоидной стали в спиртовом растворе соляной кислоты получается такой же, как при травлении в спиртовом растворе азотной кислоты. Для выявления структуры зерен анодным травлением применяют раствор персульфата аммония, однако при равной глубине травления перлита границы зерен феррита менее отчетливы, чем при использовании спиртового раствора соляной кислоты.

Теоретическое вычисление потенциала показало, что при травлении в спиртовом растворе соляной кислоты из-за незначительной проводимости создается разность потенциалов на поверхности шлифа. Вследствие этого границы зерен сильнее растворяются и тем самым они отчетливо выявляются. Карбид и фосфид железа выявляются в гидроксиде натрия при различных потенциалах. Условия выявления этих фаз в белом томасовском чугуна в 10 н. растворе NaOH следующие: Fe_3C (темная) — 350 мВ, 190 мА/см², Fe_3P + 100 мВ, 115 мА/см².

Термическое травление

Некоторые металлы, например железо, никель, кобальт, марганец, хром, медь, сурьма, висмут, олово, свинец, цинк и кадмий, при нагревании на воздухе (таллий уже при комнатной температуре) образуют на своей поверхности окисный слой, толщина которого увеличивается с ростом температуры и продолжительностью нагрева. Тамманн с сотрудниками [5—10] проследили зависимость изменения окрашивания от продолжительности нагрева и показали, что процесс подчиняется степенному закону. Из этого они сделали заключение о скорости утолщения слоя, образующегося на поверхности шлифа.

У вышеназванных металлов окисление вызывает «тепловое окрашивание», которое создается интерференцией света в окисной пленке толщиной $(150 \div 300) \cdot 10^{-9}$ м. В соответствии с изменением толщины окисной пленки изменяется ее цвет. На этом основан метод оценки температуры отпуска стали. Порядок распределения цветов совпадает с окраской колец Ньютона. Для полированных образцов нелегированной стали в зависимости от температуры получены следующие цвета: светло-желтый (220—230°С); темно-желтый (240); желто-коричневый (255); пурпурно-красный (265); красно-коричневый (275); фиолетовый (285);

васильково-голубой (295); светло-голубой (315); серебрано-серый (330). Цвет отпуска изменяется при постоянной температуре с течением времени, например при 230° С; 15-мин нагрев дает светло-желтый цвет; 30-мин — красный, 45-мин — голубой; 60-мин — светло-голубой.

Способ теплового травления основан на различии скоростей окисления структурных составляющих с неодинаковым химическим строением, например феррита, цементита, фосфида, а также на различии в ориентации выделившихся кристаллов. Рост анизотропного поверхностного слоя определяется кристаллографическим строением фаз, залегающих в свободном от обработки слое шлифа. Этот способ травления в конце XIX века предложил Мартенс [11]. Позднее его применили Беренс [12] и Осмонд как для железа и стали, так и для меди и ее сплавов. Сид [13] и Вюст [14] применяли способ теплового травления для отличия фосфида железа от карбида железа (цементита). По имени Сиды тройная фосфидная эвтектика получила название «сидит».

Тепловое травление осуществляется следующим образом: образец с чистой и сухой поверхностью шлифа аккуратно кладут на медную пластину и нагревают на горелке Бузена или на песочной бане. Для нагревания также используют расплавленный металл, например олово. Нагрев в расплавленном металле обеспечивает хорошую стабильность температуры. Для лучшего наблюдения за процессом нагрева Сид предложил использовать маленькую нагревательную пластинку, которую он, изолируя, устанавливал на микроскопный столик. При постоянном применении этого метода лучше использовать печь с регулятором температуры.

В процессе нагрева поверхность шлифа наблюдают в отраженном свете. Как только достигнут желаемый цвет, образец охлаждают в ртути или воде, чтобы воспрепятствовать дальнейшему окислению, при этом поверхность шлифа не должна соприкасаться с охлаждаемой жидкостью во избежание образования пятен. Путем торможения процесса окисления можно получить нужное окрашивание и хороший контраст.

Гоеренс и Доббелштейн [15] установили, что тонкий окисный слой на поверхности шлифа имеет неодинаковую прочность. В отдельных случаях при легкой полировке после нагрева одни структурные составляющие могут проступать ярче, чем другие, благодаря этому создается хороший контраст, что особенно важно при фотографировании. Чтобы отчетливее выявить различие между структурными составляющими при тепловом травлении, создают слабое выявление контуров путем предварительного травления.

На некоторых металлах и сплавах, например лигатуре алюминий—медь (50%), после предварительного травления в насыщенном растворе КОН обнаруживают окрашивающее травление не только при термической обработке, но даже после длительного хранения (6—8 мес) на воздухе.

Тонкую пленку на полированной металлической поверхности можно создать при воздействии паров брома, йода или сероводорода. В эксикатор, наполненный концентрированной серной кислотой, опускают несколько кристаллов йода и исследуемый металл (медь, свинец, серебро и таллий). Благодаря взаимодействию паров йода создается интервал окрашивания. Каждый цвет определяется толщиной полученного йодного слоя. Этот способ из-за агрессивности среды применяется редко.}

Способ теплового травления вследствие нежелательного теплового влияния, особенно на чувствительные к отпуску материалы (закаленная сталь), в настоящее время вытесняется способом окрашивающего травления погружением.

Окрашивающее травление погружением

По этому способу структуру выявляют путем «осадочного травления», при котором в результате интерференции и ориентации осадочных пленок различной толщины отдельные структурные составляющие и фазы окрашиваются в различные цвета. Этот вид выявления структуры включает травление сплавов молибдатом, уранилом и ванадатом аммония — по Мелитту [16], окрашивающее травление тиосульфатом натрия — по Клемму [18]. Для алюминия и его сплавов применяя способ, приведенный в работе [17].

На специальном применении и действии окрашивающего травления погружением подробнее остановимся в следующем разделе.

Травление с желатиновым покрытием и последующим окрашиванием

По этому способу, разработанному Вальдовом и Бенедиксом [19], 4%-ный раствор желатины нагревают до 60° С и тонким слоем наносят на подогретую поверхность шлифа. Этот покровный слой твердеет после сушки в течение 0,5—3 мин в 3%-ном растворе формалина. Подготовленный таким образом образец травят в разбавленном, чаще всего спиртовом, растворе азотной кислоты от 1 до 2 мин, промывают в спирте и обрабатывают реактивом, который придает характерное окрашивание образованиям, возникающим во время травления и содержащимся в желатиновом слое. Вместо желатины можно использовать бесцветный лак, нитроцеллюлозу, разбавленную амилацетатом. Принцип выявления включений такой же, как с желатиновым покрытием.

Травление с желатиновым покрытием и одновременным окрашиванием

По этому способу в желатиновый раствор вводят одновременно средства травления и окрашивания. 5 г желатины размягчают в течение ~0,5 ч в 20 мл дистиллированной воды, затем растворяют при умеренном нагреве на водяной бане и добавляют 10—20 мл глицерина. Заранее приготовленный раствор перед травлением немного нагревают (разжижают) и смешивают с соответствующими добавками, растворенными в возможно меньшем количестве воды. Желатина легко разлагается, особенно если добавляют кислоту, поэтому предварительно приготовленный раствор хранится ограниченное время.

Готовый раствор наносят на слегка подогретую поверхность шлифа тонким слоем деревянной или стеклянной палочкой.

Микроскопические исследования можно проводить сразу после нанесения глицеринового слоя или после определенного времени воздействия и промывки теплой водой.

Данный способ исследования материалов аналогичен микрохимическому анализу, его применяют для выявления включений сульфидов в железе и стали.

Метод отпечатков

Метод отпечатков был известен раньше, чем была разработана металломикроскопия. На поверхности шлифа при его изготовлении возникает рельеф, с которого можно снять отпечаток, как это делают в технической графике при изготовлении гравюр на дереве. Сорби [20] сообщил о получении «естественного отпечатка». Каждый отпечаток представляет собой картину исследуемого образца в натуральную величину. Поэтому все способы отпечатков относятся к области макрорасследований.

При изготовлении отпечатка особое значение придают несущему слою (фотобумага, бумага с желатиновым покрытием). Несущий слой пропитывают соответствующим реактивом и наносят на определенное время на поверхность шлифа. Картина отпечатка создается в результате взаимодействия кислоты и элементов сплава. Образующаяся соль в свою очередь реагирует с солью несущего слоя, например с бромистым серебром фотобумаги, и вызывает окрашивание. В данном случае раствор непосредственно реагирует с выявляемым включением.

В некоторых случаях выявляемый элемент переносят с помощью соответствующего растворителя на несущий слой и картину отпечатка выявляют в подбранном реактиве. Таким образом, картину отпечатка можно получить прямым или косвенным способом (способ выявления).

Рассматривая известные способы получения отпечатков, например для выявления сульфидов, окислов, фосфора, не наблюдали отклонений от общего принципа. Исключение составляет электрохимическое изготовление отпечатка, при котором бумага, пропитанная соответствующим реактивом, закладывается

между поверхностью шлифа и другой шлифованной металлической поверхностью. Во время электролиза, при котором шлиф подключается как анод, растворяются определенные составляющие образца. Растворенные элементы при взаимодействии с компонентами бумаги вызывают окрашивание, которое фиксируется на ней.

Выявление структуры при высоких температурах

Для исследования изменений, которые претерпевают чистые металлы, сплавы и химические соединения в результате нагрева, предложено несколько способов. Саните [21] предложил полированный образец опускать в расплавленный хлористый кальций. В расплавленной соли образец нагревается до соответствующей температуры и его структура выявляется путем взаимодействия с хлористым кальцием, а также, вероятно, благодаря воздействию с кислородом, растворенным в соли. Так как этот способ не всегда давал удовлетворительные результаты, его применяли в исключительных случаях.

По методу Оберхоффера [22] образец помещают в вакуум при соответствующей температуре и обрабатывают газообразным травящим веществом, например соляной кислотой. Для этого способа необходима довольно сложная аппаратура.

Хорошие результаты получают, если полированный образец после нагрева в токе азота протравить газообразной соляной кислотой, что подтверждено Байковым [23] и Варком [24] при исследовании сплавов железо—углерод.

Травление расплавленными солями, например хлористым натрием, при одновременном электролизе применяют для выявления структуры платины, ее сплавов и металлов платиновой подгруппы.

На полированном образце после нагрева и охлаждения в вакууме или нейтральном газе обнаруживают границы зерен, возникающие при нагреве. Часто границы представляют собой двойную сетку. Ее возникновение объясняют поразному. По предположению Кэрмана она образуется под действием газовых делений из шлифа. Так как двойная сетка образуется также в металлах без полиморфного превращения, как показали параллельные опыты на чистой меди и переплавленном электролитическом железе, Зауэрвальд, Шульце и Яквирч [26] предположили, что сетка границ зерен, возникающая при высоких температурах, обусловлена рекристаллизацией и изменением объема.

Границы зерен, выявленные тепловым травлением в расплавах солей, — широкие, а в вакууме или нейтральном газе — тонкие. Широкие границы зерен указывают на внедрение соли в зеренный шов, который образуется при перекристаллизации вследствие неравномерного расширения и сжатия.

Магнитное железо от немагнитного α -железа нельзя отличить путем теплового травления. При превращении A_3 вследствие объемного изменения образуется рельеф. В результате образования двойников γ -железо можно отличить от α -железа. После протравливания в азотной кислоте при комнатной температуре становятся отчетливыми обе фазы, после этого шлиф подвергают тепловому травлению выше превращения A_3 в токе водорода. У возникающих зерен γ -железа обнаруживают двойники и сильную шероховатость.

При всех тепловых травлениях в расплавленных солях или газе (водород, азот) железоуглеродистые сплавы обезуглероживаются.

В кислородсодержащих медных образцах при тепловом травлении в вакууме можно обнаружить границы зерен и двойники с выраженной параллельной направленностью в плоскости зерна [27]. У чистой меди это явление при тепловом травлении не наступает даже в кислородсодержащей атмосфере.

Эссер и Корнелиус [28] разработали вакуумный нагревательный стол. С помощью этого стола, соединенного с микроскопом, исследуют структуру в вакууме при температуре до 1100°C . Травления образца при этом не происходит.

Гудцов и Лозинский [29] выявляли структуру армо-железа путем нагрева при 1200°C в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. Возникающее различие окраски объясняется различной химической активностью или анизотропией зерен. Обобщив данные по применению теплового травления шлифов в вакууме, газах и солях Олей [30].

Если на полированный металлический шлиф напылить диэлектрический слой с высоким показателем преломления, например из окиси титана, то разница в отражательной способности различных структурных составляющих вследствие многократного отражения увеличивается. При этом выявляется различие в окраске. Этот метод в металлографическую практику ввел Пепперхофф [63, 64].

Примеры выявления структуры путем интерференции слоя напыления приводят Пепперхофф и Бюлер [65]. Диэлектрический слой из TiO_2 обладает высоким показателем преломления ($n = 2,6$), который позволяет исследовать металлические фазы. Напыляют такую толщину слоя, которая бы окрашивала металлическую поверхность в пурпурный цвет. Минимум интерференции лежит в желто-зеленой области спектра, в которой глаз обладает максимальной чувствительностью к разделению. В образцах с мартенситом и остаточным аустенитом в стали с содержанием 1% С и 1% Мп (1150°C , 1 ч, ледяная вода), с мартенситом на границах зерен хромоникелевой стали 18/10 (1300°C 15 мин, вода + 650°C 10 000 ч, воздух), а также на образцах мартенсита в сплаве железо — никель с 33% Ni (-196°C , 10 мин) после напыления TiO_2 благодаря интерференции напыленного слоя были различимы структурные составляющие (независимо от их числа), расположенные одновременно рядом друг с другом. Разграничение фаз обычным травлением в данном случае невозможно. При интерференционном выявлении поверхность шлифа не изменяется, так как химического взаимодействия не происходит. Поэтому различные структурные составляющие реально воспроизводятся по величине и форме. На образце феррохрома с содержанием 70% Cr и 4,9% С (500°C , 250 ч, воздух) при напылении TiO_2 четко разделены светлый твердый раствор Fe — Cr и светло-серый Me_{23}C_6 , а также темный гексагональный Me_7C_{23} . На мартенсите стали с содержанием 1,5% С и 1% Мп (1150°C , 1 ч, ледяная вода + 100°C , 1 ч, воздух + 180°C , 1 ч, воздух) после напыления TiO_2 и исследования в поляризованном свете (+N) вследствие магнитооптического эффекта Керра была обнаружена ферромагнитная структура [65]. Этот способ позволяет очень хорошо распознавать различные структурные образования в кубическом и тетрагональном мартенсите.

Шюллер и Бюлер [66] исследовали возможность выявления структуры на одном и том же месте образца в результате интерференции слоя напыления и применения специальных реактивов. Комплексное исследование структуры позволяет правильное идентифицировать фазы. Исследованы стали X5CrNi 18,9 (1300°C , 15 мин, вода + 650°C , 10 000 ч), X10CrNiNb18,9 (1360°C , 30 мин, вода), X10CrNiMoTi 18,10 (1300°C , 15 мин, вода + 800°C , 3000 ч) различными способами выявления структуры. На образцы напыляли TiO_2 или ZnSe. Сравнение способов выявления структуры путем интерференции слоя напыления с тепловым травлением, травлением щелочным раствором KMnO_4 (реактив Гроесбека), а также с электролитическим травлением 10%-ным водным раствором уксуса свинца показало, что во многих случаях были получены аналогичные результаты. Неизвестные фазы уверенно можно идентифицировать с помощью интерференции слоя напыления.

Травление путем катодного распыления

Об удовлетворительном выявлении структуры путем катодного распыления сообщено в работе [31]. Шлифованный образец устанавливают в качестве катода в электронной лампе (разрежение от 0,05 до 0,005 мм рт. ст.), анод лампы сделан из алюминия. При продолжительности эксперимента от 15 с до 10 мин в лампе создается напряжение от 2000 до 7500 В постоянного или переменного тока. В результате различной способности к распылению структурных составляющих выявляется структура образца. Структура медносеребряных сплавов хорошо проявляется после 15 с обработки, при этом первичный твердый раствор (особенно в литых образцах) и твердый раствор, богатый медью, в эвтектике окрашиваются в темно-коричневый цвет. Для успешного травления необходимо, чтобы образец содержал более одной, минимум две фазы, которые обладают различной склонностью к распылению. Так, медноцинковые сплавы с 28% Cu хорошо протравли-

ваются в течение 10 мин, в то время как эвтектические сплавы кадмий — цинк и свинец — олово не травятся катодно.

Травление этим способом гетерогенного платинового сплава дает положительные результаты.

Бенедикс [32] опробовал аналогичный электрический способ распыления для макроскопического исследования. В работе [33] металлическую поверхность подвергали катодному облучению в ионизированном аргоне.

Попенова и Фример [34] травили металлы в газовом разряде. Они применяли для большинства высокоплавящихся металлов неон при вакууме 0,1 мм рт. ст., напряжение и сила тока составляли соответственно 5 кВ и 5 мА. Авторы показали на микрофотографиях, полученных на оптическом и электронном микроскопах, протравленные таким способом поверхности двух сталей с зернистым и пластинчатым перлитом.

Невкирк и Мартин [35] сообщили о способе выявления структуры спеченных золотоникелевых сплавов ускоренными ионами криптона в вакуумной аппаратуре.

Хильберт [44, 45] дал описание высоковакуумной установки и применил катодное вакуумное травление для металлографического анализа материалов, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

**ПАРАМЕТРЫ* КАТОДНОГО ВАКУУМНОГО ТРАВЛЕНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Материал	Напряжение разряда, кВ	Давление газа, мм рт. ст.	Время травления, мин
Медь	5	$5 \cdot 10^{-3}$	3—5
Никель	5	$6 \cdot 10^{-3}$	10—15
Серебро	5	$6 \cdot 10^{-3}$	2—5
Алюминий	5	$6 \cdot 10^{-3}$	20
Железо	5	$6 \cdot 10^{-3}$	15
Сталь углеродистая	6	$8 \cdot 10^{-3}$	5—10
Сталь хромистая	5,5	$8 \cdot 10^{-3}$	15
Уран	5	—	20—40
U—Si (спеченный сплав)	6	$3,5 \cdot 10^{-2}$	30
UO ₂ (спеченный)	5	$3,5 \cdot 10^{-2}$	20

* Плотность тока составляла 0,5—1,5 мА/см².

Ведение процесса с этими параметрами позволило получить глубокое и контрастное травление, поверхность шлифов была гладкой, свободной от осадков.

Вакуумное окисление металлических материалов при плотности тока 0,5—1,5 мА/см² Хильберт проводил при следующих напряжениях разряда (кВ) и продолжительности травления (мин) соответственно: сталь углеродистая 5; 6—10; железо 7; 6—8; медь 6; 5—7; уран 5; 10; урано-кремниевые спеченные материалы 5; 10. Из-за притока воздуха давление аргоно-воздушной смеси поднималось от $5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

В работе [45] представлены цветные структуры, полученные вакуумным окислением различных материалов: урановых и циркониевых листов, никеля (99,8%), меди, стали (25,13% Cr), циркониево-никелевых сплавов и т. д. Перед началом окисления в камере создают вакуум 10^{-4} мм рт. ст. Затем ее тщательно промывают аргоном и при давлении $8 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. производят газовый разряд при напряжении 5 кВ и плотности тока 0,2—0,5 мА/см². Аргоно-дуговую бомбардировку продолжают 3—5 мин. При катодном глубоком травлении ионный об-

стрел проводят 5—30 мин в зависимости от материала. После стабилизации аргонного потока (напряжение 5 кВ, давление $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) включают игольчатый вентиль воздуха и проводят окисление в течение 1—10 мин в зависимости от материала.

2. УСЛОВИЯ ТРАВЛЕНИЯ

Большое значение при травлении наряду с составом травителей имеют продолжительность травления и температура реактива; также необходимо учитывать некоторые другие показатели, которые влияют на результаты травления.

Продолжительность травления

Продолжительность травления, т. е. время воздействия травящего реактива, определяется не только степенью диссоциации раствора, его температурой и химическим составом, но также плоскостью фаз, подлежащих выявлению. Кратковременное травление (менее 1 мин), т. е. выявление границ и поверхностей зерен, если позволяет окраска травильного раствора, проводят без замера времени. Результат травления оценивают по внешнему виду шлифа. Время, как правило, указывают ориентировочно. В травителях темного цвета, например перманганате калия, или при длительном травлении от одного до нескольких часов, невозможно оптически проследить процесс травления, поэтому необходимо давать ориентировочное время травления.

Температура травления

Лоскиевич [36] исследовал влияние продолжительности и температуры травления на выявление структуры углеродистой стали азотной и пикриновой кислотами. Продолжительность травления определяли по времени, которое было необходимо для отчетливого выявления пластинчатого перлита и границ зерен феррита без значительного растравливания. При определенной температуре было найдено время для достижения лучшего результата травления путем изменения концентрации реактива. На рис. 10 для стали с содержанием 0,3% С представлена зависимость длительности травления от температуры реактива. Эта зависимость имеет приблизительно линейный характер.

При работе с азотной кислотой следует помнить, что она протравливает границы зерен при низких температурах (18—20°С), а при высоких температурах выявляет поверхность зерен. Поэтому ее не применяют в экспериментах «продолжительность травления—температура».

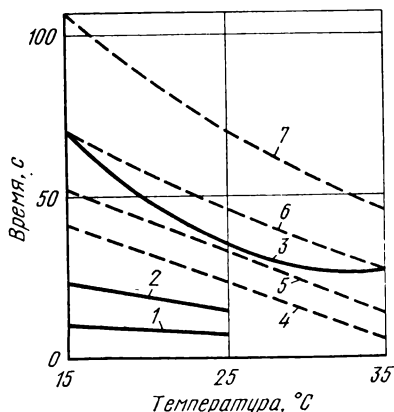


Рис. 10. Влияние температуры на длительность травления перлита в стальном образце с содержанием 0,30% С [36]. Сплошная линия — спиртовой раствор азотной кислоты, пунктирная — спиртовой раствор пикриновой кислоты;
1 — 10%-ная HNO_3 ; 2 — 5%-ная HNO_3 ; 3 — 2%-ная HNO_3 ; 4 — насыщенная пикриновая кислота; 5 — насыщенная (75%) пикриновая кислота; 6 — насыщенная (50%) пикриновая кислота; 7 — насыщенная (25%) пикриновая кислота

Скорость реакции травления, а также результат травления во многом зависят от того, движется ли шлиф или перемешивается реактив во время травления. Сразу же после погружения в реактив необходимо передвигать образец не только для того, чтобы устранить прилипшие пузырьки воздуха, но в первую очередь, чтобы выравнивать возникающую при химическом растворении разность концентраций, которая тормозит выявление структуры. Пикриновая кислота, например, вследствие изменения концентрации образует темный слой нерастворимого вещества, который тормозит травление. При длительном травлении перемешивать раствор удобнее с помощью мешалки.

При вертикальном положении образца в травильном растворе продукты реакции смываются и неблагоприятно влияют на поверхность шлифа, находящуюся в непосредственной близости ко дну травильной ванны. Поэтому также необходимо передвижение шлифа или перемешивание реактива.

Лиль [37] установил, что при травлении технических железных сплавов возникают значительные поверхностные напряжения (напряжения сжатия), что выражается в увеличении параметров решетки (от $4 \cdot 10^{-4}$ до $9 \cdot 10^{-4}$ единиц). Это поверхностное состояние, напряжение травления, создается предположительно во время снятия поверхностного слоя химическим или электролитическим способом при определенной концентрации кислоты. Величина напряжения травления зависит от материала, от его термообработки (тонко- или грубозернистая структура), а при электролитической полировке — также от плотности тока, и не зависит от вида применяемой кислоты. Имеются различные гипотезы, объясняющие возникновение напряжения при травлении. Точка зрения, которая основана на том, что при термообработке загрязнения и примеси выделяются дисперсно на границах зерен и мозаики и что вследствие сильного взаимодействия с реактивом в этих зонах напряжения травления должны сниматься, является самой достоверной. Это подтверждается тем, что у электролитического железа не обнаруживаются никаких изменений постоянной решетки. В результате возможного наложения внутренних напряжений и напряжения травления усложняется определение фактического напряженного состояния.

3. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ И КОНЕЧНАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ШЛИФОВ

Получение хорошей структуры при травлении зависит не только от условий травления, а также определяется видом предварительной и конечной обработки шлифа.

Предварительная и конечная обработка

Для получения чистой травленной поверхности предварительную и конечную обработку образца проводят чистым этиловым спиртом. Если даже нет необходимости в предварительном обезжиривании шлифа, то, чтобы дольше сохранить чистым травитель, шлиф перед каждым травлением обезжиривают. Предварительная обработка шлифа в спирте, если не используется спиртовой травитель, гарантирует равномерное взаимодействие реактива с поверхностью шлифа.

Конечная спиртовая обработка обезживает шлиф, промытый в дистиллированной или водопроводной воде для удаления травителя, и вместе с тем препятствует коррозии (водяным пятнам).

Использование денатуратного спирта и керосина или бензина не рекомендуется, так как они не полностью испаряются и могут дать не чистую (пятнистую) структуру. Сушат травленные образцы путем промокания мягким чистым сукном или потоком горячего воздуха (феном), особенно если необходимо сохранить механически легко повреждаемую пленку осадка травления. Осадочные пленки, растворимые в воде, для полного удаления остатков травителя промывают только в спирте.

Протравленные шлифы, особенно те, которые трудно обрабатывать и травить, стремятся по возможности дольше сохранить для макро- и микроисследований.

Большие образцы (макрошлифы), которые не помещаются в эксикаторы, защищают от атмосферной коррозии лаковым покрытием (цapon-лак) или вазелином. Шлифы, подлежащие хранению, не должны содержать остатков травителей и быть совершенно сухими. При покрытии лаком образцы желательно нагревать до 25—30° С (тепло рук).

Макроструктура, покрытая лаком, видна, и так же как под слоем воды, повышается ее контрастность, что улучшает воспроизведение при фотографировании. У микрошлифов картина травления изменяется значительно быстрее, чем у макрообразцов. Лаковые покрытия удлиняют срок исследования. Вместо лака образцы можно смазывать очищенным вазелином или бескислотным маслом. Жировые покрытия перед микроисследованиями необходимо удалять спиртом или другим растворителем, например ацетоном.

Шлифы хранят в стеклянных эксикаторах, в которые для интенсивного просушивания помещают безводный хлористый кальций, пентоксид фосфора, концентрированную серную кислоту или голубую соль кобальта, меняющую свою окраску на розовую при поглощении воды. Соли кобальта имеют то преимущество, что при нагреве они обезвоживаются, приобретают голубую окраску и могут вновь применяться. Такие же свойства имеет силикагель.

Глава III

МЕТОДЫ И ПРИРОДА ТРАВЛЕНИЯ

Способы травления подразделяют на способы, пригодные для микроскопических или макроскопических исследований. При травлении выявляют все многообразие структурных составляющих, распределение элементов, а также ориентацию зерен.

1. МЕТОДЫ ТРАВЛЕНИЯ

Макротравление

При макроскопических исследованиях изучают натуральную структуру шлифа или увеличенную с помощью сильной лупы (20—30-кратной). Эти незначительные увеличения позволяют получать большую глубину резкости (различие по высоте между структурными составляющими сильно растворяющимися и нерастворяющимися) и применять агрессивные травители — макротравители. Исследования при небольших увеличениях позволяют оценить свойства структуры и различать физические и химические свойства по всей поверхности шлифа, поэтому говорят об обзоре структуры. Макротравление выявляет текстуру литья, прокатки,ковки и ливкацию. Макроструктура позволяет выяснить до известной степени «историю» материала.

Макротравитель необязательно должен выявлять структуру настолько контрастно, чтобы ее можно было изучить только макроскопически. В большинстве случаев способы травления позволяют исследовать материал макро- и микроскопически. Даже если картина структуры показывает макроконтраст, глубина резкости пропорциональна большому увеличению. Поэтому грубая структура и грубое выявление структуры означают два различных понятия. Грубая структура может быть выявлена с помощью микроисследования. Грубое выявление структуры относится к применению сильного травителя.

Способы выявления макроструктуры подразделяют следующим образом:
1. Глубокое травление проводят с большой или короткой продолжительностью, применяя сильные растворы неорганических кислот, действие которых

разрушительно. Глубина травления дает представление об общих свойствах образца. Действие реактива при глубоком травлении на материал может быть очень различным. Оно зависит как от степени разбавленности и температуры раствора, так и продолжительности травления. Как правило, более сильные контрасты получают при кратковременном травлении сильными кислотами. Применение разбавленных реактивов приводит к удлинению травления.

Различные дефекты (трещины, газовые пузыри, включения различной химической природы) и структурные явления, например литая структура (дендритная структура), ликвация и строчечная структура, при применении глубокого травления могут выразиться, поэтому к результатам глубокого травления нужно подходить осторожно.

2. Макротравление применяют преимущественно для выявления общей структуры. Макротравление позволяет сделать заключение о ликвации, о качестве сварного соединения, о структуре, получаемой при холодной обработке (волоконистая и строчечная); оно служит также для выявления грубой структуры (макрозерна). Реактивы для выявления общей структуры обладают свойствами микротравителей.

3. Способ отпечатков применяют исключительно к области макроисследований. Вид отпечатка дает во многих случаях сведения о числе и величине включений (сульфидов, окислов), т. е. о степени чистоты, но не характеризует структуру. Некоторые способы отпечатков позволяют определить распределение элементов, например фосфора как примесного элемента в твердом растворе основного материала.

Отпечаток является зеркальной картиной шлифа в натуральную величину. Его можно изготовить на фототехнической пластинке, например диапозитивной, и дополнительно увеличить.

Микротравление

Тонкую структуру выявляют с помощью микротравителей. Исследования микроstructures проводят при 50—1500-кратных оптических увеличениях. Основной задачей микротравления является расчленение структуры для каждого выбранного типа выявления, например для выявления границ зерен и тонких выделений (сегрегации), которое возможно при правильном соотношении выбранного увеличения к глубине резкости при одновременном хорошем просмотре структуры. Микротравление может применяться для выявления всех видов структуры; а также в тех случаях, когда должна быть выявлена только общая структура (зеренная, литая) или распределение какого-либо сопутствующего или легирующего элемента. Микротравление позволяет использовать шлиф без дополнительной обработки при фотографировании макро- и микроструктуры.

2. ПРИРОДА ТРАВЛЕНИЯ

При металлографическом выявлении структуры стремятся сделать видимым кристаллическое зерно металла или сплава. Границы зерен выявляет реактив, который воздействует на зерно без значительного взаимодействия с плоскостью зерна.

Выявление границ зерен

Выявление границ зерен зависит от величины угла их границ. Граница зерна представляет сечение плоскости шлифа плоскостью разграничения кристаллов. Можно наблюдать, что граница на одной стороне зерна выявляется плохо вследствие приблизительно одинаковой ориентации соседнего кристалла и обнаруживается на другой стороне зерна в результате большой разницы в ориентации. С увеличением продолжительности травления границы зерен утолщаются вследствие увеличения глубины резкости и распространения плоскости границ зерен в третьем измерении (образуется большой уступ). Лакомбе и Яннаквис [1] на

образца чистого алюминия установили, что границы зерен тем слабее вытравливаются, чем меньше разница в ориентации между соседними зернами.

Существует множество гипотез, в которых пытаются объяснить появление этого граничного слоя. По теории Таммана [2], ширина границ зерен зависит от степени чистоты материала. Границы зерен — это продукт (промежуточное вещество), который в виде пленки окружает растущий при затвердевании кристалл до столкновения с растущим соседним кристаллом. Этот промежуточный продукт как загрязненная масса растворяется реактивом для выявления границ зерен значительно сильнее. Вследствие этого границы зерен расширяются.

Существует также мнение, по которому граничная линия между кристаллами представляет собой пластинчатобразные пустоты. Убедительной является теория, по которой границы зерен представляют собой более или менее ограниченные локальные равновесные нарушения плоскостей решетки, ненасыщенной в данном месте. Едва видимые линии скольжения, вызванные незначительной деформацией — результат нарушения решетки.

Для выявления границ зерен проводят предварительное травление, намечающее контуры. Такое травление очищает структуру и подготавливает ее для последующего выявления. В качестве примера можно привести травление для выявления границ зерен железоуглеродистых сплавов с низким содержанием углерода для последующего выявления цементита или фосфида. При некоторых способах травления можно комбинировать контурные реактивы для выявления границ зерен с окрашивающими реагентами.

Природу и свойства границ зерен поликристаллических материалов подробно описывает Люке [3].

Выявление поверхности зерен

При выявлении поверхности зерна максимальная глубина резкости больше, чем при выявлении границ зерен. Поверхность зерна вследствие «террасы», образующейся при химическом взаимодействии, оказывается шероховатой. При вращении образца, протравленного для выявления поверхности зерна, каждый кристалл с изменением угла падения света к его оси достигает наивысшей или наиминишей степени освещения. Такой вид отражения обозначен Чохральским [4] как «периодическое отражение». Это явление зависит в первую очередь от того, в каком направлении кристалл рассечен плоскостью шлифа и является ли положение оси и плоскости кристалла благоприятным для химического взаимодействия с реактивом.

Травление поверхностей зерен выявляет различия в ориентировке зерен поликристаллического материала. Идеальным является такое состояние, когда существует неомогенное (неоднородное) рассеяние агрегата зерен, т. е. имеется разориентированность. В противоположность этому однородное отражение можно наблюдать при исследовании кристаллического материала, деформированного на холоду с большой степенью обжатия. Кристаллы, расположенные определенным образом к направлению приложения силы, получают одну и ту же ориентировку. С увеличением степени деформации доля периодического отражения уменьшается до полного его исчезновения.

Кристаллографическую ориентацию отдельных кристаллов можно определить рентгенографическими исследованиями, методом отпечатков по Тамману и Мюллеру [5], а также по травлению поверхностей зерен и фигурам травления:

а) по методу максимального блеска (сверкания) при травлении поверхности зерен по Тамману и Майеру [6];

б) простым методом измерения (отражательный гониметр) интенсивности отражения по Чохральскому [7], а также по травимости поверхности зерна;

в) путем выявления фигур травления. В работе [8] применяли этот метод для определения плоскости симметрии в столбчатом зерне и в ферритных пластинах, возникающих во время кристаллографического индицирования секущих плоскостей зерен;

г) путем оценки расположения дендритов [10], по травимости плоскости зерна или по макротравлению.

Если отдельные кристаллики материала в соответствии с их расположением по отношению к плоскости шлифа вытравливаются сильно, то возникает явление, известное в минералогии как образование фигур травления. Под фигурами травления понимают контуры среза поверхностью шлифа плоскостей куба кристалла, обнаженных в результате избирательного вытравливания. Величина фигур травления, называемых также еще «ямками травления», зависит от реагента и продолжительности травления. В плоскости зерна фигуры травления одно-типны и имеют одинаковое расположение. Однородные фигуры травления указывают на кристаллографически однозначные плоскости, разнородные фигуры травления принадлежат кристаллографически различным плоскостям. Итак, фигуры травления находятся во взаимосвязи с симметрией кристалла. Принципиального различия между выявлением плоскости зерна и фигур травления зерен нет, однако выявление фигур может происходить точно по граням и углам элементарного куба. Беренс [11] наблюдал фигуры травления на олове, которые он тогда объяснял иначе. Благодаря Даниэльсу, Леудольту и Баумхауеру [12], фигуры травления кристаллов были истолкованы в соответствии с современной теорией.

Природа прожилок

Природа прожилок в структуре, появляющейся в зернах многих металлов и сплавов, еще не совсем ясна. Они могут быть вызваны субструктурой. По мнению Ханеманна, Шрадер и Тангердинга [13], прожилки в структуре обусловлены в феррите тонкими выделениями (третичными составляющими) цемента и нитрида. Тангердинг [14], Эйлендер и Корнелиус [15] образование субструктуры объясняют тем, что кристаллы феррита при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении растут в форме кристаллического скелета, отдельные части которого обнаруживают незначительное различие в строении решетки. Возникающее нарушение усиливается вследствие выделения третичных составляющих на местах стыка.

Субструктура может появиться даже в очень чистых сортах железа, например в карбонильном и армко-железе. Особенно часто ее наблюдают в малоуглеродистых сталях с грубым зерном. Границы субзеренной структуры выявляются в форме довольно длинных прожилок или ряда точек, которые подразделяют зерно в виде неравномерной прерывистой сетки. Аммерманн и Корнфельдт [16] установили, что в зернах, которые возникают при рекристаллизации после холодной деформации, вследствие интенсивного роста кристалла прожилки не образуются. Они появляются только в зернах, которые образуются при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении при охлаждении.

Выявление литой структуры

Все литые металлы и сплавы, не подвергнутые обработке, обнаруживают литую структуру, известную еще под названием «закристаллизованная» или «первичная структура». Зерно закристаллизованной структуры, особенно у сплавов с образованием твердого раствора, выявляется в иных условиях травления, чем зеренные структуры сплавов, подвергнутых обработке. Однако в первичной структуре также могут быть выявлены границы и поверхность зерен, фигуры травления. В литых сплавах выявляют дендритную структуру, типичную для твердого раствора. Зерна по составу не однородны, при кристаллизации центральная зона (начало кристаллизации) имеет иной состав, чем внешняя часть (конец кристаллизации). Это явление называют ликвацией твердого раствора. Изменение концентрации происходит постепенно. Химическая неоднородность кристалла зависит от диффузионной способности взаимодействующих легирующих элементов. У многокомпонентных сплавов неоднородность твердого раствора определяется примесными и легирующими элементами, имеющими самые низкие коэффициенты диффузии, например фосфор в технических железных сплавах. Инертность фосфора настолько велика, что несмотря на $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение и на дополнительный выравнивающий отжиг (диффузионный отжиг), первичная структура (дендриты

фосфорного твердого раствора), сохраняются. Даже после холодной обработки и последующей термообработки неоднородность фосфора остается. Травление первичной структуры, которое проводится почти всегда макротравителями, считается законченным, когда выявляют распределение элемента, ликвация которого в сплаве происходит в наибольшей степени; а также, когда у зерен вторичной структуры, возникшей в результате полиморфного превращения и термообработки (рекристаллизация, смягчающий отжиг и т. д.), обнаруживают новую ориентацию.

Термин «первичное травление» предложил Оберхоффер [17] для выявления структуры, которое позволяет различать химический состав первичных кристаллов. Термин «вторичное травление», введенный также Оберхоффером, не может быть признан. Под вторичным травлением понимают выявление структуры, которая возникает при аллотропном превращении, эвтектоидной кристаллизации или рекристаллизации.

Явления травления, обусловленные распределением легирующих и примесных элементов

Известно, что распределение определенного элемента, находящегося в твердом растворе или в форме соединения, может быть определено при выявлении общей структуры. Способы травления для выявления распределения углерода, фосфора или серы рассмотрены на соответствующих примерах.

Если определенная структурная составляющая, например, цементитная или фосфидная фазы в технических железных сплавах, β -твердый раствор в латуни или алюминид меди в сплавах легких металлов, выявляется или окрашивается без вытравливания остальных структурных составляющих, то происходит идентифицирующее травление.

Штриховое травление с ориентированным осаждением

При травлении сплавов Al — Cu — Mg 1%-ным холодным гидроксидом натрия на поверхности шлифа образуется медный осадок, который вызывает периодическое отражение [18]. При удалении осадка с влажной травленной поверхности шлиф становится неконтактным.

Кеперник предложил [18], что это травление (как способ выявления поверхности зерна) основано на преломлении световых лучей медной пленкой или на отражении кристаллической структуры материала, которая передается пленке. Явление периодического отражения при травлении было обнаружено Борхард в 1944 г., которая также провела первые исследования штрихового травления. Борхард наблюдала при травлении шлифов сплавов Al — Cu — Mg характерные сетки и блики на плоскости зерна, признанные за периодическое отражение. Эти сетки и штрихи возникают во время сушки при усадке медного осадка, который, пока он влажный, покрывает плоскость шлифа коричневым налетом. Штриховка тесно связана с кристаллическим строением фаз, расположенных под осадком. После подробного исследования, которое проводилось с целью использования штрихового травления для определения ориентации, по Кострону [19], было установлено, что между травлением для выявления поверхности зерен, например сплавов Al — Cu — Mg, по Келлеру [20], и штриховым травлением имеется характерное различие. У зерен, остающихся при выявлении их поверхности относительно светлыми, проявляется отчетливая картина штрихов.

Вследствие этого штриховое травление применяют для определения ориентации зерен, так как штриховка зерна представляет вектор направления роста кристалла, в то время как при выявлении поверхности зерен каждое зерно в светлом поле приобретает определенную освещенность. На октаэдрической поверхности штрихи не имеют предпочтительной ориентации, на додекаэдрической поверхности они лежат параллельно грани куба.

Клемм наблюдал штрихи при травлении α -литой бронзы и феррита тиносульфатом натрия. На толстой пленке сульфида, получаемой при длительном травлении, после некоторого времени обнаруживают усадочные трещины, так же как на медной.

В этом случае на первый план выдвигается выявление свойств, в то время как способ и природа травления остаются второстепенными. В качестве примера выявления особых свойств материала можно привести явление отпускной хрупкости стали. Коену, Хурлиху и Якобсену [21], а также Клемму удалось обнаружить отпускную хрупкость в сталях путем принципиально различных способов травления и видов исследования. К особым типам травления следует отнести выявление напряжений, например по Фраю [23].

Глава IV

ХИМИЯ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ВЫЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ

Выбор травителя осуществляется, в основном, по лучшим результатам, полученным в систематическом ряду опытов, т. е. субъективно. Теоретические разработки используются редко, хотя очевидно, что такой подход должен значительно облегчить выбор травителя, во многих случаях он является единственно возможным.

1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТРАВЛЕНИИ

Основные положения

Травление металлов связано, как правило, с электрохимическими процессами.

Электрохимическое поведение металла в правильном растворе в основном зависит от разности потенциалов. $\alpha + \beta$ -латунь — типичный сплав, на котором локальные токи образуются в результате разности потенциалов [1]. В твердом растворе разность потенциалов проявляется при зонном распаде.

Гальванические локальные элементы образуются вследствие химических и физических различий. Пивоварский [2] предложил следующую электрохимическую классификацию металлических материалов (материал в левом столбце благороднее стоящего в правом):

металл мягкоотожженный
металл окисленный
металл не обработан
чугун
металл в концентрированном
электролите
металл в перемешиваемом
растворе
металл в медленно циркулиру-
ющем или неподвижном
электролите

металл холоднодеформированный
металл неокисленный
металл обработан
железо
металл в разбавленном электро-
лите
металл в неперемешиваемом
растворе
металл в быстро циркулиру-
ющем электролите

Однако образование локальных элементов позволяет выявлять физические и химические различия в исследуемом металле. Для этих целей используют соответственно кислоты различной концентрации.

Ионы, переходящие в раствор при травлении, могут с анионами диссоциированного реактива (Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- и т. д.) образовывать нерастворимое соединение, которое при определенных условиях покрывает шлиф неметаллическим слоем. При определенных концентрациях кислоты и температурах реактива может наступить полная пассивация металла вследствие образования тонкой

окисной пленки. Азотная кислота пассивирует алюминий, однако при травлении стали позволяет выявлять включения [3].

Установлено, что травление металлического шлифа — управляемый коррозионный процесс, поэтому можно подобрать оптимальные условия для соответствующего выявления структуры.

Растворитель

Действие травителя зависит от природы реактива и средств разбавления. Концентрация воды в травителе оказывает большое влияние на его диссоциацию.

Бенедикс и Зедерхольм [4] изучали это явление. Оказалось, что слабо диссоциированный раствор, например спиртовой раствор 0,1%-ной азотной кислоты, пассивирует шлиф. Окисная пленка не образуется, если в этом растворе увеличить степень диссоциации травителя разбавлением водой. В растворе азотной кислоты скорость взаимодействия зависит от природы растворителя и растет с увеличением электрической проводимости [5]. Растворители по уменьшению проводимости и степени диссоциации можно расположить в следующий ряд: вода, метиловый спирт, этиловый спирт, глицерин, пропиловый спирт, изоамиловый спирт, искусный ангидрид, амилацетат. Применение спиртовых реагентов улучшает равномерность травления и позволяет использовать кислоты высокой концентрации. Пониженная степень диссоциации спиртовых растворов позволяет повысить концентрацию кислоты в реактиве. В растворе наряду с ионами водорода и кислотными радикалами присутствуют недиссоциированные молекулы кислоты. В результате меньшей диссоциации спиртовые растворы используются более длительное время, чем водные. Улучшение равномерности травления спиртовыми реагентами по сравнению с водными происходит вследствие того, что спирт удаляет следы жира с поверхности шлифа [6] и имеет с ней большую адгезию, чем вода. Скорость смачивания зависит от поверхностного натяжения действующего травителя и сказывается уже при погружении шлифа в спиртовой раствор.

Травящее действие раствора азотной кислоты состоит в том, что на поверхности металла образуется окисная пленка, которая растворима в кислоте [7].

Чтобы отчетливее выявить тонкую структуру, например перлит, или закаленную сталь, используют слабо диссоциирующие растворы. Хорошие результаты при выявлении структуры перлита дает травление амилацетатом, азотной или пикриновой кислотами. Травитель Виллелла [8] при добавке глицерина можно отнести к слабо диссоциирующим растворам. Окрашивание перлита после кислотного травления, например чугунов, можно избежать путем интенсивной нейтрализации реактива. При промывке кислота разбавляется, и тем самым повышается степень диссоциации.

Нейтрализацию азотной кислоты 10%-ным раствором КОН проводят не только для того, чтобы прервать выявление структуры, а прежде всего для того, чтобы не разбавлять кислоту.

2. ПРИРОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

При травлении одновременно протекают различные электрохимические процессы, которые нельзя объяснить без упрощения. Результат травления обычно зависит от многих частных процессов.

Травление границ зерен

По данным Энгеля [9], травление границ зерен происходит по электрохимическому механизму. В серной кислоте у кристаллов железа плоскость (111) растворяется примерно вдвое быстрее, чем плоскость (100). Если столкнутся два зерна с такими ориентировками плоскостей, то, так как плоскость (100) обладает более благородным потенциалом, плоскость (111) будет растворяться сильнее.

Так как по границе зерен проходит ток и концентрация электролита вблизи зерен одинакова, на границе зерен устанавливается определенный потенциал. Это ускоряет растворение поверхности с менее благородным потенциалом. Таким

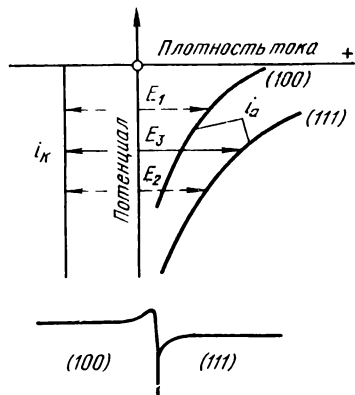


Рис 11. Разность потенциалов между поверхностью зерна и границей зерен при травлении [9]:

E_1 , E_2 — потенциал на плоскости зерна;
 E_3 — потенциал на границе зерна

образом, вблизи границы зерна возникает рельеф поверхности (рис. 11). Выявление структуры зависит от взаимной ориентации зерен. Влияние одного зерна на растворение соседнего различно и зависит от степени диссоциации реактива. Чем меньше степень диссоциации, тем тоньше и четче границы. Поэтому для выявления границ зерен применяют спиртовые растворы азотной кислоты, которые имеют незначительную электрическую проводимость.

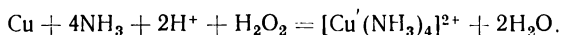
С помощью косого освещения и интерференционного микроскопа исследованы двойные границы зерен различных сталей, которые появляются в шлифе преимущественно у чистых ферритных сталей [45]. Двойные границы обусловлены выявлением при травлении наклонных плоскостей различных форм. Теоретические разработки Энгеля [9] об образовании границ зерен в зависимости от ориентации соседних зерен позволяют объяснить природу наклонных плоскостей.

Травление поверхности зерна

Одним из известных средств травления поверхности зерна, особенно для феррита, является персульфат аммония, который впервые был предложен в 1915 г. Чохральским [10] как травитель для железа и стали. Этот реактив дает лучшие результаты при макротравлении, чем при микротравлении. Его растворяющее действие, как и других персульфатов, например персульфата калия, объясняется разложением на сульфат калия, серную кислоту и кислород. При применении персульфата аммония образуется азотная кислота, которая оказывает сильное растворяющее и окисляющее действие. Персульфат аммония широко применяют для выявления поверхности зерен многих металлов. При микротравлении его заменяют нейтральным раствором хлорида железа, который является хорошим травителем поверхности зерна.

При травящей полировке в результате взаимодействия кислорода воздуха со шлифом образуется окисный слой, за процессом образования которого можно проследить вплоть до периодического отражения и прервать в нужный момент.

Для травления поверхности зерен меди, латуни и бронз наряду с растворами персульфата аммония и хлорного железа применяют раствор аммиака и перекиси водорода. Медь растворяется по реакции



Этот травитель с серебром образует комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Щелочные цианиды оказывают то же действие. Например, при образовании $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ выявляется структура медно-серебряных сплавов.

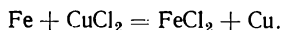
Комплексообразующими травителями являются щелочи с окислительными свойствами. Благородные металлы вследствие незначительного сродства к кислороду при травлении царской водкой образуют анионные комплексы $[\text{AuCl}_4]^-$

и $[\text{PtCl}]^{2-}$. Соли высшей валентности, например FeCl_3 , известны как травители поверхности зерен железа, меди, латуни, бронзы и т. д. Они действуют как слабые окислители, если реактив восстанавливается до низшей валентности или диссоциирует на ионы. Так как в растворе нет свободных ионов H^+ , кислотность остается неизменной. Чтобы исключить гидролиз FeCl_3 , диссоциацию и образование анионных комплексов $[\text{CuCl}_3]^-$ раствор слегка подкисляют соляной кислотой. Если нейтральный раствор FeCl_3 используют многократно, он окрашивается ионами Cu^{2+} в зелено-голубой цвет.

Травление поверхности зерна железа раствором FeCl_3 выражается уравнением



Цементация меди железом из раствора CuCl_2 идет по уравнению



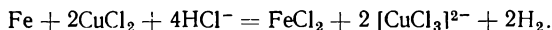
Включения, фосфиды, сульфиды и т. д. находятся при этом в осадке с медью. При подкислении раствора CuCl_2 соляной кислотой травление по Адлеру и Фрау идет по реакции



При отсутствии соляной кислоты протекает следующая реакция:



Кислотность раствора не влияет на равновесие растворения. Ионы меди вследствие насыщения раствора ионами хлора образуют различные группы анионных комплексов: $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ и $[\text{CuCl}_3]^-$ (при сдвиге равновесия влево). В более концентрированных солянокислых растворах реакция травления идет по следующей реакции:

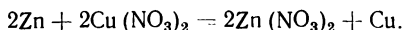


При многократном использовании раствора CuCl_2 вследствие окисления коллоидной $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которая коагулирует в растворе.

Для выявления фосфора применяют медьсодержащие травители. Они действуют по электрохимическому механизму и служат, главным образом, для макротравления. Медь вытесняется из раствора своей соли железом, которое переходит в раствор. Осаждение меди происходит в первую очередь на участках с менее благородным потенциалом (фосфорная ликвация). При определенной концентрации кислоты богатые фосфором зоны покрываются медью и остаются блестящими, в то время как бедные фосфором зоны становятся шероховатыми и кажутся темными. В растворах без добавки кислоты шлиф покрывается медным осадком (шламом), который препятствует дальнейшему травлению. Богатые фосфором зоны становятся, как при фосфорном травлении FeCl_3 , темными. В слабокислых травителях, содержащих соли меди, предполагают, что на местах ликвации фосфора образуется фосфорно-медное соединение пока еще неизвестного состава. Влияние добавок SnCl_2 в травителе Оберхоффера еще не точно установлено. Фрай [11] выдвинул предположение, что эта добавка уменьшает концентрацию соляной кислоты.

Он предложил способ, который позволяет проводить количественный анализ ликвации.

Выявление структуры цинка, по Шрамму [12], имеет электрохимическую природу. Травитель представляет собой сильный щелочной раствор, содержащий щелочной цианид или соль меди. Чистый цинк и η -фаза, богатая цинком, в цинковых сплавах окрашивается в темно-коричневый цвет, в то время как медь выпадает в осадок



При этом образуется не только нитрат цинка. По аналогии с алюминием и оловом низких степеней окисления цинк проявляет амфотерные свойства и

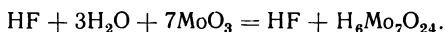
переходит в раствор в виде анионного комплекса $[\text{ZnO}_2]^{2-}$ с выделением водорода. Гидролиз цинката предупреждают добавкой кислоты в травитель. Образование коричневого, частично черного, медного осадка и его способность прилипания к поверхности шлифа обусловлена значением pH травителя.

Окрашивающее травление

Окрашивающее травление применяют для выявления поверхности зерен, при этом на шлифе образуется окрашивающая тонкая пленка осадка.

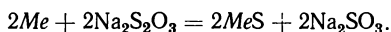
Мэлитт [13] изучил окрашивающее действие уранатов, ванадатов и молибдатов в смеси с азотной кислотой. В исследованиях он применял молибдат аммония. Молибденовая кислота выделяется в присутствии азотной кислоты. При взаимодействии металла с травителем реагирующая фаза покрывается соответствующим ей молибдатом. Сам окрашенный молибдат представляет тонкую прозрачную пленку осадка. Окрашивающее действие обусловлено явлением интерференции.

Клемм [14] использовал упомянутый травитель для выявления структуры алюминия и алюминиевых сплавов. В одном случае Клемм производил окрашивание избыточных интерметаллических фаз, в другом — только основы сплава (твердого раствора). Алюминиевый твердый раствор наилучшим образом окрашивается смесью плавиковой кислоты с молибдатом. Присадка ангидрида молибденовой кислоты вызывает окрашивающее травление



Образование слоя из продуктов реакции на поверхности шлифа приводит к взаимодействию между металлом и этим слоем. Ионы металла, проходя через слой, взаимодействуют с реактивом на поверхности раздела. Этот тип реакций протекает главным образом при термическом травлении, а также при травлении шлифов с образованием осадка тиосульфатом натрия, по Клемму [15].

При этом на поверхности шлифа осадок образуется на участках, имеющих сросток к сере. При химическом взаимодействии ионы металла, переходящие в раствор, связываются в сульфиды уже на поверхности шлифа:



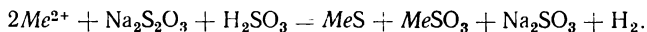
Тиосульфат натрия как травитель имеет универсальный характер. Его применяют для выявления структуры карбидов и фосфоридов железа, поверхности зерен многих цветных металлов, кроме того, он имеет окрашивающее действие. При выявлении структуры сплавов железа — углерод этот способ приобретает большое значение, так как вследствие образования сульфида феррит становится темнее, в то время как цементит не окрашивается. Благодаря этому можно отчетливо видеть очень тонкие выделения цементита.

Небольшая добавка к этому реактиву серной кислоты, бисульфата натрия, бисульфита натрия или других сульфосолей, например 1 г метабисульфита калия на 50 мл насыщенного на холоду раствора тиосульфата натрия, ускоряет образование сульфида. Но значение pH раствора не должно быть слишком низким, так как может образоваться сульфид железа, который быстро разлагается под действием ионов H^+ с образованием соли железа (II) и сероводорода. Слишком кислый раствор благодаря ионам железа, переходящим в раствор, со временем желтеет, а травитель, разработанный Клеммом, остается бесцветным.

При обработке разбавленным или насыщенным нейтральным раствором сульфидное покрытие образуется на поверхности шлифа локально. Незначительное повышение концентрации ионов H^+ при добавке сульфосолей позволяет создать сульфидное покрытие быстрее и равномернее по всей поверхности шлифа. Дозированная добавка к тиосульфату натрия сернистой кислоты, которая энергично реагирует с железом, способствует образованию сплошного сульфидного покрытия.

В слабо кислых травителях нельзя выявить ионы Fe^{2+} роданидом калия. Слабокислотные добавки имеют в большей степени каталитическое, чем растворяющее действие.

Если раствор настолько кислый, что в нем находится больше ионов Me^{2+} , чем может быть связано серой на поверхности шлифа, то происходит реакция:



В таком растворе присутствуют ионы Fe^{2+} или после окисления ионы Fe^{3+} . Если концентрацию ионов H^+ повысить еще, то сульфидное покрытие может не образоваться вследствие его разложения.

При травлении с получением осадка, покрывающего основу, стремятся работать с насыщенными растворами, которые долго хранятся. Разбавленные 1 : 10 растворы, несмотря на более высокую диссоциацию, действуют медленнее и создают локальные, но прочные сульфидные покрытия.

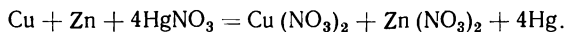
Этот вид травления с образованием осадка происходит только при наличии ионов H^+ . Поэтому положение металла в ряду напряжений имеет решающее значение. Только благодаря свободной энтальпии образования соединения металла с серой осаждается сульфидная пленка. Сульфидный покровный слой на воздухе не остается стабильным. Сульфид железа на воздухе превращается в смесь феррогидроксида и серы или оксида серы. Изменения происходят под действием кислорода и влаги воздуха.

Выявление напряжений, выделений и включений

Выявление при травлении напряжений, выделений, связанных с различием в пластической деформации, а также включений можно объяснить с помощью электрохимического механизма.

Выявление напряжений

Выявление напряжений на образцах нитрата ртути представляет собой электрохимическое превращение [16]:



Ртуть осаждается предпочтительно в области, находящейся под напряжением, образует амальгамы и приводит к местному разрыву металла. Действие травителя Фрая [17] при выявлении напряжений основано не только на потемнении сегрегаций, а также на том, что в локальных деформированных зонах вследствие старения происходит предпочтительное «дисперсное выделение» нитридов, фосфидов и т. д. Эти зоны вследствие разницы потенциалов быстрее взаимодействуют с травителем, чем недеформированные, свободные от выделений зоны.

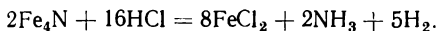
Выявление карбидов, нитридов, фосфидов и сульфидов

Цементит и другие карбиды тяжелых металлов идентифицируют при окрашивании осадка в свободной щелочи, добавляя кислородсодержащие реактивы (перманганат калия, перекись водорода, пикрат натрия и т. д.). Эти травители не действуют на структуру основы. Их химическое действие еще не полностью ясно. Величина поверхности карбидных частичек влияет на результат травления; внутри определенных размеров цементитные пластины перлита не взаимодействуют с травителем. Предполагают, что вследствие взаимодействия карбида и травителя на карбидной фазе образуется непрозрачный твердый осадок гидроокиси сложного состава. Этот осадок растворяется в слабокислом растворе; карбид вновь приобретает вид нетравленного состояния. Некоторые карбиды отличают друг от друга только путем различной продолжительности травления. Карбид железа ведет себя по сравнению с другими карбидами в этих растворах наиболее пассивно.

Фосфид железа в тройной фосфидной эвтектике (стеадите) и в других железных сплавах выявляют так же, как цементит в щелочном растворе перманганата калия [18]. Однако на фосфиде железа образуется коричневый осадок, в то время как цементит остается белым. В реакции травления углерод и фосфор не уча-

ступают. После предварительного травления, например спиртовым раствором азотной кислоты, эти травители действуют лучше.

Ханеманн и Шрадер [19] применили спиртовой раствор пикрата натрия (реактив Матвеева) как травитель на нитрид железа, в частности, в азотированной зоне. Химизм травления нитрида железа такой же, как и цементита, однако нитрид железа при длительном травлении окрашивается (рис. 12). Клемм [20] наблюдал при травлении с галогенидами, особенно с ионами Cl^- и I^- , быструю растворимость нитрида железа. В 0,1%-ном спиртовом растворе соляной кислоты с незначительной добавкой хлорида железа (III) и иода фаза Fe_4N окрашивается в коричневато-красный цвет. Остальная структура выявляется слабо после примерно 25-разового травления. Нитрид железа, вероятно, растворяется по следующей реакции:



Так как при таком травлении растворяется феррит, его не применяют как идентифицирующее травление.

Для выявления сегрегации нитрида используют травитель Фрая. Он представляет собой спиртовой сильно солянокислый раствор хлорида меди, но, как все травители на нитриды стравливает феррит, т. е. не является специальным травителем для выявления сегрегации нитрида. Оказалось, что растворение феррита значительно сильнее, чем при вышеозначанном способе травления.

Для выявления сульфидов Кюнкель предложил оригинальный способ, который заключается в том, что добавка серной кислоты в реактив при травлении шлица вызывает образование сероводорода. Добавка желатины повышает вязкость травителя, что препятствует подъему пузырьков сероводорода, возникающих на сульфидных включениях и остающихся на включениях и их металлическом окружении.

Способы отпечатков

Способ отпечатков широко применяют для выявления распределения серы в стали.

Хайн [22] предложил в 1906 г. способ, при котором шелк накладывали на поверхность образца, обработанную тонким напильником. Затем ватным тампоном на шелк наносили солянокислый раствор хлорида ртути, который реагировал с серой включений с выделением сероводорода. Сульфид ртути, выделяющийся при этом, остается на шелке.

Роайен и Аммерманн [23] усовершенствовали способ Хайна, заменив шелк бумагой с желатиной, и благодаря этому получили более ясные и четкие отпечатки. Они назвали свой способ — «отпечаток серы».

Так как известно, что сульфид ртути имеет черный цвет, фосфид ртути светло-желтый, то при применении способа, основанного на сублимации, по окраске от темно-коричневой до черной судят о наличии включений сульфидов и по светло-желтой — об обогащении фосфором. Нисснер сообщил [24], что никогда тотчас же при избытке соли ртути (II) и низком содержании сероводорода не возникает черный сульфид ртути, и что прежде всего образуется тиосоли ртути, которая окрашивается от белого до желтого цвета. Далее Нисснер сообщает, что соль ртути всегда находится в избытке к образующемуся сероводороду, т. е. образование черных сульфидов ртути и желтых тиосолей ртути зависит от концентрации сероводорода. В этом убеждаются сразу, когда обнаруживают, что сера в образце распределена неравномерно. Нисснер показал, используя реакцию Файгля с азидом иода, что распределение фосфора не влияет на отпечаток сублимата.

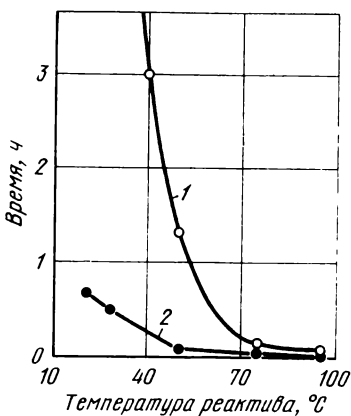
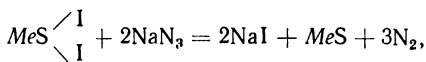


Рис. 12. Продолжительность травления для окрасивания нитрида железа (1) и цементита (2) реактивом 40 (гл. VI)

Реакция Файгля [25] основана на том, что растворимые и нерастворимые сульфиды спонтанно выделяют азот из раствора, содержащего одновременно азид натрия и иод, при расходовании иода.

Иод выделяется на сульфиде и в таком состоянии реагирует с азидом натрия по уравнению



причем включения сульфида служат только как катализатор. Образование пузырьков азота — характерный признак наличия сульфидов. Реакцию Файгля можно применять также для выявления сульфидов цветных металлов. Данные Роайена и Аммермана [26] подтвердили, что желтое окрашивание на отпечатке сублимата вызвано тиосулью ртути. Разработанный ими способ применяют исключительно для выявления серы, причем результаты, полученные по отпечатку сублимата и в некоторых случаях по отпечатку Бауманна, описанному ниже, хорошо согласуются. Бумагу с желатиной пропитывают уксуснокислым раствором ацетата кадмия и наносят на поверхность образца. После съема и прополаскивания бумагу с желатиной погружают в сернокислый раствор сульфата меди, при этом желтый сульфид кадмия замещается темно-коричневым сульфидом меди и о распределении серы судят по темным пятнам (принцип определения серы по Шульте).

До недавнего времени для выявления серы использовали отпечаток Бауманна [27]. Вначале даже предполагали, что этот способ отпечатков передает ликвацию серы и фосфора, т. е. ее общую картину. Оберхоффер и Книппинг [28] показали, что количество фосфористого водорода, которое выделяется по способу Бауманна, крайне незначительно и не выявляется при применении бромсеребряной бумаги. Необходимо было также выяснить, можно ли способ отпечатков Роайена и Аммермана [26], в котором используют ацетат кадмия, применять для выявления серы. Однако мнение, что вследствие обработки кислотой (обычно 5%-ный водный раствор серной кислоты) на картину отпечатка, кроме сероводорода, оказывает влияние фосфористый водород, не подтвердилось.

Бауманн применил неотфиксированную фотобумагу (лучше применять бромсеребряную бумагу). Сероводород, образующийся во время снятия отпечатка, реагирует с бромидом серебра с образованием сульфида серебра, который остается в слое фотобумаги.

Способы отпечатков были разработаны также для выявления кислорода (оксидов). Ниснер [29] предложил способ для обнаружения включений оксидов; в зависимости от того, выявляя оксид железа (II) или (III), желатинную бумагу пропитывают водным раствором железисто- или железосинеродистого калия и накладывают на образец. После снятия отпечатка бумагу обрабатывают разбавленной соляной кислотой. Включения оксидов обнаруживают по интенсивному голубому окрашиванию соответствующих зон отпечатка. Майер и Вальц установили [30], что одновременно сильное голубое окрашивание проявляется в местах, где имеется на поверхности больше ионов железа. Путем повторных опытов они выявили недостатки способа Ниснера, изготовив отпечатки образцов с содержанием 0,040 и 0,001% O (тигельная сталь выплавлялась в высоком вакууме) с применением ферри- и ферроцианида калия. Результаты опытов показали, что местные окрашивания не соответствуют величине и распределению оксидных включений, наблюдаемых на поверхности шлифа, и окрашивание в основном зависит от продолжительности воздействия реактива на шлиф. Интенсивность голубого цвета была сильнее при использовании железосинеродистого калия. Это можно объяснить тем, что вследствие обработки соляной кислотой образуются преимущественно ионы Fe^{2+} . Кроме того, Майер и Вальц установили, что включения оксидов железа при диаметре 5 мкм не взаимодействуют с ферри- или ферроцианидом калия, а разбавленная соляная кислота практически не реагирует с оксидами железа на холоду.

При применении ферри- и ферроцианида калия голубое окрашивание вызывается взаимодействием с железной основой. Голубое окрашивание можно приписать ионам Fe^{2+} , при взаимодействии с ферроцианидом калия, образующим

турбулентную синь; слабое голубое окрашивание при применении феррицианида калия обусловлено действием кислорода воздуха.

Нисснер внес изменения в свой способ: желатиновую бумагу вначале пропитывают соляной кислотой, затем накладывают на шлиф и после этого обрабатывают в растворе ферроцианида калия. При этом задача выделить железо (II) и железо (III) не ставилась. В опытах при измененном режиме Митше [31] установил, что включения оксидов железа обнаруживаются в основной массе железа. В дальнейших исследованиях выявлений сульфидов по способу оксидных отпечатков Нисснера Митше [32] доказал, что, хотя сульфиды принципиально могут выявляться, но значительно менее надежно, чем оксидные включения. Дьенбаум [33] достиг во многих случаях значительно лучшей картины отпечатка, добавляя хлористый натрий к соляной кислоте. При применении отпечатка по Нисснеру вместо желатиновой бумаги рекомендована неотфиксированная фотобумага.

Способ Нисснера был еще раз проверен в работе [34]. Было изготовлено шесть различных стайел для восьми опытных позиций и в одинаковых условиях сделаны отпечатки. Были получены следующие результаты: при изготовлении шлифа без царапин способ позволяет передавать картину отпечатков неметаллических включений. Однако не установлено, какую минимальную величину включений можно выявить.

Кроме желатиновой бумаги, применяли отфиксированную и неотфиксированную фотобумагу. Фотобумага дает лучшую картину отпечатка, чем желатиновая бумага. Это связано с толщиной слоя несущего вещества, возникновение контуров картины отпечатка обусловлено диффузией участников реакции. Каждое включение отображается поэтому несколько увеличенным (маленькие включения соответственно сильнее, чем более крупные).

Способ отпечатков Нисснера позволяет выявить макрокартину степени чистоты образцов.

С помощью электрохимического способа отпечатков можно получить макроструктуру ряда металлов и сплавов, исключая вольфрам, ванадий и хром, которые пассивируются. Хрускa [35] в качестве изолирующей подложки использует стеклянную пластину. На нее кладут металлическую пластину (катод), которая в данном электролите нейтральна, например алюминий при исследовании стального шлифа. На катод кладут фильтровальную бумагу, с помощью которой электролит (раствор соляной кислоты) подводят к образцу. Затем прижимают образец, который соединен с положительным полюсом батареи, поверхностью шлифа к бумаге и прикладывают подобранный напряжение (0,1—6 В). Возникает эффект электрохимического отпечатка, во время которого ионы электролита образуют с ионами испытываемого металла окрашиваемый осадок. А. Глазунов [36] для обнаружения никеля в железных сплавах рекомендует в качестве электролита спиртовой раствор диметилглиоксима и уксусной кислоты. Уже при содержании в сплаве 1% Ni отпечаток вследствие образования диметилглиоксима никеля четко окрашивается в красный цвет.

Для обнаружения фосфидов Нисснер [37] предложил способ отпечатков, который основан на способности комплексного соединения $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$ образовывать при восстановлении хлоридом олова (II) нерастворимое в кислоте голубое соединение $\text{MoO}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (молибденовая синь), в то время как восстановление других молибдатов ведет к образованию соединений, растворимых в кислоте и окрашенных от коричневого до желтого цвета, а более низкой валентностью. Нисснер применял фильтровальную бумагу, пропитанную азотнокислым раствором молибдата аммония. В течение 3—5 мин шлиф прижимали к бумаге, которую затем обрабатывали крепким солянокислым раствором олова (II). Избыток кислоты удаляли в токе воды и высушивали отпечаток. Вследствие капиллярного эффекта бумажных волокон картина отпечатка расплывается и загущаются подробности.

Уже при тонкой сетке фосфидов (при содержании ниже 0,3% P) этот способ не пригоден. На этом основании Грубич и Варбихлер [38] сделали попытку так усовершенствовать фосфидный способ отпечатков Нисснера, чтобы можно было устанавливать не только распределение фосфидов, но и достаточно точно определять концентрацию фосфора в твердом растворе в пределах концентраций, встречающихся в технических железных сплавах.

Граница выявления фосфорной кислоты, по Файлго [39], молибдатом аммония и бензидином лежит в пределах до 1,25 мкг P_2O_5 при предельной концентрации 1 : 40 000, а значительно более чувствительной реакцией молибдата аммония с хлорным оловом до 0,001 мкг Р при предельной концентрации 1 : 2 500 000. Так как 0,01 мкг Р в капле (0,025 см³) на фильтровальной бумаге дает отчетливое голубое окрашивание 1 см² поверхности, авторы [38] предполагают, что чувствительности достаточно, чтобы можно было установить ликвацию фосфора при среднем содержании его в стали 0,01%. В качестве несущего вещества они применяли целлофановую пленку толщиной 0,025 мм; чтобы края шлифа оставались безупречно чистыми, шлиф заливали искусственной смолой.

По результатам выявления фосфора тиосульфатом натрия было сделано предположение [40], что самые различные концентрации фосфора можно определять способом отпечатков. Сульфидный осадок в зависимости от концентрации фосфора в твердом растворе имеет разную толщину и при обработке разбавленными водными кислотами выделяет соответствующее количество сероводорода, который с серебросодержащим веществом бумаги образует сульфид серебра. Образец, протравленный тиосульфатом натрия, прижимают к неотфиксированной фотобумаге (лучше всего бромсеребряной, белой глянцевой) или к неотфиксированной фотопластинке (диапозитивной), обработанных 1%-ным водным раствором соляной кислоты. Соляную кислоту разбавляют так, чтобы за короткое время (~10 с) в раствор перешел только поверхностный слой сульфида железа. Механизм способа отпечатков для выявления фосфора, по Клемму [41], аналогичен механизму способа Бауманна. Присутствующие включения сульфидов не влияют на картину отпечатков вследствие сильного разбавления соляной кислоты и незначительной продолжительности ее воздействия. Шлиф после снятия отпечатка выглядит как нетравленный. Для каждого следующего отпечатка его необходимо быстро переполнировывать с помощью мягкого полировочного фетра.

С помощью способа отпечатков можно различать в смешанных чугунах белые и серые закристаллизованные зоны. Цементит и фосфид не взаимодействуют с тиосульфатом натрия, поэтому места отпечатка, соответствующие расположению ледебурита и фосфидной эвтектики, из-за отсутствия выделения сероводорода не окрашиваются в коричневый цвет.

Металлографическое выявление свинца в нелегированных и легированных свинецсодержащих автоматных сталях, в железосвинцовых спеченных сплавах с содержанием до 50% Р можно проводить путем травящей обработки уксуснокислым раствором иодида калия и способом макроскопических отпечатков [42]. С помощью микротравления обнаруживают не только металлические, но и оксидные включения свинца вследствие образования желтого иодида свинца. Способ отпечатков, который применил Винтерхагер [43] для выявления распределения свинца в алюминиевых сплавах, Волк [42] опробовал для выявления свинца и стали. Технически этот способ аналогичен способу отпечатков по Бауманну, с той разницей, что картину отпечатка получают косвенно. Свинец с помощью уксусной кислоты в виде ацетата свинца переносят на несущее вещество. Картину отпечатка проявляют в сероводородной воде до образования коричневого сульфида свинца.

Глава V

МАКРОТРАВЛЕНИЕ НЕЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Макроскопические методы травления имеют большое значение для изучения сталей. Макротравление при незначительных затратах труда позволяет получить существенную информацию о состоянии материала, дефектах, связанных с его получением и обработкой. Это обеспечивает макротравлению прочное место среди

других методов исследования материалов. Методы макротравления подразделяют на три основные группы: способы глубокого и поверхностного травления и способы отпечатков.

1. МЕТОДЫ ГЛУБОКОГО ТРАВЛЕНИЯ

При глубоком травлении применяют, главным образом, серную и соляную кислоты и их смеси различных концентраций.

Структура образцов, подвергнутых глубокому травлению

Структура образцов после глубокого травления не поддается простой интерпретации.

Трещины отчетливо видны на поверхности шлифа после глубокого травления благодаря капиллярному эффекту. С помощью этого метода могут быть также обнаружены мелкие закалочные трещины. При оценке результатов необходимо учитывать наличие напряжений в образце, которые могут вызвать появление трещины в процессе травления.

Сегрегации, обогащенные фосфором и серой области, выглядят более темными, чем обедненные этими элементами участки. Как правило, сегрегации выявляют не глубоким травлением, а специальными методами. Встречающаяся в кованных или катаных сталях феррито-перлитная строчечная структура совпадает со строчками сегрегаций фосфора и серы. Поэтому с помощью глубокого травления можно также изучать образование строчечной структуры. Шлиф, перпендикулярный к направлению деформации, после глубокого травления при одинаковых условиях выглядит темнее, чем продольный шлиф. Гудремон и Шредер [1] установили, что время травления (реактив: $10-20$ мл $H_2SO_4 + 90-80$ мл H_2O) поперечных образцов вдвое меньше, чем продольных. На продольном шлифе лучше выявляются строчки сегрегаций, в то время как исследование поперечных образцов позволяет сделать общее заключение о металлургическом способе получения материала. При глубоком травлении электростали и спокойной мартеновской стали вследствие незначительного развития сегрегаций получают лишь слабые признаки ячеистой структуры.

Обезуглероживание, происходящее в процессе термообработки, легко обнаруживают с помощью травления. Периферийная зона выглядит светлой; при более продолжительном травлении сохраняется пластинчатый рельеф.

Науглероженные слои, расположенные в периферийной зоне образцов, подвергнутых цементации, выглядят темными. Науглероженные участки травятся более интенсивно.

Азотированные слои интенсивно взаимодействуют со всеми реактивами для глубокого травления и благодаря этому легко выявляются.

Из изложенного следует, что методы глубокого травления допускают различные объяснения выявляемых структур. Поэтому

для идентификации структуры образцов после глубокого травления необходимо проводить сопоставление с другими методами. Если глубокое травление применяют для сортировки сталей, то состояние материала и связанную с ним картину травления следует контролировать с помощью микрошлифа. Необходимость этого можно проиллюстрировать следующим практическим примером. При исследовании сечения катаной заготовки из мартеновской стали с помощью травителя (50 мл HCl + 50 мл H_2O) был сделан вывод о наличии в ней газовых пузырей. К такому мнению привели наблюдения, особенно в подповерхностных участках, больших пор. Клемм при анализе макроструктуры обнаружил, что эти пузыри располагаются точно так же и на стороне, противоположной поверхности травления. На продольной поверхности заготовки газовые пузыри встречались очень редко. Микроскопическое исследование показало, что в заготовке присутствуют значительные сепарации фосфора, а также многочисленные включения, тип которых не был точно установлен. В процессе глубокого травления эти участки вытравливались, на их местах оставались грубые поры, которые и принимали за газовые пузыри. Если в листе имеются пузыри, то при прокатке они вытягиваются и при слабом обезуглероживании в их непосредственном окружении завариваются.

Поэтому нецелесообразно подвергать глубокому травлению отдельные разнородные образцы без знания их истинной структуры. В сомнительных случаях следует дополнительно применять макро- или микротравление.

Оценка результатов глубокого травления

Для оценки результатов глубокого травления необходимо знать, как влияют отдельные травители на внешний вид выявляемой структуры. Различные глазом дефекты такие, как грубые трещины, усадочные раковины, газовые пузыри, закаты и неметаллические включения, если они встречаются в большом количестве, не требуют дополнительной оценки. Если в результате глубокого травления получается гладкая однородная поверхность, это указывает на бездефектную структуру; причиной пористости могут быть усадочные раковины, реже — химическая неоднородность (ликвация элементов в твердом растворе, легко растворимые неметаллические включения). При этом действие травителя необходимо учитывать, так как травимость включений в одном и том же образце разными реактивами различна. Сепарации также травятся различными травителями по-разному и могут быть причиной кажущейся пористости. Поэтому часто исследуют одинаковые образцы в отожженном и закаленном состояниях, при этом картина кажущейся пористости, обусловленная включениями, несмотря на термообработку, остается одинаковой.

Сталь, содержащая включения окиси алюминия, после глубокого травления соляной кислотой кажется свободной от вклю-

чений, в то время как они выявляются травлением смесью соляной и азотной кислот. Наблюдение чувствительных к термообработке структурных составляющих, например карбидов, позволяет различать отожженные и закаленные образцы. Гилл и Джонстин [2] проводили эксперименты с различными растворами кислот. Эти авторы применяли соляную кислоту 1 : 1, азотную кислоту 1 : 3, серную кислоту 1 : 1 и концентрированную соляную кислоту. Травление отожженных и закаленных образцов стали с 1% С соляной кислотой дает неинтерпретируемую картину. Хороших результатов достигают при травлении азотной кислотой. Лучшим травителем оказалась серная кислота. Для устойчивой оценки результатов травления требуется разработка определенного метода с постоянными условиями подготовки образцов и травления. Результаты глубокого травления обусловлены свойствами материала. Влияние различных факторов, согласно Кешиану [3], сопоставлено ниже.

В л и я н и е с о с т а в а м а т е р и а л а

От содержания углерода в стали зависит ее травимость. Растворимость растет с увеличением содержания углерода приблизительно до 0,5%. Эндо [4] указывал на то, что следует принимать во внимание рост растворимости с повышением содержания углерода до эвтектоидного состава. Это, по данным Берглунда и Мейера [5], согласуется с поведением шлифов при травлении спиртовым раствором азотной кислоты, которые травятся сильнее, если содержат большее количество перлита. Низкоуглеродистые стали выглядят после глубокого травления более шероховатыми и менее плотными, чем стали с большим содержанием углерода, и имеют более темную окраску. В общем случае степень потемнения шлифа зависит от размеров зерен. При травлении мелкозернистой плотной структуры наблюдается окрашивание в более темные цвета.

В л и я н и е с п о с о б а п о л у ч е н и я м а т е р и а л а

В результате глубокого травления тигельной стали и электростали наблюдается более плотная и однородная картина по сравнению с мартеновской или томасовской сталями. С помощью серийных исследований поперечных шлифов можно сортироватькатанные изделия из томасовской, кипящей и спокойной мартеновских сталей. Необходимо заметить, что такие исследования могут быть проведены с достаточной надежностью только при наличии большого опыта.

В л и я н и е п е р в и ч н о й с т р у к т у р ы

Между структурами литых и деформированных материалов существует хорошо заметное различие. Чем выше степень деформации, тем более гладкой и плотной становится картина травления.

Этот факт можно легко проконтролировать на катаных образцах, последовательно подвергая их все большему обжатию. Исключения составляют образцы с выраженной волокнистой структурой, содержащие вытянутые скопления частиц; при анализе поперечных сечений этих образцов указанное явление не наблюдается.

Влияние термообработки

При глубоком травлении закаленных сталей выявляется особенно плотная и гладкая картина. От нее отличается картина глубокого травления улучшенных сталей. Влияние отпуска становится заметным в интервале температур от 150 до 400° С. Повышение температуры отпуска до 650° С не приводит к дальнейшим изменениям. Выявленная глубоким травлением структура стали после неполного отжига выглядит более грубой. Если глубоким травлением закаленной стали выявлены трещины, то трудно установить, вызвано ли их появление обработкой горячими кислотами или они являются закалочными трещинами. Даже после отпуска при 350—400° С все еще могут появляться трещины.

Влияние условий травления

Важную роль при формировании картины глубокого травления играют наряду с составом травителя температура и продолжительность травления. При повышенных температурах травление происходит быстрее и структура выглядит более грубой.

Кешианом [3] проведено сопоставление полученных Мейером и Берглундом [5] значений потери массы образцов в процессе 2-ч травления в водном растворе соляной и серной кислот. В качестве образцов в этих опытах использовали маленькие цилиндры

Таблица 2

ПОТЕРЯ МАССЫ (Г/СМ²) ПОСЛЕ 2-Ч ТРАВЛЕНИЯ В РАСТВОРЕ:
70 МЛ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ + 500 МЛ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ
+200 МЛ ВОДЫ [3]

Содержание элементов в сталях, %				Потеря массы при температуре травления, °С		
С	Mn	Si	Cr	38	65	94
0,19	0,76	0,14	—	0,164	0,582	1,369
1,12	0,36	0,19	—	0,150	0,396	0,803
0,40	1,36	0,18	—	0,333	1,093	1,757
0,65 *	—	—	—	0,107	0,411	0,771
0,16 **	—	—	—	0,097	0,300	0,631
2,05	—	—	11,42	0,368	0,705	1,408
1,25	—	—	0,56	0,111	0,300	0,594
0,34	—	—	13,58	0,300	0,980	1,871
1,30	—	—	0,24	0,145	0,424	0,821

* Состав стали, %: С 0,65, W 17,95, V 0,79. ** Состав стали, %: С 0,16, Ni 3,54.

диаметром 20 и длиной 25 мм. Из сопоставления следует, что скорость растворения нелегированных доэвтектоидных сталей растет с увеличением содержания углерода. Для заэвтектоидной стали с 1,12% С вновь характерна незначительная растворимость. Скорость растворения сильно растет с повышением температуры. При оценке структуры следует обращать внимание также и на длительность травления. Поверхность выглядит тем более шероховатой, чем продолжительнее травление. При сравнительных исследованиях необходимо сохранение постоянного времени травления. Для создания сравнимых условий глубокого травления различных образцов имеет значение и величина соотношения количества жидкого реактива для травления и размеров образца. В работе Яцевича [6] указаны значения этого соотношения для травления в водном растворе соляной и серной кислот. В табл. 2 приведены значения потери массы при травлении образцов из различных сталей.

Методика проведения глубокого травления

О т б о р о б р а з ц о в. При отборе образцов обращают внимание на присутствие шлаковых включений, сегрегаций и т. д. Это позволит исключить получение различных результатов при исследовании одних и тех же участков слитка, катаной заготовки или листа. Необходимо, чтобы шлифы соответствовали действительному состоянию материала.

П о д г о т о в к а о б р а з ц о в. Структура, выявляемая глубоким травлением, слабо зависит от подготовки образца. Безразлично, отрезаны ли они пилой или на токарном станке, подвергнуты тонкой шлифовке или полировке. Рекомендуется очищать поверхность бензином или спиртом.

Т р а в и т е л и. Можно применять для травления технические кислоты. Их концентрация, особенно при сравнении различных образцов, должна поддерживаться постоянной. Многократное использование одного и того же раствора изменяет его травящее действие; если возможно, всегда следует использовать свежий травитель.

Т е м п е р а т у р а и п р о д о л ж и т е л ь н о с т ь т р а в л е н и я. Эти факторы, рассмотренные ранее, влияют на внешний вид выявляемой структуры. Поэтому следует поддерживать их постоянными.

П о с л е д у ю щ а я о б р а б о т к а. После травления остатки кислоты с образцов удаляют с помощью щетки под струей воды; полезна также обработка в кипящей воде. Если образцы после высушивания протереть наждачной бумагой или мягкой резиной, картина травления часто становится более контрастной, а образцы — более устойчивыми против коррозии. Защищает от коррозии также обработка, заключающаяся в погружении или протирке травленной поверхности 5—20%-ным раствором цитрата натрия или аммония, последующей очистке щеткой, промывании

водой и медленной высушивании на нагревательной плитке. Этим способом можно хорошо очищать легко ржавеющие поверхности. Тонкие элементы картины травления могут быть четко выявлены с помощью пероксида водорода или паров хлора, брома, иода с последующей обработкой цитратным раствором. Покрытие поверхности шлифа бесцветным лаком обеспечивает ей практически неограниченную стойкость.

Реактивы для глубокого травления

В ходе длительного применения при глубоком травлении соляной и серной кислот и их смесей определенные составы этих реактивов выбраны как наиболее пригодные. Ниже приведены характеристики обычно используемых травителей.

Травитель 1а [10—20 мл H_2SO_4 ; 90—80 мл H_2O]. Кешиан [3] предложил использовать этот раствор в горячем состоянии (при 70°C). Им вытравливают преимущественно сульфидные включения. Для выявления крупных пор наиболее подходит 10%-ный раствор серной кислоты (травление в течение 24 ч); такие же результаты дает травление 20%-ным раствором в течение 6 ч. Различное применение находят растворы еще больших концентраций. 25%-ный раствор серной кислоты рекомендован для выявления фигур деформации и дендритной структуры. Травление проводят при комнатной температуре в течение 8—16 ч.

Травитель 1б [50 мл HCl ; 50 мл H_2O]. Кешиан [3] также предложил применять в качестве травителя соляную кислоту. Травлением в ее растворе при комнатной температуре можно выявить участки с пониженной твердостью в закаленных сталях. Образец осторожно шлифуют и травят в течение ~ 5 с. Участки с пониженной твердостью в процессе травления темнеют. Для выявления других неоднородностей процесс проводят в течение 0,5—1 ч при температуре немного ниже температуры кипения. Харпер [7] использовал концентрированную соляную кислоту. Им указаны температура травления 100°C и продолжительность 10—30 мин.

Травитель 2 [водная смесь соляной и серной кислот]. Смеси соляной и серной кислот применяют в качестве травителей в различных соотношениях. Совер [8] рекомендовал использовать раствор серной и соляной кислот в воде с их соотношением 2 : 1 : 3 соответственно. Травление ведут не менее 0,5 ч в почти кипящем растворе. При этом наблюдается значительное усиление контраста по сравнению с травлением соляной кислотой. Для приготовления этого травителя необходимо в воду добавить сначала серную кислоту и после охлаждения раствора — соляную кислоту. В стандарте ASTM [9] указано соотношение объемов серной и соляной кислот и воды 3 : 1 : 6. Для достижения равномерного травления в реактив вводят глицерин, который оказывает благоприятное действие и на процесс травления хромоникелевых сталей. Соотношение этих компонентов 3 : 9 : 1, по данным Уоринга и

Хофмана [10], является оптимальным для травления поперечных сечений рельсов. Продолжительность травления в почти кипящем растворе составляет около 2 ч. Кешиан [3] рекомендовал в качестве реактива для глубокого травления смесь этих компонентов в соотношении 7 : 50 : 18. Для сталей с большим содержанием углерода длительность травления в почти кипящем растворе составляет 1—2 ч, для низкоуглеродистых сталей 0,5 ч. Яцевич [6] предложил для травления смеси с соотношением 1 : 5 : 4 или 1 : 4 : 5. Продолжительность травления в них 10—45 мин. Образцы желательно нагревать в чистой воде до температуры кипения травителя. По данным работы [11] более равномерное травящее действие достигается при комнатной температуре раствором соляной кислоты в воде при их соотношении 1 : 1 с добавкой 1 мл серной кислоты на 200 мл раствора. Продолжительность травления 12—20 ч, но она может быть увеличена до 6 дней. За счет нагревания раствора время травления может быть значительно сокращено.

Травитель 3 [7,5 мл H_2SO_4 ; 10 г CrO_3 ; 80 мл H_2O]. По данным работы [12], для глубокого травления пригодна смесь хромовой и серной кислот. Однако особых преимуществ по сравнению с другими травителями не установлено. Длительность травления составляет не менее 10 мин при температуре травителя 50—70° С. Для увеличения коррозионной стойкости рекомендуется покрывать шлиф прозрачным лаком.

2. ПОВЕРХНОСТНОЕ ТРАВЛЕНИЕ

Методы поверхностного травления имеют ряд преимуществ по сравнению с глубоким травлением. Применяемые для поверхностного травления реактивы позволяют лучше выявлять отдельные детали структуры и проводить последующие микроскопические исследования, поскольку поверхность шлифа имеет небольшую шероховатость. Естественно, подготовка шлифа для поверхностного травления должна проводиться тщательнее. Во многих случаях применяют тонкое шлифование образцов, особенно если при обзорном исследовании стремятся оценить распределение зерен по размерам, направление роста или другие параметры структуры. Различные травители, применяемые для макроскопических исследований, пригодны и для микроскопических исследований.

Методы травления для общего исследования структуры

Большинство травителей для общего исследования структуры можно использовать и для выявления сегрегаций. Естественно, что они в этом отношении неэквивалентны специальным травителям для выявления сегрегаций. Их преимущество заключается в том, что они позволяют изучать различные элементы структуры, такие как размеры зерен, эффекты рекристаллизации и деформации.

Ниже приведены характеристики травителей для общего исследования структуры.

Травитель 4 [2—25 мл HNO_3 ; 98—75 мл H_2O]. Кешиан [3] использовал 10—20%-ные водные и спиртовые растворы азотной кислоты для выявления крупных сегрегаций. Мелкие сегрегации остаются неразличимыми из-за интенсивного вытравливания зеренной структуры. Для обнаружения дефектов в отливках рекомендуется проводить травление водными растворами азотной кислоты трех различных концентраций. Сначала удаляют следы предшествующей обработки травлением в 2%-ном растворе, затем проводят промежуточное травление 5—8%-ным раствором и окончательное — 10%-ным раствором азотной кислоты. Этот способ вследствие большой глубины, на которую распространяется действие травителя, можно классифицировать как глубокое травление. По данным ASTM 25%-ный раствор азотной кислоты в воде применяют для общего выявления структуры сталей и в некоторых случаях чугунов.

Травитель 5 [0,5 г пикриновой кислоты; 100 мл H_2O]. Этим травителем окрашиваются в темные цвета участки, обогащенные фосфором. Другие его достоинства не установлены.

Травитель 6 [1 г I; 2 г KI; 100 мл H_2O]. Тетмайер и Фремон [13] указывают, что травление водными растворами иода вследствие высокого контраста получаемой картины проводят для последующего фотографирования.

Травитель 7 [10 г FeCl_3 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор оказывает мягкое травящее действие, поэтому его часто применяют также для выявления зеренной структуры при микротравлении. С помощью полирующего травления добиваются различного отражения от разных зерен; одновременно вытравливаются сегрегации фосфора. Интенсивность травления может быть повышена малыми добавками соляной кислоты.

Травитель 8 [5 мл HNO_3 ; 100 мл спирта]. Этот раствор обычно используют для микротравления; однако данная концентрация позволяет проводить с его помощью общее макроскопическое исследование структуры.

Травитель 9 [3 г пикриновой кислоты, 100 мл спирта]. Спиртовой раствор пикриновой кислоты действует менее сильно, чем водный. В соответствии с этим поверхность шлифа имеет меньшую шероховатость, отчетливей выявляются отдельные детали структуры.

Травитель 10 [4—5 г пикриновой кислоты; 100 мл спирта; 1 капля HCl]. Несколько повышенные концентрации пикриновой кислоты и добавка соляной кислоты усиливают травящее действие раствора и сокращают время травления. При этом не требуется проводить столь тщательную подготовку поверхности шлифа, как при использовании раствора без соляной кислоты.

Травитель 11a [10 г I; 100 мл спирта]. *Травитель 11b* [10 мл 0,1 н. раствора I, 100 мл спирта]. Действие редко применяемого

спиртового раствора иода подобно действию травителя 6. Оберхоффер [14] использовал травитель 9 для изучения распределения кремния в стали. В настоящее время растворы иода редко применяют в качестве травителей.

Травитель 12 [10—20 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 100 мл H_2O]. Этот реактив используют при общем исследовании структуры не только сталей, но и других металлов и сплавов [15]. Он позволяет наблюдать рекристаллизационные явления (рис. 13), неоднородность зерен по размерам, исследовать сварные соединения. Травитель очень быстро разлагается, и его следует использовать в течение короткого времени после приготовления. Продолжительность травления образцов, подвергнутых тонкой шлифовке или полировке, составляет 1—2 мин. Если исследуют образцы больших размеров после чистовой обработки, время травления увеличивается до 30 мин и более. Предпочтителен нагрев раствора до 50—60° С.

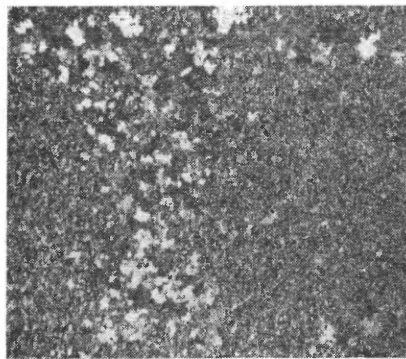


Рис. 13. Рекристаллизованная малоуглеродистая сталь; зоны с различными размерами зерен после травления реактивом 12, 150 с, $\times 5$

Методы травления для выявления сегрегаций фосфора

Фосфор проявляет склонность к образованию сегрегаций в стали. Различают следующие формы неоднородности при распределении фосфора: микроликвация (неоднородность состава твердого раствора); макроликвация.

Эти формы ликвации являются причиной появления различных структур в стали. В стальных отливках возникает дендритная структура; образующийся в начале затвердевания кристаллический скелет обеднен фосфором, в то время как остальные участки обогащены им. Строчечная структура в кованой или катаной стали закономерно связана с распределением фосфора. Фосфид железа (Fe_3P) появляется, если содержание фосфора очень велико или охлаждение вызывает сильную ликвацию фосфора. В стали это явление происходит лишь в редких случаях, фосфид железа преимущественно выделяется в составе фосфидной эвтектики. Вследствие низкой диффузионной подвижности фосфора возникшее после затвердевания распределение сохраняется неизменным. Таким образом, травление реактивом, выявляющим распределение фосфора, характеризует первичную структуру материала. Различные авторы указывали, что действие травителей для выявления первичной структуры связано с распределением кислорода в железе [16]. Можно предположить, что в сталях между

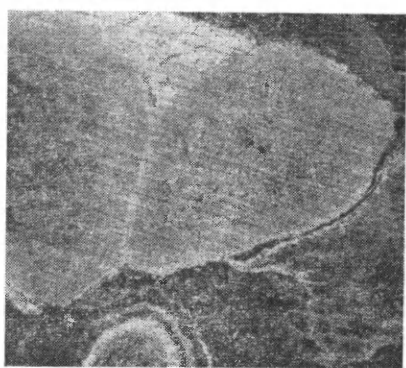


Рис. 14. Распределение фосфора в сварочной стали. Травление реактивом 13, 60 с. (шлифованный образец)

фосфором и кислородом существует взаимодействие, как между фосфором и углеродом [17]. Однако для практики травления это не имеет значения. Установлено, что травители, выявляющие первичную структуру, одновременно дают картину распределения фосфора. Растворы для травления можно подразделить на кислые (содержащие и не содержащие соли меди) и нейтральные (содержащие соли меди).

Влияние содержания и распределения фосфора на свойства сталей приводит к необходимости разрабатывать трави-

тели, способные безошибочно воспроизводить его распределение. Реактивы для общего исследования структуры окрашивают зерна феррита, содержащие фосфор, в более темный цвет, однако они не могут быть использованы для выявления содержания фосфора, так как различия в его содержании ими выявляются очень слабо или не выявляются вообще. Травление соляной кислотой различной концентрации оказывает очень сильное действие на содержащий фосфор твердый раствор; поверхность становится сильно шероховатой, поэтому безошибочное выявление распределения фосфора невозможно. Это происходит и в тех случаях, когда используют неводные растворы соляной кислоты. Ниже приведены характеристики нейтральных травителей.

Травитель 13 {8 г $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; 100 мл H_2O }. Этот разработанный Хейном [18] травитель широко применяют в настоящее время. Он дает хорошую картину травления даже при исследовании образцов после грубой шлифовки (рис. 14). Как правило, выпадает рыхлый и пористый осадок меди. При травлении сталей с большим содержанием углерода образующийся осадок меди может быть прочно сцеплен с поверхностью шлифа, особенно если шлиф подвергали тонкому шлифованию и полированию. В тех случаях, когда не удастся стереть этот осадок протиркой поверхности шлифа, используют раствор аммиака. Чтобы травление было равномерным, образец после тщательного обезжиривания спиртом нужно быстро опустить в травитель; во время травления шлиф следует перемещать. В результате повторного удаления губчатого осадка меди и погружения шлифа в раствор усиливается контрастность выявления [21]. Этот травитель дает надежные результаты, в основном, для мягких сталей, содержащих до 0,3% С. В высокоуглеродистых сталях наряду с окрашиванием в коричневый цвет обогащенных фосфором участков происходит окрашивание обо-

гащенные углеродом участков в серый цвет, что затрудняет выявление различий между участками с разной концентрацией фосфора. Фосфид железа не травится. Травитель пригоден также для выявления грубой зернистости в свободной от ликвации и сегрегаций стали; участки локальной пластической деформации после травления становятся темнее.

Йошиока [19] усовершенствовал травление реактивом Хейна. При погружении шлифа в раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ он наносил на его поверхность медь, а затем амальгировал ее с помощью нитрата ртути и протирал мягким сукном. Таким способом можно получать более устойчивую картину травления.

Травитель 14 [1 г CuSO_4 ; 100 мл H_2O]. По данным Белинского [20], 1%-ным раствором сульфата меди можно выявлять дендритную структуру в сталях с содержанием 0,1—1,3% С. Этот травитель не используют в металлографической практике, так как он дает, как правило, слабоконтрастные картины травления.

Ниже приведены кислые травители, содержащие соли меди. *Травитель 15* [8—10 мл HCl ; 0,1—0,6 г CuCl_2 ; 8—20 г FeCl_3 ; 100 мл H_2O]. Способы применения этого травителя приведены в работах [5, 21]. Образец по истечении 5 мин извлекают из реактива, шлифуют на тонкой наждачной бумаге и подвергают повторному 0,5-ч или более длительному травлению. Предложенный Уайтлеем [21] травитель имеет несколько иной состав. При исследовании распределения фосфора в сталях с содержанием 0,006—0,12% Р он предварительно травил образцы пикриновой кислотой и конечную обработку проводил в растворе следующего состава: 0,4 г CuO , 6 мл HCl (концентрированная), 200 мл метилового спирта. Слой меди после травления удаляют полированием на влажном сукне. Обогащенные фосфором места при вертикальном освещении выглядят светлыми.

Несколько измененный способ предложил Дикенсон [22]. Отшлифованный образец предварительно травят водным раствором азотной кислоты. При этом существует необходимость только в грубой подготовке поверхности. Возникающие картины травления удовлетворяют лишь невысоким требованиям.

Травитель 16 [10 мл HCl ; 0,1 г CuCl_2 ; 3 г FeCl_3 ; 0,05 г SnCl_2 ; 100 мл H_2O]. Чтобы избавиться от очистки шлифа после травления от осаждающейся меди, Розенхейм и Хаугтон [23] разработали новый травитель. Качество травления в значительной степени зависит от соотношения количеств кислоты и соли меди. При слишком большой концентрации соли медный осадок равномерно выделяется вдоль всей поверхности шлифа. При избытке кислоты происходит глубокое травление. Оптимальную концентрацию подбирают с помощью предварительных опытов. Травитель пригоден лишь для однократного употребления. В связи с этим его в настоящее время почти не применяют.

Травитель 17 {5 мл HCl , 12 г $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; 100 мл H_2O }. Травление нейтральным раствором проводят до исчезновения

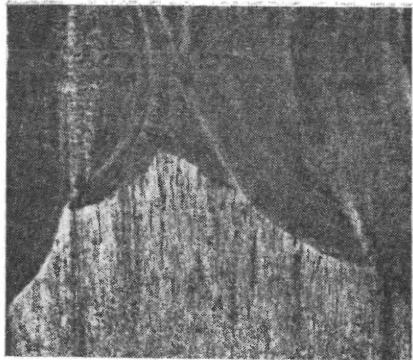


Рис. 15. Сварное соединение (V-образный шов) после травления реактивом 18, 120 с, $\times 5$

следов предшествующей обработки. Затем раствор медленно подкисляют соляной кислотой, не удаляя при этом ранее образовавшийся в нейтральном растворе медный слой. Для удаления глубоких следов обработки рекомендуется предварительное травление разбавленной азотной кислотой.

В работе [5] приведен метод, в котором образец сначала травят в течение 10—30 мин в нейтральном растворе 8—12%-ного $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2\text{SO}_4$, затем в таком же растворе с добавкой 2,5—5% HCl и, наконец, в течение

30 мин в растворе с добавкой 15% HCl . В некоторых случаях можно проводить промежуточное травление в растворе с добавкой 7,5—10% HCl . Рельеф получаемой картины можно повысить за счет увеличения концентрации соляной кислоты.

Травитель 18 {200 мл HCl ; 60 г FeCl_3 ; 12 г $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; 100 мл H_2O }. Этот раствор предложил Мэттинг [24]. Его действие подобно травлению в реактиве Хейна, однако осаждения меди в нем не происходит; четко воспроизводятся тонкие детали структуры. Особенно надежен этот травитель при исследовании сварных соединений (рис. 15). Он четко выявляет сварные швы и зоны термического влияния.

При составлении травителя отдельно готовят и затем смешивают водный раствор соли меди и солянокислый раствор FeCl_3 .

Травитель 19 [12 г CuCl_2 ; 50 г FeCl_3 ; 45 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; 100 мл H_2O]. Этот реактив Канфилд [25] применил для выявления сегрегаций фосфора. Интенсивность травления можно регулировать, изменяя содержание воды или добавляя метиловый или этиловый спирт. Для повышения контрастности можно добавлять в раствор несколько миллилитров азотной кислоты. Медный осадок, выделяющийся на участках, не содержащих фосфор, окрашивается в цвета от красного до светло-коричневого; обогащенные фосфором участки выглядят светлыми.

Травитель 20 [2 мл HCl ; 1 г CuCl_2 ; 4 г MgCl_2 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор приведен в работе [5] и идентичен травителю, предложенному Комштоком [26]. Травитель действует не особенно контрастно. Для усиления контраста рекомендуется проводить последующую анодную обработку в 10%-ном растворе гидроксида натрия; продолжительность обработки — несколько секунд при плотности тока 0,1 А/см², при этом медь окисляется и окрашивается в черный цвет.

Травитель 21а [30 мл HCl; 1,5 г CuCl₂; 30 мл спирта; 100 мл H₂O]. *Травитель 21б* [50 мл HCl; 10 г CuCl₂; 50 мл спирта; 100 мл H₂O]. *Травитель 21в* [2—3 мл HCl; 0,3 г CuCl₂; 5 мл спирта; 100 мл H₂O]. Травители *21а* и *21б* приведены в работе Фрая [27]. Травление раствором с малыми добавками кислоты и низким содержанием хлорида меди дает ясную картину. Умеренно обогащенные фосфором в результате ликвации участки сохраняют слабый рельеф и при правильно подобранном освещении выглядят светлыми. В случае применения травителя *21б* эти участки вытравливаются и становятся темными. Только сильно обогащенные фосфором места остаются светлыми. При более продолжительном травлении прекращается осаждение меди. При повышенных концентрациях кислоты медь не выделяется также и из растворов, содержащих хлорную медь. В этом случае действие травителя аналогично травлению соляной кислотой. Фрай предлагает, подбирая соотношение концентраций соли меди и соляной кислоты, разработать метод, позволяющий благодаря различной чувствительности отдельных травителей проводить количественный анализ сегрегаций.

В работе [28] раствор *21в* предложен для изучения распределения фосфора. Он действует весьма умеренно и требует тщательной подготовки шлифа.

Травитель 22 [5 мл HCl; 25 г CuCl₂; 20 г MgCl₂; 500 мл спирта, 100 мл H₂O]. Этот травитель предложен Стидом [29]. Он представляет собой усовершенствованный травитель *16*. При его составлении сначала растворяют соли в небольшом количестве горячей воды, а затем добавляют холодную воду или спирт. При травлении наносят несколько капель травителя на поверхность шлифа и через ~1 мин сливают. Этот процесс повторяют, добиваясь желаемой степени вытравливания структуры. Образование сцепленного с поверхностью шлифа медного слоя начинается на чистых от фосфора участках и распространяется с развитием травления на феррит с незначительным содержанием фосфора. В результате длительного травления только ферритные участки с большим содержанием фосфора остаются без медного покрытия.

Травитель 23 [1,3—2,5 мл HCl; 0,5 г пикриновой кислоты; 1 г CuCl; 100 мл спирта; 10 мл H₂O]. Этот травитель применяли Ле Шателье и Дюпюи [30]. С его помощью можно успешно выявлять первичную структуру сталей с низким содержанием фосфора. Соотношение количеств пикриновой кислоты и хлорида меди (I) можно изменять в довольно больших пределах, в то время как соотношение воды и спирта должно быть постоянным. Концентрацию соляной кислоты выбирают в зависимости от состава стали. Целесообразно готовить раствор с добавкой 1,3 и 2,5 мл соляной кислоты. Путем предварительных экспериментов устанавливают, какой из растворов наиболее подходит. Для повышения контрастности рекомендуется увеличивать содержание соляной кислоты. Травление продолжают до тех пор, пока не



Рис. 16. Распределение фосфора. Травление реактивом 24, 30 с, $\times 5$

станет трудноразличимым неоднородное распределение медного осадка. Затем шлиф переносят в насыщенный раствор бикарбоната натрия и пропускают в течение нескольких секунд через образец ток плотностью $0,1 \text{ А/см}^2$, при этом образец служит анодом. В местах с особенно плотным медным покрытием происходит окисление, и эти участки становятся черными, в то время как тонкие слои меди растворяются. Чувствительность травителя очень велика; содержание фосфора

не менее $0,015\%$ устанавливается безошибочно. Однако травление требует некоторого опыта и является трудоемким.

Травитель 24 [3 мл HCl ; $0,2 \text{ г CuCl}_2$; 3 г FeCl_3 ; $0,1 \text{ г SnCl}_2$; 100 мл спирта ; $100 \text{ мл H}_2\text{O}$]. Травитель Оберхоффера [31] обеспечивает медленное и равномерное формирование картины травления. Сегрегации фосфора хорошо видны и четко разграничены от других участков (рис. 16). Образец должен быть тщательно отшлифован и отполирован; перед травлением его следует хорошо высушить. Благодаря многократному промежуточному полированию и повторному травлению повышается контрастность. Обогащенные фосфором места остаются гладкими, в то время как обедненные участки становятся шероховатыми. Химический состав раствора подбирают таким, чтобы воспрепятствовать выделению меди на богатом фосфором феррите и способствовать выделению тонкой, прочно сцепленной с обедненным фосфором поверхностью медной пленки, которая защищает эти участки от действия кислоты.

Для выявления сегрегаций фосфора используют также кислые растворы без солей меди.

Травитель 25a [200 мл HCl ; 32 г NiCl_2 ; $100 \text{ мл H}_2\text{O}$]. *Травитель 25b* [80 г CrO_3 ; $100 \text{ мл H}_2\text{O}$]. В предложенном Дюаром [46] травителе медная соль заменена солью никеля. В ходе травления никель не осаждается на поверхности шлифа. За процессом травления можно наблюдать и при требуемой степени выявления структуры прервать его.

С целью повышения устойчивости травителя его готовят, смешивая реактивы 25a и 25b, которые неограниченно устойчивы при соотношении 1 : 1. Картина травления формируется, как при травлении реактивом Хейна. Как в стали, так и в чугунах выявляются сегрегации и первичная структура. Чтобы получить высокую контрастность, особенно для фотографирования, Дюар рекомендует покрывать травленную поверхность слоем воды или разбавленным раствором хлорида цинка, к которым добавляют

несколько капель соляной кислоты. Для высушивания и последующего хранения образец после промывки обрабатывают раствором хлорида цинка, промывают спиртом и сушат в потоке горячего воздуха. На травленную поверхность наносят цапонлак, бесцветный лак или раствор даммаровой смолы в бензине, после чего образцы слегка нагревают.

Травитель 26 [10 г FeCl_3 ; 100 мл H_2O]. Этим раствором можно надежно выявлять сегрегации фосфора (рис. 17). Он применяется в Институте металловедения Фрайбергской горной академии [32] и пригоден, в основном, для сталей, содержащих до 0,5% С; для выявления дендритов твердого раствора фосфора в стальном литье его не применяют. Особенно хорошие результаты получают при полирующем травлении с последующей обработкой в 10%-ном растворе гидроксида калия.

Травитель 27 [до 10 г FeCl_3 ; 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 100 мл H_2O]. При травлении раствором персульфата аммония сегрегации проявляются довольно слабо. Добавка FeCl_3 усиливает контрастность.

Травитель 28 [50 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 1 г KHSO_3 ; 50 мл H_2O]. Этот предложенный Клеммом [33] травитель можно использовать для различных исследований (рис. 18). При тщательной подготовке шлифа его можно применять для микроскопического выявления сегрегаций фосфора.

При травлении феррит покрывается сульфидной пленкой. Толщина этого слоя зависит от содержания фосфора в образце. Чем больше содержание фосфора, тем более толстый сульфидный слой образуется. В результате зоны с различной концентрацией фосфора покрыты сульфидной пленкой разной толщины. О распределении фосфора судят, наблюдая макро- и микроскопически за окрашиванием поверхности в оттенки от белого до темно-коричневого. Слой FeS растет в зонах подложки, содержащих

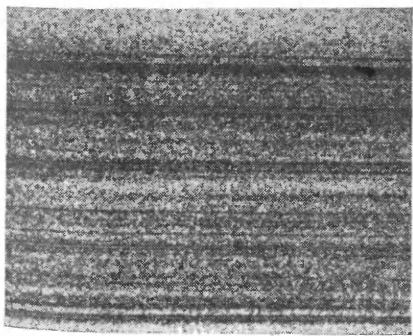


Рис. 17. Строчки фосфора в сутунке из томасовской стали. Травление реактивом 26, 10 с (полирующее травление), $\times 5$

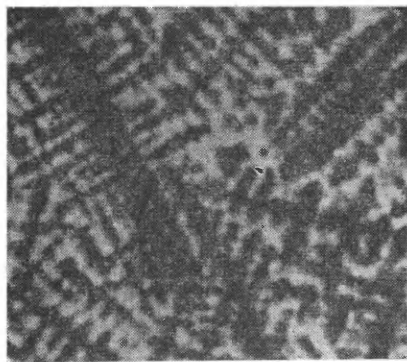


Рис. 18. Стальное фасонное литье с дендритами твердого раствора фосфора после травления реактивом 28, 45 с, $\times 5$

различное количество фосфора, с различной скоростью. Этот рост неограничен; как показывает продолжительное травление, слой FeS уже по истечении 10 мин может быть настолько толстым, что все участки поверхности шлифа приобретают темно-коричневый оттенок. Таким образом, картина травления изменяется после достижения максимальной степени передачи распределения фосфора; возможно перетравливание. Фосфид железа ведет себя пассивно. Области твердого раствора, в которых настолько сильно выражена ликвация фосфора, что в их окрестностях выделяется фосфидная эвтектика (часто вырожденная), в возрастающей степени покрываются пленкой FeS от темно-коричневого (обедненная фосфором сердцевина области) до белого оттенка (обогащенная фосфором периферия).

Этот реактив значительно лучше воспроизводит распределение фосфора, чем все ранее упомянутые травители. Повышенная реакционная чувствительность находит выражение в постепенном переходе цветовых оттенков на поверхности (при травлении реактивом Оберхоффера такой переход значительно резче). В то время как обычные травители для выявления фосфора окрашивают сравнительно большой участок с переменным содержанием фосфора в одинаковый цветовой тон, травление тиосульфатом натрия является более дифференцированным, что особенно проявляется при исследовании неоднородности распределения фосфора в пределах макросегрегации (фосфорном скелете).

Глубина проникновения этого травителя очень незначительна по сравнению с обычными и содержащими соли меди травителями. Например, травитель Оберхоффера значительно сильнее разъедает обедненные фосфором места.

Обычно перед травлением поверхность хорошо полируют, но макротравление можно проводить на образцах после тонкой шлифовки. Благодаря этому качеству тиосульфат натрия является признанным травителем первичной структуры. Кроме того, с его помощью могут быть выявлены первичные строчки во вторичной строчечной структуре сталей с 0,01—0,02% P при его сравнительно равномерном распределении, поскольку первичные строчки заметно выделяются среди черно-коричневого окружения основы материала своим светло-коричневым оттенком. Обычные виды распределения фосфора в стальном фасонном литье, деформированном или термообработанном металле, в сварочной стали или сварных соединениях также воспроизводятся однозначно.

Действие слабокислого раствора тиосульфата натрия как цветного травителя обусловлено нестабильным поведением осаждающегося на поверхности шлифа сульфида, контактирующего с воздухом, и интерференционными явлениями. Превращение сульфида начинается уже во время травления в зависимости от концентрации ионов H^+ . Пока шлиф еще находится в травителе, наблюдается собственная окраска сульфида: для FeS — темно-коричневая, которая затем, если травление продолжается доста-

точно долго, уже во время извлечения образца из травителя в самопроизвольно высохших местах спонтанно изменяется.

При кратковременном травлении, когда в коричневый цвет окрашена очень тонкая поверхностная пленка, изменение цвета вследствие низкой капиллярности такого сульфидного слоя может происходить только по прошествии нескольких дней или даже

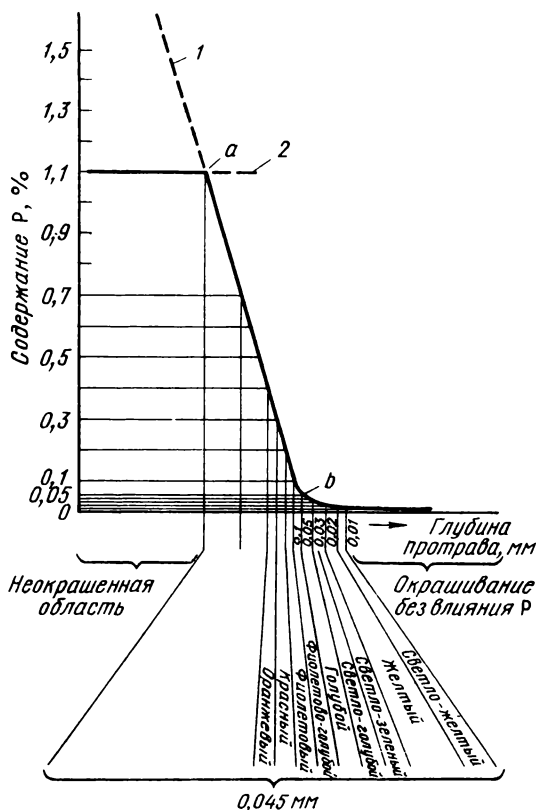


Рис. 19. Концентрация твердого раствора фосфора и глубина протравы с цветовой шкалой:

1 — твердый раствор фосфора в железе Fe_3P ; 2 — предельная растворимость фосфора в железе при комнатной температуре

месяцев. В связи с этими явлениями следует дать характеристику прямого и косвенного цветного травления раствором тиосульфата натрия.

Проявление косвенного цветного травления наблюдал Клемм, подробно не изучая закономерности изменения окраски. Интерференция в сульфидных пленках разной толщины происходит только тогда, когда достигается определенное химическое состояние сульфида в результате атмосферного воздействия. Косвенное цветное травление практически не применяется вследствие неизбежных длительных простоев. Кроме того, при увеличенной продолжительности выявления структуры следует считаться с коррозией, которая оказывает нежелательное действие на картину

травления. Следовательно, только прямое цветное травление [34] позволяет получать оптимальные результаты (рис. 19 и рис. 1 на цветной вклейке).

Методы отпечатков для выявления фосфора

Для выявления фосфора, помимо перечисленных методов погружения, разработаны методы отпечатков. Хотя для общих исследований материалов эти методы используют очень мало вследствие их большой трудоемкости и необходимости приобретения навыков, тем не менее интересно охарактеризовать некоторые из них.

Травитель 29 {5 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 100 мл H_2O }. Описанное выявление фосфора кислым реактивом 27 Канфилд [25] применял в своем методе получения фосфорных отпечатков. При этом неотфиксированную фотобумагу пропитывают травителем 29 и приблизительно на 1 мин прижимают к обработанной в течение короткого времени травителем 27 поверхности шлифа. После промывки и фиксирования отделяют отпечаток обогащенных фосфором участков. Однако эксперименты показали, что трудно получить отпечаток с безошибочной передачей структуры.

Травитель 30a [10 г $(NH_4)_2MoO_4$; 0,05 г иодэтилата хинолина; 100 мл H_2O]. *Травитель 30б* [26 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. *Травитель 30в* [30 мл HCl ; 10 г $SnCl_2$; 100 мл H_2O]. Предложенный Нисснером [35] метод по названным выше причинам усовершенствован Грубичем и Варбихлером [36]; они вместо фильтровальной бумаги использовали в качестве носителя отпечатка целофановую пленку толщиной 0,025 мм. Не содержащую складок целофановую пленку опускают на 10—20 с в дистиллированную воду и сразу после удаления лишней воды укладывают на сухую поверхность шлифа. С помощью пипетки наносят приготавливаемый из растворов 30a и 30б свежий травитель (раствор 30a быстро добавляют каплями к раствору 30б, пока выпадающая в осадок молибденовая кислота по истечении ~1 мин вновь не перейдет в раствор) так, чтобы образовалась капля жидкости высотой 1—2 мм. Травитель проявляет наибольшую чувствительность к присутствию фосфора. Добавка иодэтилата хинолина устраняет мешающее получению отпечатков выделение газов. После взаимодействия в течение 2—4 мин травитель смывают горячей водой, причем на некоторых участках может выпадать осадок, целофан снимают и обращенной к шлифу стороной укладывают на белую фарфоровую плитку. Затем тонким слоем наносят раствор 30в, предпочтительно с помощью распылителя. По прошествии 2—3 мин сливают раствор и повторяют процесс до тех пор, пока участки вне отпечатка, находившиеся в контакте с раствором молибдата и бывшие черными, как и остальная часть отпечатка, вновь полностью не обесцветятся. После восстановления целофановую пленку промывают сначала слабым раствором соляной кислоты, затем в течение ~10 мин — дистиллированной

водой и высушивают. Прижимая ее к отфиксированной фотопленке, получают точную картину отпечатка.

Травитель 31 [1 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Травление на фосфор тиосульфатом натрия (I) (травитель 28), при котором феррит покрывается сульфидной пленкой и четко воспроизводится распределение фосфора, применили для выявления распределения фосфора [37], аналогично методу отпечатков Бауманна. Комбинированное травление реактивами 28 и 31 осуществляется проще, чем

реактивом 30. Неотфиксированную диапозитивную или любую другую фотопластинку или неотфиксированную бром-серебряную бумагу пропитывают раствором 31. Капли кислоты удаляют, тем самым избегая выделения продуктов реакции. К подготовленному таким образом носителю прижимают на ~ 10 с протравленный тиосульфатом натрия (I) образец. Затем шлиф снимают, фотопластинку или фотобумагу быстро промывают, фиксируют, вновь промывают и высушивают, причем фотобумагу можно обычным способом отглянцевать.

Отпечаток четко воспроизводит картину распределения фосфора (градиацию оттенков коричневого цвета). В тех случаях, когда образец подвергают цветному травлению на фосфор, отпечаток приобретает типичный коричневый цвет сульфида серебра; различные оттенки коричневого цвета зависят от толщины сульфидной пленки: чем темнее оттенок, тем ниже содержание фосфора.

Фотопластинки пригодны для проецирования и увеличения в микроскопах проходящего света, поскольку сульфид серебра практически не имеет зеренной структуры. На рис. 20 показан увеличенный участок одного такого отпечатка, сфотографированный в проходящих лучах в светлом поле.

Применение сильно разбавленных кислот и незначительная продолжительность травления позволяют получать растворимый сульфидный осадок и, следовательно, большое количество отпечатков, проводя лишь легкую промежуточную полировку на мягком сукне.

Методы травления для выявления деформации

Штраус [38] в 1905 г. наблюдал при травлении холоднодеформированных образцов листовой котельной стали характерные линии. На поверхности сечения железной пластины, служившей анодом в электролитической ванне, Фишер обнаружил в 1913 г. подобную



Рис. 20. Фосфорный отпечаток дамасской стали после травления реактивом 31 [37], $\times 3$

картину. Подробные разъяснения этого явления даны только в работе Фрая [39]. Предложенный им и названный его именем метод травления позволяет выявлять «фигуры деформации».

Группа травителей, содержащих медные соли, наряду со способностью выявлять сегрегации, отличается тем, что под их воздействием на поверхности шлифа, особенно из листов малоуглеродистых (котельных) сталей, появляются своеобразные темные полосы, названные фигурами деформации. Причина их возникновения — пластическая деформация в зонах, нагруженных выше предела упругости. Потемнение полос вызвано процессами выделения (особенно деформацией в сочетании с диффузией атомов внедрения, растворенных в кристаллах). Согласно исследованиям Кестера [40], фигуры деформации возникают преимущественно в результате сегрегации нитрида железа в участках зерен, содержащих дефекты кристаллической решетки. В железных сплавах, в которых азот отсутствует, фигуры деформации не наблюдаются. Выделение нитридов происходит особенно интенсивно в температурном интервале 250—400° С. При температуре около 500° С растворимость азота в железе быстро возрастает. После длительных выдержек нитриды выделяются и при комнатной температуре.

Таким образом, выявление фигур деформации обусловлено не только изменением потенциала растворения участков, локально деформированных выше предела текучести, а также более интенсивным травлением этих участков вследствие гетерогенности, вызванной обогащением нитридами, по сравнению с недеформированными зонами.

Локальное обогащение нитридами происходит при определенной степени деформации, оптимальные значения которой для появления фигур деформации находятся в интервале от 4 до 6%. Кроме того, главной причиной их появления является присутствие азота. На слабо азотированных поверхностях образцов мартеновской и стареющей стали после приложения нагрузки и травления также обнаруживаются, по данным Фрая, фигуры деформации, которые не появляются на неазотированных образцах.

По данным Шоттки [41], травление для выявления фигур деформации можно применить для следующих исследовательских целей:

а) испытание в области холодной деформации образцов в состоянии поставки, которые были нагреты до температуры отпуска, например образцов материалов для паросиловых установок. Предварительная обработка при этом не требуется;

б) испытание на местную холодную деформацию, если образцы не были нагреты до температуры отпуска. Предварительно проводят 30-мин отпуск при 200—300° С;

в) испытание материалов на склонность к старению. Предварительно проводят холодную деформацию растяжением или осадкой (~на 10%), изгибом, а также отпуск в течение 30 мин при 200—300° С.

Отпуск при этих исследованиях рекомендуется проводить при температурах, не превышающих 400°C , так как картина травления становится нечеткой из-за растворения нитридов железа (ослабляется ее контрастность).

Травитель 32 [120—180 мл HCl ; 20—45 г CuCl_2 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор, по данным Фрая [39], выявляет фигуры деформации особенно четко (рис. 21). Он отличается от ранее описанных травителей, содержащих медные соли, большим содержанием кислоты, которое исключает выделение меди.

В большинстве случаев образцы перед травлением подвергают отпуску в течение 30 мин до палевого цвета ($200\text{—}250^{\circ}\text{C}$), чтобы образовались сегрегации нитридов. После этого образцы, которые необязательно полировать, травят 1—3 мин погружением. По первоначальным данным Фрая травлению способствует одновременное растирание по поверхности шлифа смоченной в травителе тканью (резиновой перчаткой) порошкообразного хлорида меди в течение 2—20 мин. Как только фигуры деформации вытравятся, образец промывают концентрированной соляной кислотой, водой и окончательно спиртом и высушивают сукном или в потоке воздуха. Прямого промывания водой непосредственно после травления следует избегать, так как вследствие разбавления еще сохранившейся на поверхности кислоты травителя возникает довольно прочный медный осадок, который закрывает картину травления.

Более эффективное травление при растирании хлорида меди можно объяснить одновременным действием кислорода воздуха. Вазау [42] достигал аналогичного эффекта, обрабатывая поверхность шлифа мягкой кисточкой или щеткой, которую предварительно окунал в травитель. Многократно использовать травитель нельзя — исходная зеленая окраска быстро переходит в коричневую — его необходимо для каждого нового травления использовать свежим. Расход травителя на 200 см^2 поверхности стальных образцов составляет 1000 мл.

Травитель 32 широко применяют, так как с его помощью можно различать склонные к деформационному старению и нечувствительные к старению стали. Кроме того, он пригоден для простого травления, сопровождающегося окрашиванием зерен в различный цвет, для выявления сегрегаций фосфора. В ряде случаев его используют вместо травителя Оберхоффера, особенно при травлении легированных сталей.

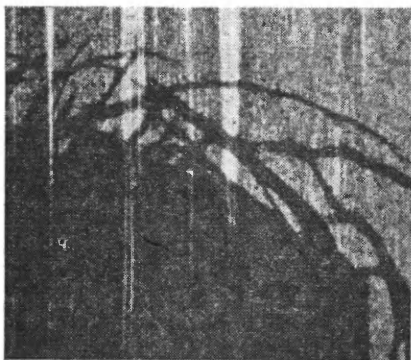


Рис. 21. Фигуры деформации, полученные путем вдавливания шарика, в кипящей томасовской стали. Травление реактивом 32, 20 с, $\times 8$

Предварительное травление проводят 20%-ным водно-спиртовым раствором FeCl_3 ($2/3$ воды, $1/3$ спирта) с добавкой эквивалентного количества концентрированной соляной кислоты. Окончательное травление проводят водно-спиртовым раствором ($2/3$ воды, $1/3$ спирта) с добавкой CuCl_2 . К 100 мл раствора добавляют 60 г CuCl_2 и эквивалентное количество концентрированной соляной кислоты. Для повышения четкости и контрастности образцы обрабатывают 10%-ным раствором гидроксида калия. После каждой операции образцы промывают и высушивают.

Вазу [42] применял травитель Фрая с повышенным содержанием соляной кислоты и малыми добавками CuCl_2 . Преимущество такого травителя — возможность промывки образцов водой сразу после травления; медный осадок при этом не возникает. Контрастность более высокая, чем при травлении реактивом Фрая. При недостаточной четкости картины травления образцы, предназначенные для фотографирования, оставляют лежать на воздухе для окисления. Затем их слегка обрабатывают тонкой наждачной бумагой.

Для подготовки к травлению образцы достаточно шлифовать на мелком наждачном камне. После этого травят несколько минут в разбавленной кислоте.

Применяя травление по методу Фрая, Вазу обрабатывал образец от 20 мин до 2 ч в зависимости от состава материала в очень холодной концентрированной соляной кислоте. При этом можно, используя почти застывшую кислоту и соответственно увеличив продолжительность травления, выявить тонкие детали структуры. Образец промывают в воде и с помощью кисточки или щетки обрабатывают травителем Фрая, при этом важное значение, по опыту Вазу, имеет доступ воздуха. Он так же, как Оберхоффер и Туссэн [43], обнаружил, что травлением выявляются тем более тонкие детали, чем ниже температура травителя.

Травитель 33 [30 мл HCl_2 ; 20 г CuCl_2 ; 20 г FeCl_3 ; 100 мл H_2O]. Мейер и Айххольц [44] изменили состав травителя 32: было снижено содержание соляной кислоты и часть хлорида меди (II) заменена хлоридом железа (II). В данном случае также нет необходимости в последующем натирании хлоридом меди (II).

Авторы указывают, что фигуры деформации при использовании разбавленных растворов выявляются уже после отпуска при 50°C . С повышением температуры выше 300°C они постепенно исчезают. Образцы могут быть нагреты без исчезновения фигур деформации до тем более высокой температуры, чем с большей скоростью они деформированы.

Об исследовании фигур деформации с помощью реактивов 32 и 33 сообщал Джевонс [45]. Для травления реактивом Фрая подходят только малоуглеродистые стали (до 0,3% C), причем результаты не всегда одинаковы. Худшие результаты дает травление сталей с ярко выраженной волокнистой структурой. Примеси

в сталях при их обычных содержаниях не влияют на результаты травления. При очень длительном травлении тонкие детали структуры исчезают, хотя после травления в течение одной недели можно достичь образования рельефа глубиной более 1 мм. Джеворнс добился хороших результатов при продолжительности травления реактивом Фрая 60—80 ч и перемешивании ванны. В натирании поверхности шлифа хлоридом меди (II) после травления Джеворнс также не нашел особых преимуществ. Метод чередования полирования и травления также дает хорошие результаты [5].

Травитель 33 мало подходит для выявления фигур деформации, так как он, вероятно, из-за присутствия хлорида железа (III) слишком сильно реагирует на ликвацию. Отпуск при 200—400° С не вызывает заметных изменений, а после отпуска при 100 или 600° С получаются очень слабые фигуры деформации. Растворы быстро истощаются, при этом их окраска переходит так же, как и у травителя Фрая, из зеленой через темно-коричнево-зеленую в темно-коричневую. Их действие становится настолько слабым, что приходится готовить новые растворы.

Травитель 34a [280 мл HCl; 16 г CuCl₂; 32 г NiCl₂; 100 мл H₂O]. *Травитель 34б* [200 мл HCl; 32 г NiCl₂; 100 мл H₂O]. *Травитель 34в* [80 г CrO₃; 100 мл H₂O]. Этот травитель, предложенный Дюаром [46], также выявляет фигуры деформации. Раствор *34a* или *34б* необходимо смешать с раствором *34в* в равном соотношении. Отдельные растворы неограниченно устойчивы, в то время как смесь разлагается с выделением хлора в результате сильного окислительного действия хромовой кислоты. Повышенное содержание кислоты вызывает интенсивное выделение водорода, сопровождающееся неравномерным травлением. При слишком большом содержании хромовой кислоты шлиф покрывается желтовато-коричневой пленкой.

Содержащие хлорид меди (II) смеси *34a* и *34в* выявляют преимущественно очень слабые фигуры деформации, которые не обнаруживаются с помощью травителя Фрая. Смеси *34б* и *34в*, т. е. без хлорида меди (II), пригодны для выявления четко выраженных фигур деформации, а также макроструктуры в железных и медных сплавах.

Образец подвергают отпуску при 200—300° С, как при травлении реактивом Фрая, но в течение ~4 ч. Затем достаточно отшлифовать его на бумаге № 0, а когда не требуется выявления тонких деталей — на бумаге № 3. Травитель действует очень быстро: продолжительность травления составляет от нескольких секунд до одной минуты. Необходимо, чтобы сразу вся поверхность травления вступала в контакт с реактивом. Можно порекомендовать перемещать образец в процессе травления.

Особенно явно проявляются фигуры деформации, если при обработке лишь незначительно превышен предел упругости. После больших нагрузок материал целиком довольно сильно

темнеет. Фигуры деформации, выявленные любым травителем, сохраняются длительное время, если выдерживать образцы в растворе аммиака в воде или защищать их поверхность лаковыми покрытиями.

3. МЕТОДЫ ОТПЕЧАТКОВ

Методы отпечатков для выявления сульфидов

Сера является столь же трудно обнаруживаемым примесным элементом стали, как и фосфор. Так как растворимость серы в α -железе очень мала, сера уже при очень незначительном ее содержании в стали связывается в сульфид и проявляется в структуре в виде второй фазы (химического соединения). Этим ликвация серы отличается от ликвации фосфора. В твердом растворе содержание серы очень незначительно и ликвация не установлена; в то время как в стали наблюдается макро- и микроликвация фосфора.

Сульфиды входят в понятие «включения» и благодаря их различимости в нетравленном состоянии (часто они имеют серую окраску) они характеризуют степень чистоты образца. Низкие значения концентрации серы, например 0,035%, могут обусловить горячеломкость или красноломкость при неблагоприятном распределении сульфидов. Поэтому разрабатываются методы, позволяющие выявлять сульфиды и их распределение. Прежде всего это методы отпечатков. Кроме макрометодов, имеются и чувствительные методы микротравления, которые будут обсуждены позднее.

Травитель 35 [20 мл HCl; 10 г HgCl₂; 100 мл H₂O]. В разработанном Хейном [18] в 1906 г. методе отпечатков предусматривается, как и при травлении раствором Cu(NH₄)Cl₂, накладывание шелковой ткани на гладкую (но без предварительной обработки) поверхность образца и смачивание ее ватным тампоном. Образец и ткань контактируют в течение 4—5 мин. При сильном выделении водорода между поверхностью шлифа и шелком легко образуются пузыри. Их удаляют ватным тампоном, пропитанным свежим раствором. Ткань необходимо плотно прижимать к образцу и добавлять свежий раствор, протирая поверхность смоченным тампоном или щеткой. По окончании травления шелк снимают и тщательно промывают в воде. Сульфид ртути остается на ткани. Образующийся на ней отпечаток воспроизводит обратное изображение структуры.

Ван Роайен и Аммерманн [47] заменили шелк желатиновой бумагой. Ее на 2 мин погружают в раствор и высушивают, затем накладывают на поверхность шлифа и одно-двукратным проглаживанием (не более) прижимают к ней. Взаимодействие продолжается 2—3 мин. После этого бумагу снимают и тщательно промывают в воде ватой, чтобы удалить слабо связанный с поверхностью

осадок. После промывания бумаги в течение 1 ч ее обычным образом высушивают. Применяя отфиксированную бром-серебряную бумагу, можно получить высокоглянцевый отпечаток.

Бумагу для экспериментов готовят пропиткой в растворе ртути. Высушивая ее, можно приготовить большой запас бумаги. Для выявления серы достаточно намочить подготовленную бумагу в разбавленной соляной кислоте (20 мл HCl плотностью 1,22 на 1000 мл H₂O).

Во всех случаях результаты названного авторами метода «серных отпечатков» согласуются с данными Хейна. Однако отпечатки на желатиновой бумаге получаются более резкими и четкими [48].

Травитель 36a [20 мл HCl; 10 г HgCl₂; 100 мл H₂O]. *Травитель 36b* [1,3 г NaN₃; 100 мл 0,1 н. раствора I]. Реакцию азидида с хлоридом ртути Ниссер использовал при получении отпечатка, чтобы установить, что желтая окраска не является доказательством сегрегаций фосфора. Полученный методом Ван Роайена и Аммерманна серный отпечаток тщательно промывают, так как остатки ртутной соли препятствуют протеканию реакции из-за образования иодида ртути. Затем осторожно с помощью фильтровальной бумаги удаляют оставшуюся на поверхности отпечатка воду и высушивают его при комнатной температуре. Для испытания наносят на отпечаток (пипеткой или капельницей) каплю азидида иода. Присутствие сульфидов или сульфосолей ртути обнаруживается по мгновенному образованию пузырьков, которые хорошо видны невооруженным глазом. При увеличении длительности взаимодействия (до 3—4 мин) пузырьки укрупняются. Если через 5 мин смешать находящийся на бумаге раствор азидида иода с каплей аммиака, в местах свободных от серы выпадет черный осадок иодистого водорода, в то время как на участках, содержащих серу, вследствие расхода иона не происходит образования иодистого водорода, которое при очень большом содержании серы уменьшается или полностью прекращается.

Травитель 37a [5 мл H₂SO₄; 100 мл H₂O]. *Травитель 37b* [20 мл уксусной кислоты; 2,5 г Cd(CH₃COO)₂, 100 мл H₂O]. *Травитель 37в* [15 мл H₂SO₄, 15 г CuSO₄, 100 мл H₂O]. При использовании метода косвенного получения отпечатков (кадмиево-медных), также разработанного Ван Роайеном и Аммерманном [49], желатиновую бумагу пропитывают раствором *37a*, который незадолго до употребления смешивают с 5%-ным водным раствором серной кислоты в соотношении 1 : 1, и на 2—4 мин прижимают к поверхности образца. После снятия и промывки желатиновую бумагу погружают в раствор *37b*. Затем бумагу промывают в течение 1 ч проточной водой и высушивают. Возникающий в растворе *37b* сульфид кадмия превращается в растворе *37в* в сульфид меди (II).

Травитель 38 [5 мл H₂SO₄; 100 мл H₂O]. Этот метод в 1906 г. предложил Бауманн [50]. Он является простейшим методом полу-

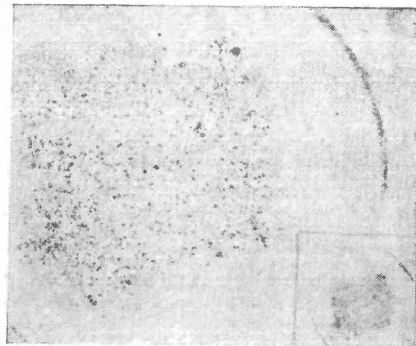


Рис. 22. Серный отпечаток с образца (справа) малоуглеродистой стали, полученный с помощью травителя 38, X 4

чения отпечатков для выявления распределения серы и поэтому широко применяется.

Принцип метода заключается в следующем: обычную неотфиксированную фотобумагу при дневном свете пропитывают разбавленной серной кислотой и затем лишнюю кислоту удаляют. Потом бумагу прижимают эмульсионным слоем приблизительно на 2 мин к предварительно отшлифованному и обезжиренному образцу, причем, чтобы избежать проskalывания в случае применения глянцевой бумаги, ис-

пользуют пресс для шлифов. Бумагу быстро промывают, фиксируют, вновь промывают водой и высушивают (рис. 22). Со свежеподготовленной поверхности образца можно получить 2—3 отпечатка, которые даже при более длительном взаимодействии будут все же менее интенсивными, чем первый.

Фотобумага должна быть по возможности тонкой. Это правило действительно для всех методов получения отпечатков. Фотобумага, особенно бром-серебряная с четкой градацией оттенков, подходит лучше всего. Погружение в разбавленную серную кислоту продолжается около 2 мин; при слишком короткой продолжительности бумага впитывает недостаточное количество жидкости, при слишком большой — очень сильно разбухает желатина, что приводит к получению нерезкой картины вследствие повышенной диффузии реагентов.

При исследовании больших поверхностей, например сечений слитков, заранее пропитанную, свернутую в рулон бумагу закрепляют зажимами с одной стороны сечения и раскатывают по всей поверхности. Необходимо следить, чтобы бумага во время взаимодействия оставалась в тесном контакте с поверхностью образца, для этого можно использовать резиновый валик. При возникновении газовых пузырей в результате выделения водорода бумагу прокалывают иглой; чтобы избежать преждевременного высыхания бумаги при более длительном взаимодействии и обеспечить ее плотное прилегание к поверхности, обратную сторону бумаги увлажняют раствором серной кислоты или водой. Бумага не будет приклеиваться к образцу, если его не нагревать выше комнатной температуры.

Четкость отпечатка зависит от степени шероховатости поверхности образца и носителя отпечатка. Даже если удастся получать хорошие отпечатки методом Бауманна с довольно шероховатых поверхностей (обработанных напильником или предварительно

отшлифованных), следует избегать слишком сильной поверхностной деформации при подготовке образцов. На отпечатках, полученных с поверхностей, обработанных резанием, по темным участкам можно обнаружить следы обработки. Дефекты исследуемой поверхности, такие как трещины, поры и т. д., вследствие усиленного их разъедания кислотой из-за большой поверхности часто приводят к неправильному толкованию отпечатка.

Необходимо поддерживать оптимальное содержание серной кислоты в растворе — около 5%, хотя в литературе это содержание колеблется от 1 до 10%. При слишком низких концентрациях серной кислоты в результате воздействия железа на эмульсию может выделяться металлическое серебро. Слишком крепкие растворы разрыхляют желатиновые слои, и они легко разрушаются.

Продолжительность взаимодействия составляет, как правило, 2 мин, но может колебаться между 1 и 10 мин. Чем выше содержание серы, тем меньше времени требуется для ее выявления.

По данным ASTM при содержании 0,028% S отпечаток получают в течение 6 мин, при 0,18% — 45 с. В производственных условиях, по данным Берглунда, это время обычно составляет 3—4 мин, что важно для получения сравнимых результатов. При изготовлении больших отпечатков, когда достаточная прочность сцепления между образцами и бумагой редко может быть гарантирована, рекомендуется продолжительность взаимодействия 10 мин.

Вместо обычной фотобумаги в работе [51] применяли в качестве носителя прозрачную фотобумагу, причем контактным методом изготавливали с отпечатка негатив, который затем служил для получения фотокопии на контактной фотобумаге любого типа. Четкость копии зависит от размеров зерен бумаги и, следовательно, от степени ее прозрачности. Согласно Дирдену [52], четкость можно повысить втиранием масла для пишущих машин в обратную сторону высушенного отпечатка, негатива, а также позитива. Придавая коричневый оттенок копиям, полученным с черно-белого негатива, можно получить окраску, как у оригинальных отпечатков Бауманна.

Кроме фотобумаги, для приготовления отпечатков можно порекомендовать также другие фотоматериалы (пластинки и пленку).

Дюранд [53] на прозрачной бумаге в 1924 г. получил отпечатки, подобные отпечаткам Бауманна. Прозрачный отпечаток при наложении можно сравнивать с травленной поверхностью шлифа.

Тихи [54] при проведении опытов этим методом установил, что четкость отдельных деталей зависит от состояния поверхности шлифа. В случае грубой поверхности сульфиды, и особенно их скопления, выявляются менее резко; после тонкой обработки шлифа они выглядят настолько отчетливо, что отпечаток, увеличенный в 50 раз, сравним со структурой, сфотографированной при

таким же увеличением. Нельзя превышать оптимальное время контакта, так как истинные границы сульфидных включений расплываются вследствие диффузии в слой носителя. Например, малоуглеродистая сталь с 0,1% С и 0,03% S дает четкий отпечаток в результате воздействия в течение 1 мин 3%-ным водным раствором серной кислоты. Однако определенное расширение желатинового слоя происходит; вследствие этого самые мелкие сульфиды выглядят значительно крупнее. Их кажущиеся размеры превышают в 5—10 раз истинные. Выявление мест скоплений большого количества мелких сульфидных включений возможно при небольшом увеличении (10—20-кратном), в то время как невооруженным глазом они наблюдаются как отдельные большие включения. По предположению Праймаса [55], частицы, воспроизводимые отпечатками Бауманна, редко содержат больше 1—2% S.

Для сопоставления большого числа отпечатков Бауманна следует применять носители одного и того же типа, так как свойства эмульсий разных сортов фотобумаги, пластинок и пленок неодинаковы вследствие разного содержания серебра, что приводит к различной степени почернения.

О'Нейл [56] использовал светопроницаемую фотобумагу и фотометрировал полученные отпечатки Бауманна.

При точном соблюдении условий получения отпечатков возможна их количественная оценка.

При анализе отпечатков Бауманна с поперечных и продольных сечений одного и того же материала Шоттки [57] обнаружил у последних более значительное почернение материала. Таким образом, он определял направление прокатки.

Общая окраска всего отпечатка Бауманна зависит еще и от растворенных в феррите легирующих элементов, таких как углерод, кремний, марганец и фосфор. Отпечаток становится тем светлее или, иначе говоря, темные сульфиды выделяются тем ярче на более светлом фоне, чем ниже содержание углерода при одинаковом содержании серы. Дюран установил: чем выше содержание марганца, тем темнее отпечаток. Из этих наблюдений ясно, что чем богаче железом феррит, тем слабее его взаимодействие с растворами серной кислоты. Степень почернения на отпечатках Бауманна соответствует количеству сульфидных включений, но не всем включениям. Это подтверждено в работе Норткотта [58] при сравнении идентичных участков объекта (отпечатка шлифованного образца) при 25-кратном увеличении.

Сульфиды, как правило, образуют между собой твердые растворы, т. е. комплексные сульфиды, например сульфид железомарганец; скорость их растворения при различном составе неодинакова. Сульфид железа реагирует с серной кислотой и тем самым с носителем наиболее интенсивно, что можно отчетливо наблюдать как на шлифе, так и на отпечатке. Сульфиды марганца реагируют с серной кислотой медленнее, а силикатные включения не вызывают никакого окрашивания.

При сравнении отпечатков Бауманна различных легированных сталей Ниденталь и Беннек [59] установили, что темная окраска отпечатка зависит не только от таких условий, как состав стали, характер распределения и состав сульфидов, но и от термообработки.

Роджерс [60] в 1912 г. предложил метод получения отпечатков Бауманна с поверхности разрушения. Для отпечатка использовали специально полученную массу вместо бром-серебряной бумаги, которая легко отделяется от основы. Портевин [61] испытывал различные массы для отпечатков. Отпечатки поверхности разрушения выглядят значительно темнее, чем отпечатки шлифованных поверхностей.

Методы отпечатков для выявления оксидов

Наряду с сульфидами в сталях могут присутствовать оксиды или содержащие оксиды включения.

Травитель 39a [5 мл HCl; 100 мл H₂O]. *Травитель 39b* {2 г K₃[Fe(CN)₆]; 100 мл H₂O}. *Травитель 39в* {2 г K₄[Fe(CN)₆]; 100 мл H₂O}. По данным Нисснера [62], желатиновую бумагу пропитывают раствором *39b* для выявления закиси железа или раствором *39в* для выявления окиси железа и приблизительно на 5 мин прижимают к ней образец. Затем бумагу снимают и обрабатывают ее раствором *39a*. Позднее Нисснер предложил сначала пропитывать желатиновую бумагу соляной кислотой и после снятия проявлять ее раствором *39b*. Динбаум [63] рекомендовал применять вместо желатиновой бумаги неотфиксированную фотобумагу.

Травитель 40a [25 г иодэтилата хинолина; 100 мл H₂O]. *Травитель 40б* {0,25 мл HCl; 1,2 мл K₄[Fe(CN)₆]; 100 мл H₂O}. *Травитель 40в* [2,5 мл HCl; 100 мл H₂O]. Грубич [64] еще более усовершенствовал метод Нисснера. Применяя в качестве носителя целофановую пленку, он достиг большей четкости и чувствительности. Целофан толщиной 0,025 мм размачивают в дистиллированной воде. После удаления лишней воды наносят несколько капель раствора *40a* и по истечении ~1 мин избыток удаляют L-образной стеклянной палочкой. Обработанную таким образом поверхность пленки накладывают на тщательно подготовленный шлиф. На верхнюю сторону пленки с помощью пипетки наносят такое количество травителя *40б*, чтобы образовался слой жидкости высотой 1 — 2 мм. После обработки в течение 120—150 мин раствор смывают дистиллированной водой, снимают целофан со шлифа и в течение нескольких минут проявляют в растворе *40в*. После кратковременного промывания на стеклянной пластинке отпечаток окисляют в слабом растворе пероксида водорода (1 мл 3%-ного раствора H₂O₂ на 1000 мл воды) в течение 2 мин, затем быстро промывают и высушивают фильтровальной бумагой.

Грубич выявлял этим методом включения диаметром 0,005—0,007 мм, в то время как Динбаум, используя желатиновую бумагу, при оптимальных условиях смог воспроизвести включения

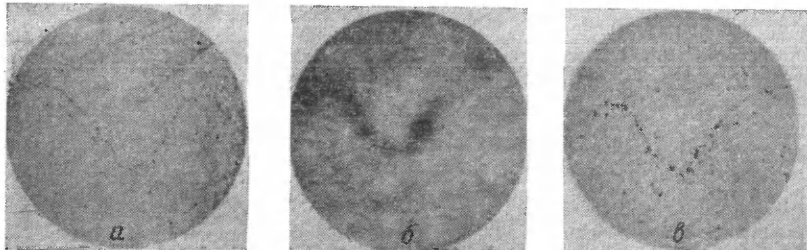


Рис. 23. Окисный отпечаток, полученный с помощью травителей 39а и 39б или 40а и 40б [65]:

а — шлиф; б — отпечаток на желатине; в — отпечаток на целлофане, $\times 20$

диаметром 0,05 мм. На рис. 23 показана картина, полученная на желатиновой бумаге и целлофане, причем ясно видна различная диффузия реагентов в разных слоях носителей. Кроме того, на целлофановом отпечатке не отображаются свободные от шлифовальной пыли царапины, которые Нойвирт, Миче и Динбаум [65] наблюдали как вредное выявление на желатиновой бумаге.

4. МЕТОДЫ ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ТРЕЩИН

Дефекты, возникающие в процессе литья и в результате неправильной обработки при горячей деформации, ведут к появлению различных трещин. Трещины могут возникать в процессе травления закаленных сталей в кислотах, особенно в кипящих крепких кислотах. Поэтому для выявления закалочных трещин травление в кислотах не подходит. Только после снятия напряжений в результате отпуска можно испытывать материал на присутствие закалочных трещин путем травления слабой кислотой при комнатной температуре.

Появление трещин может быть вызвано неосторожным шлифованием, например, если слишком сильно прижимать образец. Эти трещины имеют вид, подобный трещинам травления.

Закалочные трещины возникают вследствие слишком высоких температур нагрева под закалку (перегрев) или слишком длительных выдержек при этих температурах.

Наличие флокенов является причиной возникновения тонких внутренних трещин. Стали, склонные к их образованию, следует после горячей деформации охлаждать медленно. Название «флокен» происходит от появляющихся на изломе округлых пятен, которые при грубом изломе имеют матовый блеск. Трещины возникают при охлаждении после горячей деформации в интервале температур 200—20° С. Растворенный в стали водород, внутреннее давление которого при рекомбинации сильно возрастает, вызывает растрескивание в названном температурном интервале.

Внутренние напряжения, возникающие при деформации, а также слишком быстрое и неравномерное охлаждение приводят к появлению трещин.

Трещины возникают при ковке в случае слишком больших обжатий по сечению, при этом растрескивается сердцевина заготовки. Кроме того, их образование может быть вызвано неправильно выбранным соотношением массы кузнечного инструмента и поковки. Их появлению способствует также возникающий вследствие быстрого нагрева температурный градиент между центральной и периферийной частями поковки. Термические трещины образуются, если заготовку помещают в слишком горячую печь или нагревают очень быстро. Вследствие более быстрого нагрева внешних слоев заготовки и их большего расширения по сравнению с сердцевиной происходит ее внутреннее растрескивание. Особенно часто это происходит при обработке больших заготовок или изделий, при этом большое значение имеет их теплопроводность.

К образованию трещин, в особенности при горячей деформации, приводят захваченные материалом при литье шлаковые включения и скопления газовых пузырей. Металл в этих участках не заваривается и иногда возникают поверхностные дефекты. К подобным дефектам причисляют закаты, заковы и т. д., которые возникают при неправильной ковке или прокатке бездефектных слитков. Эти дефекты можно обнаружить с помощью методов глубокого или макротравления (травителями первичной структуры, которые служат для выявления характера расположения волокон).

Трещины чрезмерно вытравливаются реактивами для глубокого травления, кроме того, в процессе глубокого травления могут появляться трещины травления и трещины, обусловленные внутренними напряжениями. Поэтому для выявления трещин применяют следующие металлографические методы.

Травитель 41 {насыщенный раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ }. С помощью этого раствора можно выявлять трещины и флокены. Трещины не увеличиваются в размерах; часто их обнаруживают только с помощью лупы. Чем более мелкозернистой структурой обладает материал, тем легче выявляются в нем трещины; поэтому его можно перед исследованием подвергать термообработке, приводящей к образованию мелкозернистой структуры.

Травитель 42 [10—15%-ный спиртовой или водный раствор HNO_3]. Этот раствор для

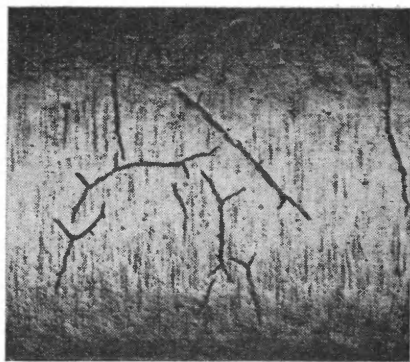


Рис. 24. Трещины, полученные при шлифовании на поверхности роликоподшипника из стали 100 Ст6. Травление реактивом 42, 7 мин (после травления образцы слабо отполированы), $\times 8$

выявления трещин рекомендует Кешин [66] (рис. 24). Он не имеет никаких преимуществ по сравнению с травителем 41.

Травитель 43а [10%-ный раствор HCl или H_2SO_4]. *Травитель 43б* [3%-ный раствор галловой или таниновой кислоты]. По методу Закса [67] образец сначала травят несколько минут в растворе 43а. Затем поверхность образца обрабатывают раствором 43б, после этого его оставляют на воздухе до высыхания. Края трещин выглядят черными на светлом фоне.

Травитель 44 [черная печатная краска]. Краску втирают в травленую поверхность образца и затем удаляют. Сохранившейся в трещинах краски достаточно для отпечатка на мягкой бумаге.

Глава VI

МИКРОТРАВЛЕНИЕ НЕЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

1. ОБЩЕЕ ВЫЯВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Структура нелегированных сталей состоит прежде всего из двух фаз: феррита и цементита. По их количественному соотношению можно, зная предшествующую обработку, приблизительно определить содержание углерода в исследуемом железоуглеродистом сплаве. Почти все растворы кислот разъедают феррит, в то время как цементит остается нетравленным. Таким образом можно выявить форму существования цементита (вид и характер его распределения). Различные типы цементита возникают с ростом содержания углерода в следующей последовательности: третичный; входящий в перлит; вторичный, входящий в ледебурит; первичный.

Все разъедающие феррит травители служат для общего изучения структуры и могут быть сгруппированы по этому признаку. Травители, которые служат для идентификации выявлений цементита, образуют вторую группу. Такое подразделение действительно и для рассматриваемых ниже специальных сталей, так как в этом случае металлографическое исследование также состоит из общего изучения структуры и выявления карбидов.

Травители для мягких сталей

Выявление зерен феррита и определение их размеров важно для изучения механических свойств материала. Дополнительно различными методами можно изучать ориентировку зерен феррита. Для исследования феррита могут быть применены следующие методы: травление границ зерен; травление для выявления поверхности зерен; выявление фигур травления; «штриховое» травление; выявление субструктуры.

Для определения размеров зерен вытравливают преимущественно границы зерен.

Травитель 1 [4 г пикриновой кислоты; 5—10 капель HNO_3 или HCl ; 100 мл этилового или изоамилового спирта]. Предложенный Ишевским [1] близкий к насыщению раствор дает четкую картину границ зерен. Продолжительность травления составляет 2—10 мин. По данным Шрамма [2], раствор в этиловом спирте действует быстро, раствор в изоамиловом спирте — медленно. При длительном употреблении раствор становится темно-зеленым и травит сильнее. При длительном травлении шлиф необходимо перемещать, чтобы добиться равномерного травления.

Пикриновая кислота оказывает на феррит чисто растворяющее действие, скорость растворения отдельных поверхностей зерен зависит от их ориентации, поэтому границы зерен вследствие определенной глубины протравы можно распознать по линиям различной ширины или двойным линиям (ступенькам). Размер зерен и в некоторой степени предшествующая термообработка влияют на эти факторы.

Пулсифер [3] применял сильно разбавленную пикриновую кислоту, например 0,5%-ный или 0,1%-ный раствор при 3-, 6- или 12-ч продолжительности травления, чтобы выявить границы зерен феррита в низкоуглеродистых сталях, не перетравливая перлит. Кемпбелл [4] травил границы зерен в мягких сталях в течение 5 мин. Добавка к раствору пикриновой кислоты в этиловом спирте нескольких капель азотной кислоты способствует лучшему вытрапливанию границ зерен при сокращении продолжительности травления. При длительном травлении ферритные зерна вытрапливаются, при этом их поверхность не становится шероховатой и не появляются фигуры травления.

Шрадер [5, 6] рекомендует добавлять несколько капель соляной кислоты; при этом в меньшей степени проявляются различия в ориентировке зерен; картина травления становится более однородной.

Травитель 2 [1—5 мл HNO_3 ; 98—99 мл этилового спирта или 95—99 мл H_2O]. Этот травитель широко применяют для всех легированных сталей. Помимо вытрапливания зерен феррита для определения их размеров, с его помощью хорошо выявляют характер распределения углерода (рис. 25).

Содержание азотной кислоты в этих растворах колеблется от 2 до 5%, причем очень часто используется 2%-ный раствор в амиловом спирте, при этом продолжительность травления составляет 10—60 с в зависимости от размеров зерен и степени чистоты стали. При длительном травлении вытрапливаются зерна феррита и не выявляются фигуры травления.

Для мягких сталей лучшим травителем считается 4%-ный раствор в изоамиловом спирте. Границы зерен хорошо вытрапливаются в течение 30—60 с при комнатной температуре.

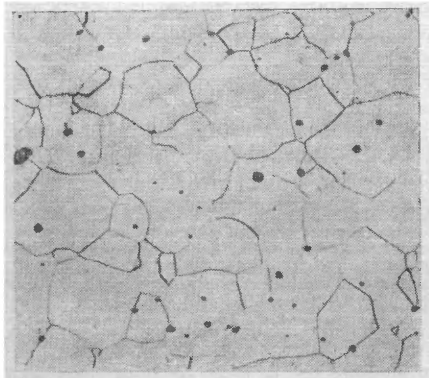


Рис. 25. Малоуглеродистая сталь после травления на границы зерен реактивом 2, 45 с $\times 100$

Шрадер указывал в справочниках [5, 6] 1%-ный спиртовой раствор азотной кислоты. Для выявления границ зерен этот раствор может не подойти; он слабо передает различия в ориентировке и является скорее травителем на перлит.

Травление границ зерен реактивами на основе растворителей с малой электропроводностью, по данным Лундгрена [7], в значительной степени зависит от температуры. Только при низких температурах (около 0°C) эти травители обладают растворяющим дей-

ствием, в то время как при повышенных температурах происходит травление поверхности зерен. Переход от одного вида травления к другому осуществляется при температурах, близких к комнатной.

Продолжительность травления для выявления границ зерен колеблется от 2 до 10 мин, причем в этом случае сосуд с травителем помещают в снег или лед или охлаждают другим способом. Предварительно охлажденный образец перед травлением обрабатывают этиловым спиртом, так как конденсирующаяся на полированной поверхности влага труднее растворяется амиловым спиртом. Травитель, составленный из равных частей реактивов 1 и 2, оказывает травящее действие.

Для травителей 1 и 2 в США приняты наименования «пикраль» и «ниталь».

Поверхность шлифа после травления границ зерен должна при рассмотрении невооруженным глазом выглядеть блестящей. Остатки деформированного слоя придают ей матово-серую окраску, причем ее интенсивность возрастает к середине шлифа.

Спиртовой раствор азотной кислоты можно применять и для окрашивающего травления поверхности зерен. Травитель подогревают до $30\text{—}35^{\circ}\text{C}$, длительность травления составляет ~ 30 с. Рекомендуется предварительное травление этим же травителем при 0°C . Повышение температуры до $35\text{—}50^{\circ}\text{C}$ приводит к усилению контраста между различно ориентированными зернами феррита и одновременно усиливает шероховатость.

Травление с окрашиванием поверхности зерен

Травление с окрашиванием зерен позволяет выявлять различия в их ориентировке. Для определения размеров зерен обычно применяют травление с окрашиванием.

Травитель 3 [10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 100 мл H_2O]. Этот раствор было предложено применять для макротравления (см. гл. V, травитель 12). Однако для микроструктурных исследований лучше использовать разбавленные растворы (0,1—0,5%-ные) при продолжительности травления 5—15 с после предварительного травления раствором 1, рекомендованного Рэвдоном и Берглундом [8]. Температура раствора должна быть не выше 30—35° С, иначе поверхность образца, особенно в местах, содержащих включения, становится пятнистой. Перед употреблением всегда следует составлять свежий травитель.

Травитель 4 [10 г FeCl_3 ; 100 мл H_2O]. Мягко травящий нейтральный раствор хлорида железа (III) хорошо окрашивает поверхность зерен. В результате полирующего травления поверхность зерен окрашивается в цвета от светло- до темно-коричневого (рис. 26). В этом случае результаты также улучшаются после предварительного травления.

Травитель 5 [3—5 мл HCl ; 0,5—1 мл пикриновой кислоты; 95—97 мл этилового спирта]. Добавки соляной кислоты к спиртовому раствору пикриновой кислоты оказывают в основном ориентированное травящее действие на поверхность зерен феррита. Предложенный Вилелла и Бэйном [9] травитель с содержанием 5 мл соляной и 1 мл пикриновой кислоты можно использовать для выявления размеров аустенитных зерен.

Раствор пикриновой кислоты пониженной концентрации с добавками соляной кислоты использовал также Медер [10]. Это надежное средство для быстрого серийного травления. Продолжительность травления может составлять до 5 мин. Этот раствор используют также для выявления прослоек феррита.

Травитель 6 [35 г NaHSO_4 ; 100 мл H_2O]. Предложенный Божаром и Тордо [11] в 1952 г. метод травления, приводящий к образованию поверхностных слоев, по своей технике и химическому действию подобен опубликованному Клеммом [12] методу травления тиосульфатом натрия. Реактив 6 имеет такую же чувствительность к ориентировке зерен, особенно ферритных, следам деформации (линиям скольжения, двойникам) и сегрегациям (физической неоднородности). Одновременно он служит и для повышения контраста между цементитом и другими структурными составляющими (фазами), сегрегировавшими из твердого раствора, и матрицей стали.

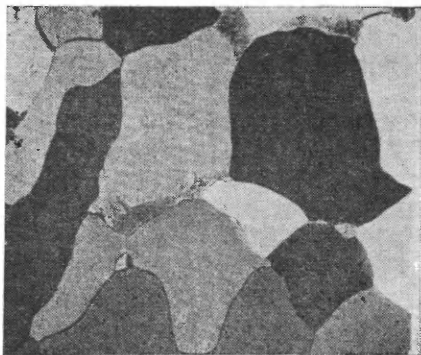


Рис. 26. Малоуглеродистая сталь, подвергнутая травлению для различного окрашивания зерен реактивом 4, 80 с. $\times 100$

Травитель 7 [10 мл HCl; 1 мл FeCl₃·6H₂O; 5 мл H₂O₂]. Указанный Александрины и Локати Пелосини [75] травитель подходит для глубокого травления феррита. Продолжительность травления составляет 2 мин.

В ы я в л е н и е ф и г у р т р а в л е н и я

При выявлении фигур травления необходимо быть уверенным в том, что травление сопровождается неравномерным съемом материала. Для этого полированные образцы выдерживают перед травлением в течение длительного времени. Образующийся при этом пассивирующий слой позволяет проводить локальное травление. Специальные методы искусственного и тем самым ускоренного получения такого поверхностного слоя до сих пор не применялись. Следовало бы ожидать, что все растворяющие феррит реактивы должны способствовать выявлению фигур травления. Как правило, в настоящее время применяются травители, самопроизвольно растворяющие феррит.

Травитель 8 {8 г [Cu(NH₃)₄]Cl₂; 100 мл H₂O}. Известный как травитель Хейна, этот раствор широко применяют для выявления фигур травления в малоуглеродистых сталях (рис. 27). Продолжительность травления составляет ~5 мин. Полезно предварительно с помощью такого травителя окрасить поверхности зерен в течение 30—60 с, после этого удалить с поверхности образцов медный осадок, высушить их и, наконец, выявить фигуры травления.

Травление не следует прерывать. Повторное травление с целью сделать более четкими недостаточно выявленные фигуры травления не способствует решению этой задачи, поскольку новое воздействие травителя на поверхность образца происходит, как правило, в направлениях, не совпадающих со старыми, при этом удаляются уже имеющиеся фигуры травления и тем самым они могут стать еще менее четкими.

Травитель 9 [10 г FeCl₃; 100 мл H₂O]. Нейтральный раствор хлорида железа (III), уже известный как травитель для окрашивания поверхности зерен, часто применяют в тех случаях, когда из-за прочно сцепленного медного слоя вследствие большого количества перлитной составляющей травитель 8 не действует. Клемм и Беккерт [13] использовали реактив 9, главным образом, для выявления фигур травления в феррите, входящем в состав пластинчатого перлита.

Басси [68] предложил для выявления ямок травления в деформированном α -железе использовать травитель следующего состава, мл: 30 ледяной уксусной кислоты (с добавкой 6 г бензойной кислоты); 15 пропионовой кислоты; 6 молочной кислоты; 1 HNO₃ (концентрированной); 1 H₃PO₄ (концентрированной); 0,25—0,5 HCl (концентрированной).

Травитель 10 [насыщенный водный раствор хромотропной кислоты]. Служащую для выявления титана хромотропную кис-

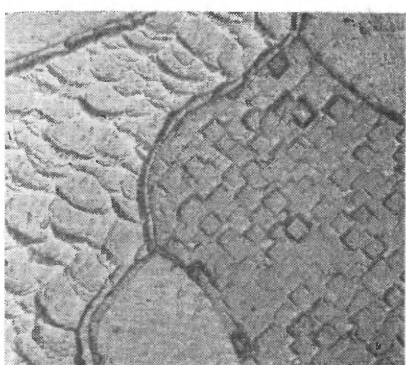


Рис. 27. Малоуглеродистая сталь после травления реактивом 8 5 мин, $\times 200$

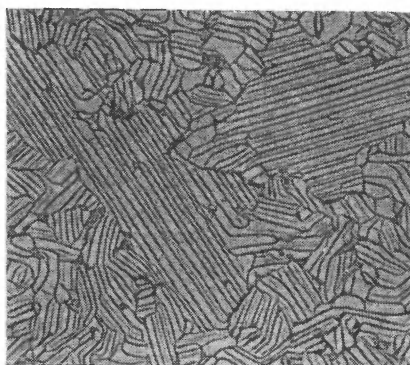


Рис. 28. Малоуглеродистая сталь после травления реактивом 12 2 ч, $\times 100$

лоту [14], Клемм применял для исследования образцов из тома-совской стали (неопубликованные данные). Продолжительность травления составляет 1—3 дня, после чего образцы подтравливают спиртовым раствором азотной кислоты и в течение некоторого времени выдерживают.

Травитель 11 [насыщенный водный раствор $(\text{NH}_4)\text{SCN}$]. Бардолле и Моро [15] выявляли фигуры травления с помощью электролитического травления водным раствором тиоцианата аммония и использовали их для изучения ориентировки кристаллов.

Штриховое травление, помимо алюминиевых (содержащих медь) и медных сплавов [16, 17, 67], применяют только для выявления феррита.

Травитель 12 [2 г KHSO_4 ; 100 мл H_2O ; добавка $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до насыщения]. В то время как для травления этим раствором с окрашиванием поверхности зерен требуется 30—60 с, продолжительность штрихового травления составляет ~ 2 ч (рис. 28). Экспериментально установлено, что действие многократно использованного раствора лучше по сравнению со свежеприготовленным, так как последний образует поверхностный слой, который беспорядочно разрывается и на больших участках легко отделяется от поверхности шлифа, вследствие чего нарушается картина травления.

Выявление прослоек (субструктуры)

Причиной образования прослоек феррита, называемых также субзеренной структурой, являются, по мнению Норткотта [18], сегрегированные оксидные выделения. Оберхоффер [19] наблюдал субструктуру феррита только в обогащенных кислородом сталях. Норткотт ослабил выявление субструктуры в феррите с помощью отжига в токе водорода, причем он получил свободные от субструктуры периферийные зоны. По данным работы [20], суб-

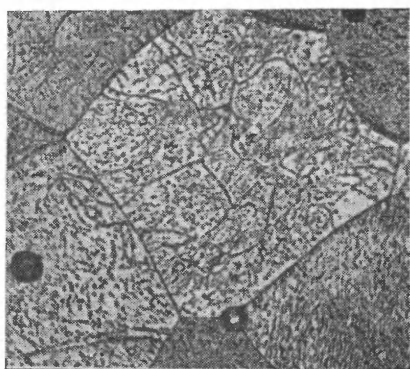


Рис. 29. Армко-железо после травления реактивом А 2 мин, X600

структура феррита особенно четко проявляется в участках, обогащенных оксидом железа (III), в то время как в первично выделившихся δ -кристаллах (начало затвердевания, обеднение кислородом) она является нечетко. Кроме того, изображения структуры позволяют установить, что образование субструктуры происходит при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении; она ограничена границами зерен феррита. При большом увеличении видно, что внутри ячеек при содержании кислорода 0,003—0,016% имеются дис-

персные выделения FeO , в то время как при содержании кислорода более 0,016% таких выделений нет. Это позволяет сделать вывод о том, что образование субструктуры не связано с выделением FeO и не зависит от содержания кислорода.

Субструктура феррита не обнаруживается обычными методами травления. При ее выявлении важное значение имеет качество полирования.

Травитель 13 [4 г пикриновой кислоты; 96 мл этилового спирта]. Этот раствор позволяет выявлять субструктуру только после длительного травления. Поверхностным травлением выявляют субструктуру более четко, особенно в богатых ферритом сортах малоуглеродистой стали.

Травитель 14 [0,5 мл HNO_3 ; 99,5 мл этилового спирта]. При применении этого раствора можно наблюдать субструктуру феррита также после длительного травления. Хорошо полированные образцы травят в течение 5 мин [11].

Травитель 15a [насыщенный водный раствор HNO_3]. *Травитель 15b* [25 мл NH_4OH ; 50 мл реактива 20 или 22 (см. гл. V); 25 мл H_2O]. Норткотт [18] применял попеременно травители 15a и 15b для изучения сталей с низким содержанием углерода. Как правило, для выявления субструктуры достаточно пяти травлений продолжительностью 30 с в каждом реактиве. Образующиеся пятна можно легко сполить мягким сукном, после чего можно продолжать травление.

Травитель 16 [3 мл HCl ; 0,5 г пикриновой кислоты; 97 мл этилового спирта]. Рекомендованный Мейером [10] реактив, окрашивающий поверхности зерен, также четко выявляет в малоуглеродистой стали субструктуру феррита (рис. 29).

Травитель 17 [5 мл HCl ; 5 г FeCl_3 ; 100 мл этилового спирта]. Этот реактив позволяет выявлять субструктуру в феррите в зависимости от предварительной обработки [69].

Приведенные здесь методы микротравления применяют в первую очередь для выявления феррита.

При изучении углеродистых сталей рассматривают область диаграммы железо—углерод с содержанием до 2,63% С. При этом независимо от того, является ли образец литым, катаным или отожженным, помимо феррита, присутствуют третичный, входящий в состав перлита, и вторичный цементиты. В мягких сортах стали (армко-железо, томасовская и т. д.) встречается преимущественно третичный цементит. Его трудно обнаружить после травления, хорошо выявляющего границы зерен. Это действительно и для сталей с 0,04—0,9% С (дозвтектоидные стали), поскольку перлит представляет собой структурную составляющую, содержащую еще более тонкие по сравнению с ферритом детали. В то время как границы зерен феррита (феррито-перлитная структура) растворами азотной и пикриновой кислот в спирте выявляются хорошо, участки перлита выглядят перетравленными (темными). Это связано с соотношением структурных параметров (например, межпластинчатым расстоянием в перлите), глубиной протрава и в некоторой степени с разностью потенциалов. Оптическое различие обеих фаз, феррита и цементита в перлите имеет обратную зависимость, т. е. глубина протрава становится больше, чем занятое ферритом межцементитное пространство и ширина цементитных пластин. Таким образом, допустимая для микроскопических наблюдений глубина протрава становится больше, чем занятое ферритом межцементитное пространство и ширина цементитных пластин. Таким образом, допустимая для микроскопических наблюдений глубина протрава тем легче превышает, чем дисперснее структура перлита, чем сильнее травитель или чем больше продолжительность травления.

Уменьшение концентрации кислоты или применение снижающих степень диссоциации растворителей приводит к тому, что одновременно со слабым выявлением границ зерен феррита (при оптимальной длительности травления) хорошо выявляется тонкопластинчатый перлит и при этом не происходит перетравливания. Ниже приведены методы травления для выявления углерода, названные «травлением на перлит».

Травитель 18 [1 мл HNO_3 ; 99 мл этилового спирта]. Раствор 1%-ной азотной кислоты в этиловом спирте наиболее широко используется; содержание кислоты может быть понижено до 0,5 или 0,2%. Перлитные участки выглядят в слабо травленном феррите как золотисто-коричневые вкрапления. При содержании до 2% HNO_3 одновременно с травлением перлита начинается слабое, но все же хорошо наблюдаемое выявление границ зерен.

Третичный цементит в малоуглеродистых сталях Лундгрэн [7] выявлял путем кратковременного травления в 1%-ном, а также 2%-ном растворах азотной кислоты. Удовлетворительные резуль-



Рис. 30. Участки перлита в стали РД7 после травления реактивом 20, 15 с, $\times 300$

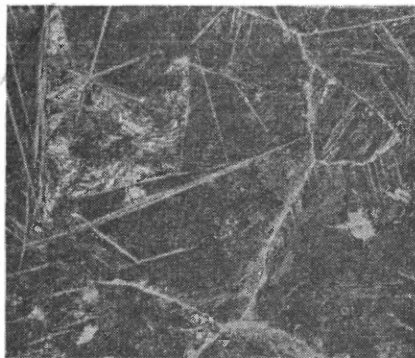


Рис. 31. Заэвтектоидная сталь (1,5% С) после травления реактивом 22, $\times 300$

таты получились при травлении в течение 10 с. В то время как границы зерен протравливаются очень слабо, границы между ферритом и цементитом наблюдаются четко при любом увеличении.

Травитель 19 [50 мл амилацетата; 0,5 г пикриновой кислоты; 50 мл этилового спирта]. Этим реактивом отлично производят травление на перлит. Он предложен Клеммом (неопубликованные данные) и вызывает мягкое, но хорошее протравливание перлита, при этом несмотря на различное сечение поверхностью шлифа отдельных перлитных пакетов, они приобретают равномерный коричневый оттенок. Продолжительность травления составляет 10—20 с.

Травитель 20 [50 мл амилацетата; 1 мл HNO_3 ; 1 г пикриновой кислоты; 50 мл этилового спирта]. Этим раствором, в результате появления небольшой шероховатости феррита, перлит при одинаковом окрашивании протравливается несколько сильнее, чем травителем 19. Выявление перлита проводят при большом увеличении. Хорошо также выявляются границы зерен (рис. 30).

Некоторые из этих травителей применяют для выявления общей структуры, не придавая особого значения выявлению феррита (выявлению границ зерен, фигур травления или окрашиванию поверхности зерен в разные цвета) или перлита.

Травитель 21 [0,5 мл HNO_3 ; 4 г пикриновой кислоты; 100 мл этилового спирта]. Этот многократно испытанный травитель широко используют для исследования сталей с ферритной и перлитной структурой; им заменяют азотную кислоту. Добавка азотной кислоты (до 1%) способствует быстрому выявлению границ зерен. Геренс [22] рекомендует в качестве растворителя амил-овый спирт; при этом травитель действует медленнее, но равномернее.

Травитель 22 [3 мл HNO_3 ; 97 мл этилового спирта]. Такая концентрация азотной кислоты наиболее пригодна для того,

чтобы одновременно выявлять границы зерен феррита и перлита в заэвтектоидных сталях (рис. 31). Для травления на перлит наряду с 1%-ным или 2%-ным растворами применяют растворы, содержащие до 5% кислоты; даже 10%-ные растворы можно применять для травления границ зерен; при травлении такими растворами и возникает сильный черно-белый контраст между ферритом и перлитом (рис. 32 и 33).

5%-ный раствор в чистом этиловом или метиловом спирте рекомендует Бойлстон [23] для травления углеродистых сталей. Для сталей с содержанием углерода более 0,4% этот травитель может оказаться слишком сильным. Кроме того, азотная кислота более пригодна для выявления границ зерен феррита, чем пикриновая кислота, что, однако, не всегда экспериментально подтверждается.

Травитель 23 [4 мл HNO_3 ; 96 мл амилового спирта]. Растворы азотной кислоты в амиловом спирте (травитель Курбатова) травят равномернее и медленнее, чем соответствующие растворы в этиловом спирте. Берглунд и Мейер [24] предпочитали для всех видов травления углеродистых сталей (выявление границ зерен, перлита, феррито-перлитных смесей) 4%-ный раствор в амиловом спирте. Эвтектоидные стали травят обычно в течение 1 мин в охлажденном до 0°C растворе, причем перлит слабо окрашивается в коричневый цвет. При повышенной температуре травления реактивом 23 перлит становится разноцветным (перламутровым), что мешает фото-

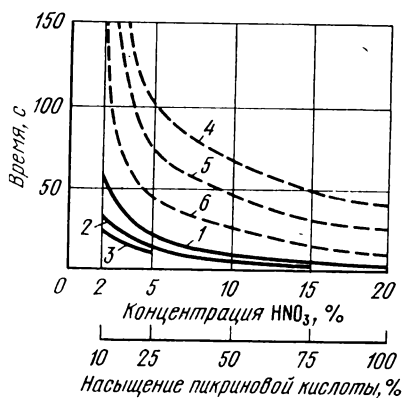


Рис. 32. Влияние температуры и концентрации травителя на продолжительность травления перлита в углеродистой стали (0,30% C). Сплошная линия — спиртовой раствор азотной кислоты, пунктирная — спиртовой раствор пикриновой кислоты [31]:

1 и 4 — 16°C , 2 и 5 — 24°C , 3 и 6 — 35°C

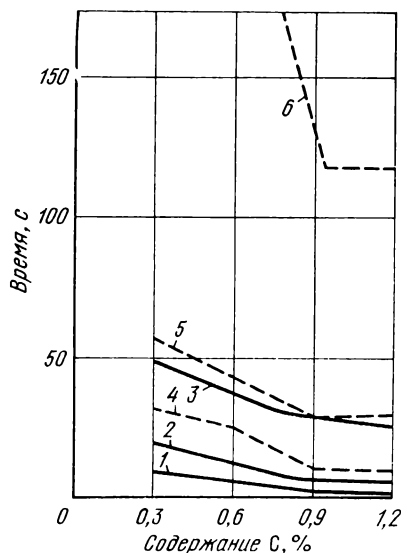


Рис. 33. Влияние содержания углерода в образцах стали на продолжительность травления при 20°C . Сплошная линия — спиртовой раствор азотной кислоты, пунктирная — спиртовой раствор пикриновой кислоты [31]:

1 — 10%-ный; 2 — 5%-ный; 3 — 2%-ный; 4 — насыщенный; 5 — 50%-ное насыщение; 6 — 10%-ное насыщение

графическому воспроизведению структуры. Различно окрашенные поля перлита возникают предположительно не во время травления, а в период промывки шлифа вследствие различного местного разбавления травителя водой, а также под действием воздуха. Этого можно избежать с помощью нейтрализации травителя или промывки в спирте.

Нагретый до 50—60° С раствор пригоден для травления заэвтектоидных сталей. При этом четко проявляется вторичный цементит, поэтому с помощью такого травителя могут быть эффективно исследованы науглероженные (в результате цементации) поверхностные слои.

Травитель 24a [5 г I; 100 мл этилового спирта]. *Травитель 24b* [1,25 г I; 1,25 г KI; 98—99 мл этилового спирта, 1—2 мл H₂O]. Оба раствора иода, предложенные Осмондом [25] и Стидом [26] для травления железа и стали, в настоящее время не используются. Какие-либо преимущества этих реактивов по сравнению с другими не установлены.

Травитель 25 [5 г метанитробензолсульфоновой кислоты; 95 мл этилового спирта]. 5%-ный раствор кислоты пригоден, по данным де Рейна и Дэрниса [27], для травления незакаленных сталей. Перлит при этом окрашивается в голубоватый перламутровый цвет. Травящее действие этого реактива среднее; структура хорошо протравливается. Подготовку шлифа следует проводить особенно тщательно.

Травитель 26 [10 г битартрата калия; 100 мл H₂O]. Этот реактив рекомендовал Ле Шателье [28] для выявления феррита, который в результате травления чернеет. Его применяют для исследования доэвтектоидных сталей с большим содержанием углерода, в которых феррит часто встречается в виде ферритных сеток и выглядит так же, как в заэвтектоидных сталях.

Травители для закаленных и улучшенных сталей

Структуры закаленных и улучшенных сталей (например, мартенсит и троостит — тонкопластинчатый перлит) — одни из наиболее дисперсных. Поэтому для их четкого выявления не требуется большой глубины протрава. Применяемые для исследований травители неодинаково выявляют различные структуры закаленных сталей (рис. 34).

Травитель 27 [1 мл HCl, 99 мл этилового спирта]. Этот травитель предложен в 1904 г. Мартенсом и Хейном [29] для закаленных сталей. Вследствие сильного растворяющего действия он действует только как травитель контуров. Его применяют для закаленных, а также для низкоотпущенных сталей. Раствор соляной кислоты, разбавленный 5 ч. дистиллированной воды (справочник ASST), можно применять для электролитического травления при низкой плотности тока.

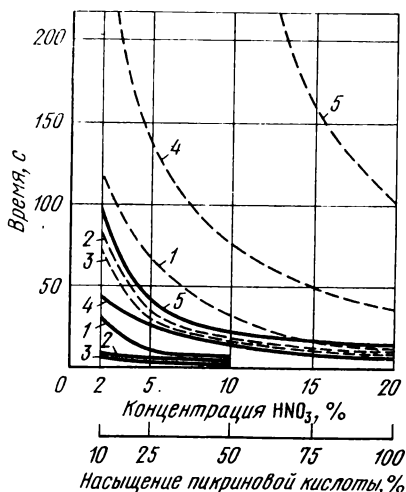
Травитель 28a [насыщенный раствор ортонитрофенола в 50 мл этилового спирта]. *Травитель 28b* [20 мл HCl; 80 мл амилового

спирта]. По данным Курбатова [30], реактивы 28а и 28б смешивают перед травлением в соотношении 1 : 2. Мартенсит и троостито-сорбитная смесь выглядят окрашенными. Раствор пригоден только для закаленных сталей.

Травитель 29 [1 мл HNO_3 ; 99 мл этилового спирта]. Это наиболее распространенный травитель. Под его действием троостит, троостито-сорбитная смесь и темнеющая быстрее других структурная составляющая, которую прежде называли «осмондит», выявляются значительно быстрее, чем мартенсит. Поэтому образцы сталей, в которых наряду с мартенситом присутствуют

Рис. 34. Продолжительность травления при 20°C различных структурных составляющих в эвтектидной углеродистой стали. Сплошная линия — спиртовой раствор азотной кислоты; пунктирная — спиртовой раствор пикриновой кислоты [31]:

1 — перлит; 2 — сорбит (тонкопластинчатый перлит); 3 — троостит (наиболее тонкопластинчатый перлит); 4 — мартенсит (темный); 5 — мартенсит (светлый)



легко травимые продукты отпуска, перетравливаются уже в тот момент, когда мартенсит, особенно тетрагональный, т. е. не отпущенный, не выявляется. Для выявления слабых эффектов отпуска (начинающегося выделения, вероятно, Fe_2C) спиртовые растворы, как правило, слишком нечувствительны. Даже при точном соблюдении продолжительности травления вследствие недотрава или перетрава они фиксируются недостаточно четко. Перетравленные мартенситные иглы окрашиваются в однородный темный цвет.

На основе систематических исследований травящего действия 1%-ного раствора азотной кислоты и 4%-ного раствора пикриновой кислоты в спирте на перлитные, мартенситные и промежуточные структуры составлены таблицы структур для металлографического анализа [31].

Образование слабо сцепленной с поверхностью образца пленки коллоидного типа при травлении азотной кислотой иногда вызывает различное окрашивание: от бледно-зеленого до коричневого и черного. Если после травления эту пленку удалить, изображение теряет контрастность. Поэтому после промывки в спирте

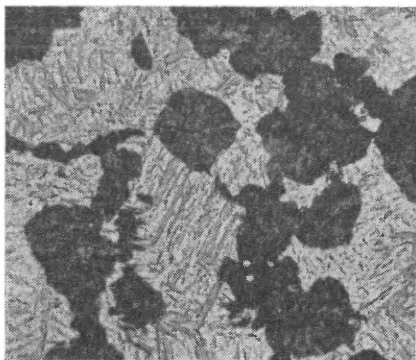


Рис. 35. Мартенсит и троостит закалки (наиболее тонкопластинчатый перлит) после травления реактивом 29, 90 с, $\times 500$

образец высушивают в токе воздуха.

Мартенситные иглы в обработанном таким образом образце выглядят темными на светлом фоне. Мартенсит может выглядеть и светлым на темном фоне, если поверхность шлифа после травления протереть под водой или в течение короткого времени отполировать вручную на влажном мягком сукне. Однако этот способ выявления структуры требует полуторакратного увеличения продолжительности травления. Если наряду с мартенситом в стали присутствует тонкопластинчатый (сорбит) или

более тонкопластинчатый (троостит) перлит, то получается изображение повышенной контрастности (рис. 35).

Для сталей, в которых одновременно присутствуют мартенсит, сорбит и троостит, рекомендуется применять вместо этилового амиловый спирт [30]. Одновременно можно повысить концентрацию кислоты. Сорбит и троостит выглядят после травления в течение 5 мин коричневыми, черными или зелеными, мартенсит не окрашивается, аустенит становится желтым.

Травитель 30 [4 мл HNO_3 ; 96 мл глицерина]. Этот травитель применяют для разделения тетрагонального и кубического мартенсита, а также аустенита [30]. Промежуточные структуры, металлографическое выявление которых не упомянуто в прежних руководствах по травлению, могут быть выявлены этим травителем достаточно надежно.

Насыщенный сахаром или декстрином в холодном состоянии 1%-ный спиртовой раствор азотной кислоты дает подобные результаты.

Травитель 31 [50 мл амилацетата; 1 мл HNO_3 ; 50 мл этилового спирта]. Предложенный Клеммом (неопубликованные данные) раствор оказывает примерно такое же действие, как травитель 30. Его следует особенно рекомендовать для структур после закалки и отпуска.

Травитель 32a [смесь спиртов, мл: 30 этилового; 30 метилового; 30 изоамилового, 15 бутилового]. *Травитель 32b* [4 мл HNO_3 ; 96 мл ледяной уксусной кислоты]. Курбатов [30] рекомендовал этот травитель для троостито-сорбитных смесей, причем 7 ч. раствора 32a и 3 ч. раствора 32b смешивают непосредственно перед использованием. Он окрашивает троостит и сорбит при продолжительности травления до 10 мин. Для сталей с более низким содержанием углерода (0,9% C) можно изменять соотношение

спиртов. Таким способом можно значительно улучшить выявление структуры.

Травитель 33a [4 мл HNO_3 ; 96 мл этилового спирта]. *Травитель 33b* [насыщенный раствор ортонитробензола в этиловом спирте]. С помощью этого травителя можно хорошо разделять структурные составляющие в стали после закалки [30]. Травители 32a и 32b смешивают в соотношении 1 : 3.

Травитель 34 [1 г пикриновой кислоты; 99 мл этилового спирта]. Рекомендованный Грином [32] раствор используют для сталей с сорбитной и трооститной структурой. По сравнению с травлением азотной кислотой троостит выглядит более светлым и четким. Это же справедливо для сорбита и мартенсита. Протирать шлиф не следует.

Травитель 35a [4 г пикриновой кислоты; 96 мл этилового спирта]. *Травитель 35b* [5 мл HNO_3 ; 95 мл изоамилового спирта]. Этими реактивами проводят комбинированное травление [30]. Реактивом 35a травят предварительно, продолжительность травления 2 с. Затем производят 10-с травление раствором 35b. В результате сорбит и троостит окрашиваются в коричневый цвет и четко выявляется гетерогенное строение троостита. Мартенсит окрашивается в голубоватый цвет, аустенит — в оранжевый. Такое же травящее действие было достигнуто с помощью смеси 1 ч. 4%-ного спиртового раствора пикриновой кислоты и 10 ч. 5%-ного спиртового раствора азотной кислоты [30]. При этом мартенситные иглы, троостит и сорбит окрашиваются после травления в течение ~ 10 мин.

Травитель 36 [5 мл метанитробензолсульфоновой кислоты; 95 мл этилового спирта]. Этот травитель, по данным Бенедикса [33], окрашивает мартенсит сильнее, чем аустенит. Аустенит становится коричневым.

Травитель 37 [3—4 мл H_2SO_3 ; 96—97 мл метилового спирта]. Этот 3—4%-ный спиртовый, но содержащий также и воду, раствор сернистой кислоты, готовят, по данным Хильперта и Кольверт-Клауэрта [34], непосредственно перед употреблением из предварительно приготовленного 10%-ного раствора сернистой кислоты в воде.

В зависимости от состояния материала продолжительность травления в спиртовом растворе составляет несколько минут, в водном растворе 5—60 с. Как только полированная поверхность шлифа станет матовой (окончание травления), ее промывают сначала в воде, а затем в спирте и высушивают. Травитель пригоден только для незакаленных или неполностью закаленных эвтектоидных или заэвтектоидных сталей. Присутствие свободного феррита вызывает точечную коррозию. Травитель образует поверхностную сульфидную пленку, как при травлении тиосульфатом натрия. По своему строению она подобна окисной пленке, образующейся при термическом травлении. Травитель применяют в тех случаях, когда необходимо одновременно выявить аустенит

и мартенсит. На мартенсите такая пленка в результате интерференции наблюдается как игольчатая бледно-голубая. Сульфиды марганца и марганец-железо выглядят темно-коричневыми.

Травитель 38 [5 г FeCl_3 ; 100 мл метилового спирта]. По данным Ишевского [1], этот травитель пригоден для травления закаленных сталей. Однако его травящее действие, как и всех других, содержащих FeCl_3 растворов, сильнее действия иодсодержащих растворов.

2. ВЫЯВЛЕНИЕ ЦЕМЕНТИТА (КАРБИДОВ)

Травители для выявления цементита имеют специфические свойства: они не выявляют общую структуру. Их используют для идентификации светлых структурных составляющих в железоуглеродистых сплавах, а также для четкого выявления распределения цементитной фазы. Чувствительность некоторых травителей снижается при выделении мелких частиц цементита. Например, отдельные цементитные пластины в очень тонкопластинчатом перлите не различаются с помощью большинства известных травителей.

Травитель 39 [5 г KOH или NaOH ; 95 мл H_2O]. Кипящие 15%-ные растворы гидроксидов щелочных металлов, по данным Гроесбека [35], после травления в течение 5—10 мин окрашивают цементит в темные цвета. Холодный раствор не окрашивает цементит даже после 30 мин травления.

Более крепкие растворы окрашивают вместе с цементитом матрицу. 50%-ным раствором цементит полностью вытравливается с поверхности шлифа.

Травитель 40 [2 г пикриновой кислоты; 25 г NaOH ; 75 мл H_2O]. Травление на цементит этим реактивом (рис. 36) приведено во всей соответствующей литературе. Сначала его применил Ишевский [1], он использовал состав, для получения которого смешивал насыщенный в холодном состоянии водный раствор пикриновой кислоты с 50%-ным раствором гидроксида натрия.

Наиболее распространен предложенный Ханеманном и Шрадером [36] метод приготовления раствора. Раствор пикриновой кислоты добавляют к гидроксиду натрия, смесь нагревают в течение 30 мин в водяной бане. Продолжительность травления в кипящем растворе составляет 5—15 мин. Лоскевич предложил [31] растворять 5 г пикриновой кислоты и 20 г гидроксида



Рис. 36. Вторичный и входящий в состав перлита цементит после травления реактивом 40 при 40° С, 10 мин, $\times 500$

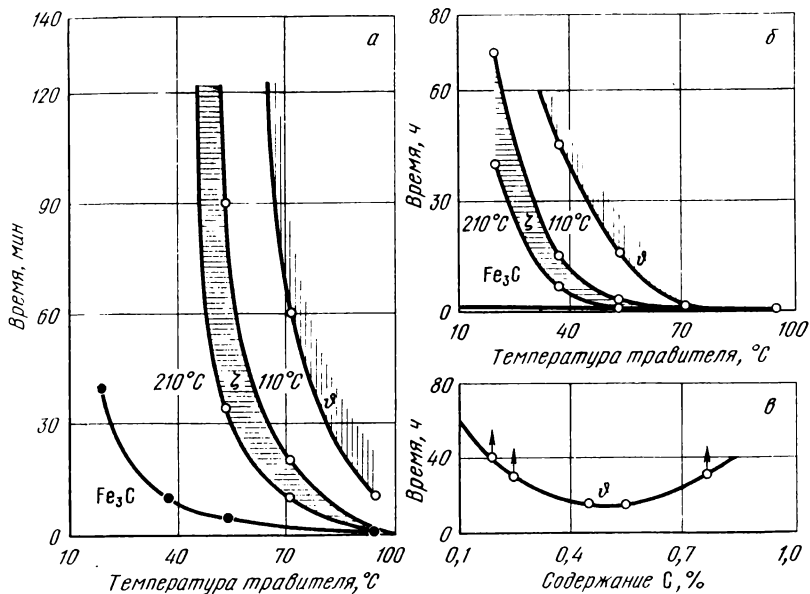


Рис. 37. Продолжительность травления реактивом 40 для выявления структуры сталей [36]
а — отожженных; б — отпущенных; в — закаленных (температура реактива 54° С)

натрия в 100 мл воды. После 2-мин травления в таком растворе цементит начинает окрашиваться, после 20-мин травления он становится темно-коричневым.

Действие пикрата натрия на цементит Гроесбек [35] объясняет присутствием свободной щелочи, поскольку в нейтральном почти кипящем растворе пикрата натрия цементит остается неокрашенным даже после травления в течение 60 мин.

Шрадер [5] реактивом 40 травил образцы при 50° С в течение 10 мин. Следует применять свежеприготовленные растворы. Имеющиеся на поверхности образца окисные соли следует удалять.

По данным Ханеманна и Шрадера [36], травитель Ле Шателье на цементит пригоден для выявления структуры, возникающей при отпуске закаленных стальных образцов. Травитель окрашивает цементит любой степени дисперсности, его действие особенно надежно при комнатной температуре (рис. 37 и 38).

Травитель 41 [1 г КОН или NaOH; 4 г $KMnO_4$; 100 мл H_2O]. Реактив 41 считается одним из наиболее чувствительных при выявлении карбидов. Продолжительность травления в кипящем растворе составляет 5—10 мин. Добавка 4 г гидроксида калия или натрия уменьшает время травления до 3—5 мин. При комнатной температуре травят в течение 60 мин.

Насыщенный в холодном состоянии перманганатом калия 10%-ный раствор гидроксида калия окрашивает цементит при комнатной температуре за 5 мин, при 60° С — в течение



Рис. 38. Углеродистая сталь (1,67% С; 0,14% Si; 0,45% Mn; 0,017% P; 0,02% S): закалка с 1125° С в воде + отпуск при 210° С, 8 ч. ξ -фаза после травления реактивом 40 при 19° С, 39 ч [36], $\times 600$

0,5 мин (неопубликованные данные).

Травителем 41 с добавкой винной кислоты травят только карбиды типа Me_6C , Me_7C_3 , $Me_{23}C_6$, содержащие наряду с легирующими элементами железо, а также Me_3C , если в нем содержится хром. Воздействие на карбиды при комнатной температуре начинается уже через несколько секунд. Через 4—5 мин травление замедляется и через 10 мин полностью прекращается. Fe_3C в этих условиях при комнатной температуре незначительно травится лишь по краям частиц [70].

Травитель 42 {10 г NaOH; 10 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 100 мл H_2O }. Этот травитель, по данным Мураками [37], как и травитель 41, не относится к средствам для идентификации одного цементита. Все другие встречающиеся в специальных сталях карбиды под его воздействием темнеют и в конце концов растворяются, так как для выявления цементита требуется относительно длительное время. Цементит окрашивается после 10-мин травления в кипящем растворе. Дэвес [38] удвоил количество феррицианида калия. Цементит окрашивается в этом почти кипящем растворе, по данным работы [35], в течение 3—15 мин; слишком длительное травление приводит к образованию ямок травления.

Травитель 43a [25 г пирогаллола; 75 мл H_2O]. **Травитель 43b** [35 мл насыщенного раствора NaOH; 65 мл H_2O]. Свечников [39] проводил опыты с этим раствором с целью окрасить цементит в черный цвет. Смесь из 1 ч. травителя 43a и 2 ч. травителя 43b окрашивает цементит в черный цвет через несколько часов. В настоящее время этот травитель не применяется.

Ван Клостер и Шефер [40] проводили исследования с различными по концентрации гидроксида натрия растворами. Они не обнаружили у них каких-либо преимуществ при выявлении цементита по сравнению с другими травителями.

Травитель 44a [35 г пирогаллола, 100 мл H_2O]. **Травитель 44b** [60 мл насыщенного раствора КОН 40 мл H_2O]. Растворы смешивают в соотношении 1 : 1. Продолжительность травления этой смесью можно уменьшить до 60 с, если нагреть шлиф до 50—60° С. На поверхность горячего образца, который, однако, нельзя перегревать выше 50—60° С, наносят с помощью стеклянной палочки одну каплю травителя.

Травитель, хранящийся в небольших, хорошо закрывающихся непрозрачных сосудах, устойчив в течение нескольких недель.

Травитель 45 [20 г NaOH; 6,3 г бензойной кислоты; 100 мл H_2O]. Этот предложенный Томпсоном и Уайтхидом [41] травитель в кипящем состоянии окрашивает в черный цвет грубопластинчатый цементит через 30—40 мин, тогда как глобулярный цементит окрашивается очень быстро.

Лоскевич [31] предложил добавлять в раствор вместо бензойной кислоты 5 г PbO ; при этом действие травителя не изменилось.

Травитель 46a [10 г $Pb(NO_3)_2$; 90 мл H_2O]. *Травитель 46b* [50 мл насыщенного раствора NaOH; 50 мл H_2O]. Растворы 46a и 46b, смешанные в равном соотношении, называют «травителем Ле Шателье для карбидов» [41]. Цементит окрашивается горячим раствором через 5—10 мин в коричневый цвет.

Травитель 47a [10 г $Cu(NO_3)_2$; 100 мл H_2O]. *Травитель 47b* [10 г KCN; 100 мл H_2O]. *Травитель 47в* [50 мл насыщенного раствора NaOH; 50 мл H_2O]. Цементит окрашивается этим травителем в черный цвет. Травитель готовят следующим образом: к раствору 47a добавляют такое количество раствора 47b, чтобы первоначально выпавший осадок окрасился в желтовато-зеленый цвет (Осторожно! Происходит выделение синильной кислоты!), а затем вновь перешел в раствор. После добавления равного количества раствора 47в к смеси 47a и 47b травитель готов к употреблению. Цементит окрашивается горячим травителем в течение 1—2 мин.

Большой недостаток этого травителя — токсичность, однако с его помощью получают лучшие результаты по сравнению с большинством других травителей. Как пластинчатый и глобулярный цементит, так и свободный цементит (вторичный, ледебуритный или первичный) окрашиваются им очень четко. Мелкодисперсный цементит в сорбите также становится черным, в то время как матрица остается неокрашенной.

Травитель 48 [2 г $KHSO_4$, добавка до насыщения $Na_2S_2O_3$; 100 мл H_2O]. Этот раствор (тиосульфат натрия (I), 1 г метабисульфита калия на 50 мл насыщенного в холодном состоянии раствора $Na_2S_2O_3$) не окрашивает цементит, а оставляет его нетравленным. Однако Клемм указывал на возможность высококонтрастного выявления цементитной фазы с помощью этого травителя [42]. Ферритная матрица выглядит благодаря образованию пленки сульфида железа темно-коричневой (рис. 39). Вследствие незначи-

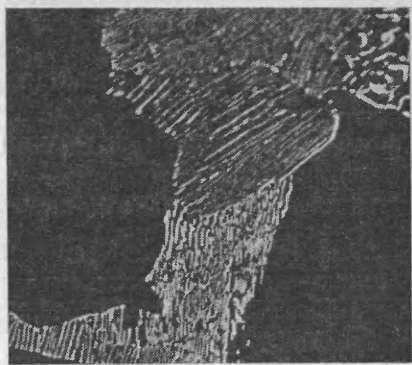


Рис. 39. Цементит, входящий в состав перлита, в bainитной стали после травления реактивом 48, 45 с, $\times 500$

тельно глубины протрава даже очень мелкие частицы цементита резко выделяются. В зависимости от того, насколько стремятся сделать матрицу, выбирают продолжительность травления от 30 с до нескольких минут. Кратковременное травление следует применять для дисперсных структур, чтобы избежать перетрава.

Некоторые виды цементита, например третичный цементит или цементит, распределенный в структуре сталей после закалки, выявляются этим травителем лучше, чем с помощью травителей, после обработки которыми карбид железа выглядит темным на фоне окружающей светлой матрицы. Клемм применял его для выявления цементита и γ -фазы в закаленных структурах. Для травления не требуется удалять деформированный слой ферритной матрицы. Изображение структуры получается более качественным, если сульфидный осадок на всей поверхности феррита одинаково ориентирован. Очень хорошо выявляли цементит с помощью тиосульфата натрия не только в незакаленных, но и в закаленных и отпущенных сталях [42]. Этот метод позволяет наблюдать за развитием коагуляции цементита, выделяющегося в процессе отпуска. Естественно, для изучения небольшого числа мельчайших частиц цементита важное значение имеет оптическое разрешение.

Химическое своеобразие травителя, в первую очередь покрывающего сульфидным слоем α -твердый раствор (феррит) в сплавах железа, придает этому методу еще одно преимущество: одновременно с цементитом можно идентифицировать γ -твердый раствор. Остаточный аустенит в закаленных со слишком высокой температуры, особенно в заэвтектоидных сплавах, покрывается сульфидной пленкой позднее, чем феррит. Аустенитная матрица в высоколегированных сталях ведет себя по отношению к раствору тиосульфата натрия пассивно; аустенит при этом остается неокрашенным, т. е. светлым. После равномерного потемнения мартенсита в нелегированных закаленных углеродистых сталях присутствующий остаточный аустенит также остается светлым. Различия в ориентировке мартенситных игл хорошо наблюдаются только в том случае, если следы травления многократно споліровують вручну на мягком сукне, а затем вновь повторяют его.

3. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ВЫЯВЛЕНИЯ

Выявление зерен аустенита

Для выявления зерен аустенита разработано несколько методов, которые можно подразделить на прямые и косвенные. Сравнение различных методов проведено Хейто [43].

Прямое наблюдение зерен аустенита проводят с помощью высокотемпературной и электронной микроскопии.

При высокотемпературной микроскопии образцы не подвергают предварительному травлению. При нагреве в высоком вакууме

происходит избирательное испарение атомов с поверхности шлифа, на котором образуются бороздки, характеризующие границы аустенитных зерен. В работе [44] для измерения размеров аустенитных зерен и изучения кинетики их роста использовали сконструированный Длингом и Драхосом [45] эмиссионный электронный микроскоп.

Методы косвенного выявления, к которым также относится изучение изломов, можно разделить на следующие группы:

1. Травление при повышенных температурах, которое осуществляют путем термического травления в высоком вакууме или расплавах солей.

2. Травление при комнатной температуре, которое осуществляют с помощью реактивов 49—54.

3. Выявление путем специальной термообработки, во время которой при полиморфном превращении образуется определенная структура границ (ферритные, трооститные или цементитные сетки). Аналогичные изменения структуры границ происходят при цементации по методу Макквина—Эна.

4. Выявление за счет диффузии примесных атомов в приграничные области аустенита. Сюда можно включить методы окисления, диффузии меди, свинца или углерода.

Термическое травление в газовой атмосфере или высоком вакууме непосредственно связано с высокотемпературной микроскопией. Чтобы избежать изменений химического состава стали, происходящих при использовании диффузионных методов, Оберхоффер и Хегер [46] и позднее Дэй и Остин [47] разработали способ термического травления. Тщательно отполированный образец нагревают в вакууме или атмосфере защитного газа (например, осушенного и очищенного водорода) и затем сразу же, не допуская его контакта с внешней средой, закаливают в ртутной ванне. Шеки [48] для выявления границ зерен аустенита использовал содержащую кислород струю азота.

В работе [47] впервые было высказано мнение, что соответствующие границам зерен γ -фазы бороздки образуются вследствие избирательного испарения. Для выявления зерен аустенита не применяют химически активные газы. Медленного охлаждения образцов следует избегать, так как вследствие происходящего превращения появляется несколько перекрывающих друг друга сеток границ зерен, которые затрудняют однозначное определение размеров зерен. При скоростях охлаждения выше критических образуется игловидный поверхностный рельеф, который также препятствует выявлению границ зерен аустенита. Олней [49] проводил термическое травление нелегированных сталей с 0,4—1,5% С. Образцы нагревали в течение 1—2 ч в высоком вакууме, аргоне, водороде или в расплавах солей.

Выявление аустенитной структуры в расплавах солей производят следующим образом. Предварительно отполированный образец нагревают в атмосфере защитного газа и, не охлаждая



Рис. 40. Мартенсит, расположенный на границах зерен аустенита, после травления, реактивом 50, 4 мин, $\times 300$

его, переносить в солевой расплав. Наиболее испытан состав соляной ванны, в которой хлориды натрия, бария и кальция смешаны в соотношении 1 : 1 : 1. В соляной ванне образец выдерживают 5—10 мин. Затем его закаливают в керосине. Остатки соли смывают; после осторожной последующей полировки проводят подтравливание в 4%-ном спиртовом растворе пикриновой кислоты. Вуйчик [50] рекомендовал усилить травящее действие расплава солей путем пропуска тока, при этом образец служит

анодом. По его данным, после аустенитизации в образцах вследствие анодного травления в нагретом до 800°C расплаве хлорида лития в образцах можно обнаружить не только границы зерен аустенита, но и двойники.

Чтобы сделать возможными наблюдение и измерение размеров зерен аустенита в процессе их роста, Лежер и Детрэ [101] предложили усовершенствованный метод вакуумного травления при нагреве (микроскоп с находящимся под вакуумом нагревательным столиком).

Травитель 49 [20 г FeCl_3 ; 60 мл спирта; 40 мл H_2O]. Этот раствор предложен Геренсом [22] для выявления границ зерен аустенита в закаленных или улучшенных сталях. Миллер и Дэй [51] провели широкий ряд исследований на тонких закаленных образцах. Они опробовали около 200 различных травителей и установили, что лучших результатов можно достигнуть с помощью 5%-ного водного раствора FeCl_3 . При замене одной части воды спиртом травящее действие смягчается. Продолжительность травления нелегированных сталей составляет 2—6 с. Травящее действие приписывают в основном ионам Fe^{3+} , а не ионам H^+ или Cl^- , как можно было предполагать. С помощью других солей трехвалентного железа, таких как сульфит, нитрат и цитрат можно получать аналогичные, хотя и не столь же хорошие результаты.

Травитель 50 [5 мл HCl ; 1 г пикриновой кислоты; 95 мл спирта]. Травитель, указанный Вилелла и Бэйном [9] (или, по данным ASTM, содержащий 100 мл спирта), позволяет выявлять размеры аустенитных зерен в закаленных сталях (рис. 40). Продолжительность травления составляет 5—15 с. Многократное слабое травление и переполировка повышают четкость картины травления. Результаты можно улучшить с помощью отпуска образцов в течение 15 мин при $200\text{—}300^{\circ}\text{C}$. Травитель пригоден

для сталей с содержанием до 1% С. Были высказаны сомнения по поводу пригодности травителя из-за недостаточной четкости выявления аустенитных зерен.

Травитель 51 [10 мл HCl; 10 мл HNO₃; 1 г пикриновой кислоты; 80 мл спирта]. Шрадер [5] использовал этот очень мягко действующий травитель для выявления аустенитного зерна в мартенситной структуре. Особых преимуществ этот травитель не имеет.

Травитель 52 [4—5 г пикриновой кислоты; 95—96 мл спирта]. Архер [52], Пулсифер и Грин [53] рекомендовали этот травитель для закаленных сталей. Образующуюся при длительном травлении пленку удаляют осторожным полированием вручную на влажном сукне. Образования пленки при травлении можно избежать, если легко протирать поверхность шлифа ватным тампоном. Четкость выявляемого изображения аустенитных зерен неудовлетворительная.

Травитель 53 [15 мл HCl; 80 мл спирта]. Этот травитель разработан Тобином и Кенионом [54] для эвтектоидных сталей. Травлению предшествует предварительная обработка образцов. Их следует отжечь в слабоокислительной атмосфере при температуре выше 721° С и закалить. Травитель дает вполне приемлемые результаты.

Травитель 54 [5 г пикриновой кислоты; 0,5 г алкилсульфоната натрия; 100 мл спирта]. Этот травитель, разработанный Бехетом и Божаром [55], пригоден для выявления границ аустенитных зерен в закаленных или отпущенных нелегированных и низколегированных конструкционных сталях. Качество полученных результатов различно; оптимальные условия травления необходимо определять с помощью предварительных экспериментов.

Скуин [98], занимаясь определением размеров аустенитных зерен в улучшенных сталях, добавлял к насыщенному водному раствору пикриновой кислоты, кроме алкилсульфоната натрия, различные моющие средства, например «Теепол». Наилучшие результаты были получены с помощью «Вофакутана» — моющего средства.

Так, травление после термообработки сталей 20MnCr5 (900° С, 30 мин, масло +650° С, 1 ч, масло) в растворе с добавкой 2—5% (объемн.) «Вофакутана» (в течение 30 мин) и 20CrMoV13,5 (1020° С, 2 ч, масло +680° С, 10 ч, воздух) с добавкой 0,3—1,5% (объемн.) «Вофакутана» (в течение 10—30 мин) и последующее кратковременное полирование улучшают выявление границ аустенитных зерен, которые можно наблюдать при небольших увеличениях. При этом несколько споліровуються следи травления, приводящие к окрашиванию поверхности зерен в разные цвета; границы зерен остаются четкими. Травление в течение 30 мин стали 20MnCr5 в растворе с добавкой 0,7—1,5% (объемн.) алкилсульфата натрия (насыщенный водный раствор) не дает четкой картины травления даже после полирования; при травлении стали

20СгМоV13,5 в течение 60 мин в растворе с добавкой 0,1 % (объемн.) этого реагента и последующем полировании получают хорошие результаты.

Браунер [99] при выявлении зерен аустенита добавлял к раствору пикриновой кислоты разнообразные поверхностно активные вещества (ПАВ) для усиления контраста. Широко используют ПАВ типа «Теепол», «Шеллостал», которые являются алкилсульфонатами натрия. Браунер [99] проводил эксперименты по травлению, используя ПАВ «Агепон», применяющееся для фоторабот, при этом его содержание 0,1% является оптимальным; при меньшем количестве получается плохое изображение структуры, повышение содержания не вносит улучшений, однако приводит к увеличению продолжительности травления, которая уже при 0,1% составляет несколько минут. Так как с помощью раствора пикриновой кислоты и ПАВ «Агепон», выявляющего ликвацию, можно в ряде случаев при высоком содержании кремния не выявить границы аустенитных зерен, он добавлял CuCl_2 для интенсификации травления приграничных областей в условиях ликвации. При этом удавалось выявлять аустенитные зерна в сталях с содержанием до 1,7% Si. Продолжительность травления в 10%-ном насыщенном водном растворе пикриновой кислоты с добавкой 1,6 г CuCl_2 и 0,5 мл «Агепон» составляет ~40 с. Возникающий на поверхности шлифа слой меди удаляют, протирая его смоченным в гидроксиде аммония ватным тампоном. Как показали опыты по травлению разных сталей, результат травления прежде всего зависит от химического состава стали, затем — от того, проведен ли отпуск, от присутствия сегрегаций и обработки поверхности шлифа. Браунер [99] приводит три состава травителей на основе насыщенного водного раствора пикриновой кислоты для травления низколегированных сталей (табл. 3).

Травитель 55 [100 мл пикриновой кислоты; 0,1 мл ПАВ «Агепон»]. *Травитель 56* [100 мл пикриновой кислоты; 0,3 мл ПАВ «Агепон»; 0,6 г CuCl_2]. *Травитель 57* [100 мл пикриновой кислоты; 0,5 мл ПАВ «Агепон»; 1,6 г CuCl_2]. Стали закачивали с 1000° С и отпускали при различных температурах.

Наиболее подходят для выявления границ аустенитных зерен температуры отпуска 400—500° С. Если травитель действует слишком сильно, следует понизить концентрацию CuCl_2 . Чтобы избежать слишком длительного травления и точечной коррозии, необходимо уменьшить добавку ПАВ «Агепон».

Содержащие хлорид меди травители имеют и другое достоинство, заключающееся в том, что образующийся на поверхности шлифа слой меди защищает участки несплошности материала от воздействия просачивающихся из пустот остатков травителя. После удаления поверхностных слоев меди еще сохранившиеся остатки травителя нейтрализуют аммиаком. Анализируя структуру границ аустенитных зерен, можно исследовать распространение трещин при коррозии под напряжением или закалочных

Т а б л и ц а 3

ТРАВИТЕЛИ, ПРИГОДНЫЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ОТПУСКА *

Марка стали	Пригодность травителей в зависимости от температуры отпуска, °C **				
	300	400	500	600	700
50CrV ₄	55, 56, 57	55, 56, 57	55, 56, 57	55, 56, 57	—
37MnSi5	(57)	(55), 56	—	—	—
35NiCr18		(56)	(55), (56)	—	—
42CrMo4	(57)	(55), 56, (57)	(55); 56, (57)	—	—
67SiCr5	—	(56), 57	(56), 57	—	—
50CrV4	55, 56, 57	55, 56, 57	55, 56, 57	—	—
50MnV7	(56), 57	(56), 57	(56), 57	(56), 57	(56), 57
71Si7	(57)	(56), 57	(57)	—	—

* При 200°С ни один травитель не пригоден. ** В скобках указаны травители, с помощью которых хорошие результаты получали лишь в некоторых случаях.

трещин. Травители 55—57 пригодны также для выявления границ зерен в тонкопластинчатом перлите.

Раствор пикриновой кислоты и ПАВ «Агепон» пригоден, как показали опыты по травлению двух хромомарганцевых сталей, для распознавания хрупкого и вязкого состояний стали после отпуска [99].

Цветное травление

Методы выявления цветных изображений структуры известны давно. Эти методы можно подразделить на три вида: горячее травление на воздухе; оптическое цветное травление; травление с образованием осадка.

Однако только достигнутое к настоящему времени развитие цветной фотографии позволило снимать и размножать цветные изображения структуры и обеспечило этому методу широкое применение.

В распоряжении исследователей есть сравнительно большое количество реактивов, которые позволяют получать цветные структуры. Все эти травители образуют осадки на поверхности шлифов, толщина которых зависит как от локальных условий травления, так и от физической и химической природы поверхности шлифа. Трудностей при получении цветных снимков не больше, чем при использовании других способов выявления структуры. Однако проблематичным остается исчерпывающее и удовлетворительное толкование возникающих различий в окраске. Можно выделить четыре основных фактора, вследствие которых на поверхности образца наблюдается различная окраска отдель-

ных участков, а именно: ориентировка зерен, ликвация, напряжения разного вида и величины, различные структурные составляющие. Наложение этих факторов затрудняет интерпретацию и приводит к ошибочным заключениям. Предварительная обработка образцов должна быть известна металлографу так же, как и химический состав, и учтена им при обсуждении структур.

Горячее травление на воздухе

На поверхности стальных шлифов при нагреве на воздухе образуются тонкие окисные слои, которые растут в зависимости от температуры и продолжительности травления. Наблюдаемые при этом цвета побежалости являются результатом интерференции. При микроскопическом наблюдении обнаруживают, что поверхность шлифа окрашивается; на отдельных зернах одной и той же фазы в зависимости от ориентировки зерен относительно поверхности шлифа образуются слои разной толщины. Толщина окисных слоев также неодинакова на разных фазах в стали: цементите и феррите. Это явление используют для получения цветных изображений структуры.

Проведение травления довольно просто. Шлиф после полирования слегка подтравливают. Благодаря этому проявляются границы зерен и одновременно удаляется оказывающий вредное влияние на окончательные результаты деформированный слой. Некоторые авторы, например Скортези и Дюранд [56], рекомендовали неоднократное травление и полирование. Хорошо обезжиренный образец помещают полированной стороной вверх на медную плиту или песчаную баню и нагревают. За поверхностью образца следует непрерывно наблюдать. По достижении желаемой окраски шлифа образец охлаждают в ртутной ванне или, если не стремятся избежать слабого дополнительного развития цветов побежалости, на холодной металлической плите. Горячее травление на воздухе можно применять в первую очередь для незакаленных сталей; при нагреве практически неизбежны изменения мартенсита. Несмотря на это, Ханке и Хенкель [57] травил этим методом мартенситные и аустенитные образцы; при этом они смогли очень хорошо выявить обе фазы.

Оптическое цветное травление

Клемм [58] при наблюдении шлифов, протравленных с целью окрашивания зерен в различные цвета, в поляризованном отраженном свете в сочетании с компенсатором обнаружил цветовые эффекты (рис. II на цветной вклейке). При вертикальном положении николя цветовая интенсивность максимальна. Окрашивание можно объяснить выделением на зеренной поверхности, имеющей разную степень шероховатости, продуктов реакции травления. Оптическое цветное травление феррита возможно после травления любым способом с окрашиванием поверхности зерен. Вылежи-

вание травленных образцов на воздухе повышает цветовой контраст. Можно применять оптическое цветное травление для сталей с содержанием до 0,5% С.

Чтобы добиться цветового эффекта внутри перлита, применяют один из обычных методов травления. При определенных условиях можно получить цветовой эффект в термообработанных, т. е. в закаленных и улучшенных образцах.

Эффенбергер и Скуин [100], руководствуясь методом Пеперхофа, разработали основы и методику оптического выявления структуры. При напылении диэлектрического слоя (ZnS) на поверхность шлифа, очищенную с помощью ионной бомбардировки от адсорбционных слоев, структурные составляющие непосредственно выявляются благодаря интерференционным явлениям. К преимуществам метода можно отнести то, что структура выявляется без химического воздействия.

Название «оптическое выявление структуры» не вполне уместно для данного метода. Понятие «интерференционные цвета» уже давно принято в практике металлографических выявлений структуры (методы горячего травления на воздухе, травление реактивами, образующими поверхностные слои). Для всех этих видов выявления структуры достаточно уже обычного света (отраженные лучи, светлое поле), в то время как эффект оптического цветного травления возникает только при использовании поляризованного отраженного света и гипса красного.

Т р а в л е н и е с в ы д е л е н и е м о с а д к а

При травлении по этому методу на поверхности шлифов образуются осадки. Метод позволяет выявлять различия в физических и химических свойствах поверхности путем микроскопического наблюдения.

Травитель 58a [100 мл HNO_3 ; 15 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; 100 мл H_2O].
Травитель 58b [100 мл этилового спирта с добавкой 0,5—1 или 2 мл травителя 58a]. Травитель 58a приведен в работе Малетта [59]. Его выдерживают около 4 сут после приготовления и затем фильтруют. Для получения быстродействующих травителей добавляют 2 мл раствора 58a к 100 мл этилового спирта, для приготовления травителя с мягким действием достаточно добавки 0,5—1 мл этого раствора. Вместо молибдата аммония можно использовать его ванадат или уранат.

Продолжительность травления зависит от свойств образца. Стали с низким содержанием углерода требуют более продолжительного травления, чем стали с повышенным содержанием углерода (рис. III на цветной вклейке). Образцы после нормализации и неполного отжига также следует травить дольше. Хорошие результаты дает микроскопическое наблюдение за развитием травления. При наличии некоторого навыка отказываются от прерывания процесса травления для наблюдения, так как при

Непрерывным травлением получают лучшие результаты. Добавка азотной кислоты способствует выявлению границ зерен. Окраска шлифа становится заметной после высушивания. При высушивании необходимо соблюдать осторожность: осажденная пленка легко повреждается. После промывки в спирте или эфире образцы следует высушивать в не слишком сильном потоке холодного воздуха. Использование теплого воздуха приводит к растрескиванию поверхностного слоя. Возникающие вследствие этого отслоения дают повод для неправильной интерпретации структуры.

Для дисперсных структур сталей пригодны более разбавленные травители. Структура после закалки выявляется со слабым цветовым контрастом с помощью содержащейся в травителе азотной кислоты.

Травитель 59 [$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — добавка до насыщения; 2 г KHSO_4 ; 100 мл H_2O]. Этот травитель ввел в практику металлографии Клемм [60]. Для цветного травления необходимо удалить с поверхности шлифа деформированный слой. Продолжительность травления составляет 60 с. В невысушенном состоянии поверхность шлифа окрашена в различные оттенки коричневого цвета. Только после высушивания они приобретают истинную окраску; окраска постепенно меняется при вылеживании на воздухе. После длительного вылеживания (до 6 мес) происходит дополнительное окрашивание образцов, подвергнутых кратковременному травлению. В присутствии сегрегаций, например кремния, марганца и фосфора, образование пленки при травлении в первую очередь определяется этими элементами, влияние различий в ориентировке отступает на второй план. Так, образование в сварочной стали зон обогащенного фосфором феррита приводит к распространению одинаковой окраски на многие зерна.

В противоположность травителю 58 данный раствор позволяет осуществлять цветное травление не только ферритных зерен или пластин феррита в перлите, но и закаленных и улучшенных структур. Двух- или трехкратное повторение травления с осторожным промежуточным полированием вручную на мягком сукне или самой тонкой алмазной пастой на дедероне значительно улучшает результаты травления; четче проявляются детали структуры и повышается цветовой контраст. Деттингер [79] с успехом выявлял реактивом Клемма двойники деформации в феррите.

Травитель 60 [90 г Na_2CO_3 ; 20 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 100 мл H_2O]. *Травитель 61* [65 г Na_2CO_3 ; 25 г NaNO_3 ; 100 мл H_2O]. *Травитель 62* [65 г Na_2CO_3 ; 25 г NaNO_2 ; 100 мл H_2O]. Указанные Божаром [61] травители окрашивают феррито-перлитные и промежуточные структуры. Принципиальные различия в действии трех растворов не наблюдаются. Травят при температуре около 100°C . При тщательной работе можно получить хорошие результаты. Химическая неоднородность, а также неоднородности физического характера, например деформации, могут быть хорошо выявлены.

Травители для выявления распределения фосфора и нитридных выделений при правильном их применении предоставляют металлографам значительные возможности для исследований. Часто они позволяют получать ценную информацию, дополняющую результаты общего изучения шлифов.

Т р а в и т е л и д л я в ы я в л е н и я р а с п р е д е л е н и я ф о с ф о р а

Травление известными классическими реактивами для выявления фосфора имеет преимущественно макроскопический характер. Эти травители можно с ограничениями использовать в разбавленном состоянии для микроскопических наблюдений. Травитель 24 (см. гл. V) Оберхоффера [10], разбавленный 10 ч спирта, применяют для травления микрошлифов. Однако поверхность шлифа становится все же довольно шероховатой и, кроме того, переход оттенков на картине травления от обогащенных фосфором мест к обедненным слишком резок, чтобы можно было выявить незначительные различия в составе.

Фрай [62] также рекомендует свой, служащий для макроисследований, травитель применять после разбавления спиртом для микроскопических исследований; однако он для этой цели подходит еще меньше.

Если все же используют один из указанных травителей для успешного травления, необходимо, чтобы поверхность шлифа была чистой, освобожденной от деформированного слоя и хорошо отполированной.

Оптимальные условия травления должны быть установлены в предварительных экспериментах. В зависимости от индивидуального опыта все же можно получить пригодные результаты, особенно для малоуглеродистых сталей.

Увеличение, при котором можно изучать такие шлифы, составляет максимально ~200.

Травитель 63 [3 мл HCl; 0,2 г CuCl₂; 3 г FeCl₃; 0,1 г SnCl₂; 1100 мл спирта; 100 мл H₂O]. Десятикратно разбавленный травитель Оберхоффера в случае, если поверхность шлифа тщательно отполирована и освобождена от деформированного слоя, может быть использован для выявления фосфидных строчек в малоуглеродистых сталях. Травитель меньше подходит для изучения распределения фосфора внутри дендритов твердого раствора в стальных отливках.

Травитель 64 [5 мл HCl; 5 г CuCl₂; 20 г MgCl₂; 500 мл спирта; 100 мл H₂O]. Этот травитель должен быть пригоден для микроскопического исследования распределения фосфора. Достоинства его применения по сравнению с раствором 63 не установлены.

Травитель 65 [50 мл насыщенного в холодном состоянии раствора Na₂S₂O₃; 1 г KHSO₄]. Предложенный Клеммом [63]

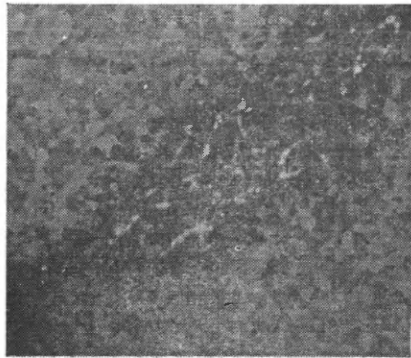


Рис. 41. Фосфорный скелет в кипящей стали после травления реактивом 65, 90 с, $\times 100$

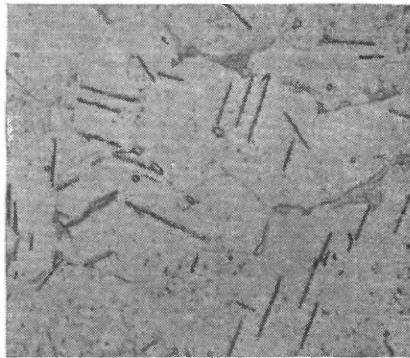


Рис. 42. Сегрегации нитридов в томасовской стали после травления реактивом 68, 15 мин, $\times 600$

травитель позволяет благодаря образованию на шлифе поверхностного слоя исследовать распределение фосфора микроскопическим методом. Строчки фосфора могут быть выявлены в стали при его содержании более 0,02%. С помощью этого травителя смогли выявить «фосфорный скелет» в стальном литье. Травление продолжается 30—60 с (рис. 41).

Травители для выявления нитридных выделений

Фигуры деформации, которые распространяются на большие области, можно изучать с помощью макроскопических методов. Для выявления выделений, занимающих малые участки, требуются микроскопические исследования. Для этой цели было разработано несколько травителей.

Травитель 66 [40 мл HCl; 5 г CuCl_2 ; 25 мл спирта; 30 мл H_2O]. Кестер [64] указывал на пригодность этого реактива для микроскопических исследований выделений. Он отмечал, что четкость картины травления повысится, если предварительно протравить образец спиртовым раствором азотной кислоты. Содержание спирта в травителе можно повысить, чтобы добиться еще более мягкого его действия. Нитридные иглы и азотсодержащий эвтектоид окрашиваются в глубокий черный цвет; перлитная структура выявляется совсем незначительно, а феррит травится очень слабо. Продолжительность травления составляет несколько секунд.

Травитель 67 [10 мл HCl; 6 г CuCl_2 ; 6 г FeCl_3 ; 100 мл спирта]. Этот раствор Шрадер [5] предложил в качестве макротравителя для выявления фигур деформации. Однако он применим и в качестве микротравителя и дает хорошие результаты. Контрастность окрашивания не так сильна, как при использовании травителя 66, однако лучше выявляются мелкие детали структуры.

Травитель 68 [0,1 мл HCl; добавка FeCl₃ и I до лимонно-желтой окраски; 100 мл спирта]. Клемм [65] первоначально применял этот травитель для выявления нитрида железа в азотированных слоях, однако он также очень хорошо выявляет нитридные выделения в состаренных сталях. Феррит травится очень слабо. Продолжительность травления зависит от характера нитридных выделений (плотности, размеров и распределения); она может колебаться между 5 с и 60 мин (рис. 42).

Можно предполагать, что и другие специально разработанные для выявления структуры азотированных слоев травители окажутся в том или ином случае пригодными для микроскопического выявления фигур деформации или нитридных выделений.

Браунер [99] применил метод травления тиосульфатом натрия, по Клемму, для исследования сталей. Он получил результаты, которые могут быть получены обычными методами только с помощью дополнительного травления другими растворами. Макро- и микросегрегации могут быть выявлены вследствие высокой чувствительности этого метода к концентрационной неоднородности легирующих элементов в стали. Браунер обнаружил образование сегрегаций при превращениях в стали St34 после выдержки в $\alpha + \gamma$ -области (диффузионный отжиг при 700° С, 63 ч, воздух и при 875° С, 15 мин, воздух).

В мягких нелегированных сталях третичный цементит и цементит в вырожденном перлите выявляются одновременно с ферритным зерном. Методом с тиосульфатом натрия также легче осуществляется выявление остаточного аустенита. В сплаве Fe + 0,2% С + 0,15% В (опытная плавка) наряду со светлыми частицами борида железа обнаружены сегрегации, которые обусловлены присутствием бора как легирующего элемента.

В результате дополнительной обработки шлифа в течение 5—10 с (после травления в тиосульфате натрия) раствором H₂O₂ наблюдается его интенсивная окраска (зеленая, оранжевая, красно-коричневая, фиолетовая и голубая). Водный раствор пероксида водорода вследствие своего слабокислого характера часто дает пятнистые изображения структуры, Браунер рекомендует щелочной раствор: 30 мл 55 %-ного раствора NaOH и 10 мл 3 %-ного раствора H₂O₂ [99].

Глава VII

МАКРОТРАВЛЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

Для специальных сталей макротравление имеет меньшее значение, чем для нелегированных сталей. Методы травления также подразделяют на методы глубокого травления, методы поверхностного травления и методы отпечатков.

1. МЕТОДЫ ГЛУБОКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Изучение общей структуры легированной стали с помощью глубокого травления проводят относительно редко. Однако все же имеет смысл привести некоторые данные.

Травитель 1а [10 мл H_2SO_4 ; 50 мл HCl ; 40 мл H_2O]. *Травитель 1б* [10 мл H_2SO_4 ; 40 мл HCl ; 50 мл H_2O]. Яцевич [1] на основе исследований с использованием реактивов *1а* и *1б* рекомендует для различных сортов сталей следующие длительности травления в кипящих растворах:

Сталь	Время, мин	Сталь	Время, мин
Никелевая	30	Хромованадиевая	45
Хромистая	30—45	Марганцевокремнистая	30
Молибденовая	45	Нержавеющая	30—45
Вольфрамовая	45	Инструментальная	30—45
Хромоникелевая	45—60		

Для указанной цели пригодны не только химически чистые кислоты, но и технические. При приготовлении реактивов серную кислоту медленно добавляют в воду, а затем, после охлаждения смеси, добавляют соляную кислоту.

Легированные стали, особенно легированные вольфрамом и ванадием, вследствие их плотной и тонкой структуры, травятся равномернее и становятся более темными, чем другие стали. В остальном выявление структуры: дендритной (первичной структуры), ликвации, строчечности и волокнистости аналогично выявлению в нелегированных и низколегированных сталях.

Для равномерного травления рекомендуется добавлять к реактиву для глубокого травления ингибиторы, например глицерин или этиленгликоль. Эти средства часто применяют для хромоникелевых сталей.

Существенное влияние на глубокое травление оказывает предшествующая термообработка. Различная растворимость легирующего элемента и его карбидов в матрице при термообработке определяет поведение стали.

Травитель 2 [10 мл H_2SO_4 ; 3 г CuSO_4 ; 87 мл H_2O]. Этот реактив используют для оценки склонности к интеркристаллитной коррозии аустенитных хромоникелевых сталей.

После подготовки шлифованные образцы размером $12,7 \times 24,5 \times 100$ мм нагревают до 625°C , затем кипятят в растворе в течение 72 ч. Образование трещин при последующем изгибе на 180° указывает на выделения карбидов по границам зерен.

Травители 1—4 (см. гл. V) для глубокого травления, приведенные для нелегированных сталей, пригодны также для низколегированных и иногда для высоколегированных сталей.

2. МЕТОДЫ ПОВЕРХНОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ

Методы поверхностного травления включают выявление общего вида структуры и различного распределения фосфора.

При выявлении общего вида структуры, особенно для оценки распределения зерен и первичной структуры, применяют общие травители, которые одновременно вызывают частичное микро-травление. Хорошие результаты получают при применении таких реактивов, как соляная, пикриновая, серная, хромовая и азотная кислоты, а также персульфат аммония и хлорное железо.

Грегори [2] приводит данные о различных опробованных растворах для выявления макроструктуры, а также тонкой структуры низко- и высоколегированных хромоникелевых сталей.

Травитель 3 [5 мл HNO_3 ; 95 мл H_2O]. По данным Лайтнера [3], 5%-ный раствор азотной кислоты применяют для травления хромоникелевой стали. Автор использовал этот раствор для предварительного травления по методу Оберхоффера (для выявления фосфора), причем при этом выявляются первичная структура и границы зерен.

Раствор пригоден также для выявления ликвации карбидов в быстрорежущих сталях. Наряду с водным раствором можно применять спиртовой раствор. При этом длительность травления возрастает, однако из-за умеренного разъедания получают более равномерную картину травления.

Травитель 4a [4 мл HCl ; 12 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 86 мл H_2O]. *Травитель 4b* [5,5 мл H_2SO_4 ; 13 г CrO_3 ; 81,5 мл H_2O]. *Травитель 4в* [4 мл HCl ; 96 мл H_2O]. По данным Косарека [4], эти реактивы пригодны для исследования отливок, полученных литьем в песчаные или металлические формы, из хромоникельмолибденовых сталей. Длительность травления при такой последовательности составляет, мин: 15 — в реактиве 4a, 10 — в реактиве 4b, 4 — в реактиве 4в и 7 — в реактиве 4б.

Травление следует применять в тех случаях, когда достигается хороший контраст и если эффект травления ограничивается только выявлением первичных кристаллов. Первичная дендритная ликвация при травлении не выявляется. Образцы не требуют предварительной обработки, так как результаты травления тщательно изготовленных шлифов и больших необработанных поперечных сечений образцов не различаются.

Травитель 5a [10—15 мл HCl ; 85—90 мл H_2O]. *Травитель 5b* [3 мл HCl ; 50 г FeCl_3 ; 120 мл спирта; 120 мл H_2O]. Первичная структура аустенитных хромоникелевых сталей, а также хромистых трудно выявляется, особенно после сильной деформации. Ролласон [5] обнаружил это при травлении реактивами 5a и 5b, которыми образцы химически полируются или протираются с помощью ватного тампона. Вторичная структура выявляется в 12—14%-ных хромистых сталях. Длительность травления зависит от обработки и состава стали.

Травитель 6 [10—15 мл HCl ; 5 мл HNO_3 ; 90 мл H_2O]. Этот травитель Ролласон [5] предложил для исследования крупных

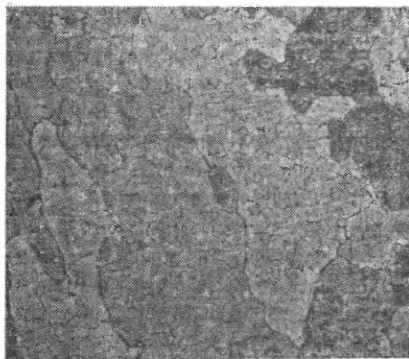


Рис. 43. Сталь 18/8 (литое состояние) после травления реактивом 8, 15 мин, $\times 10$

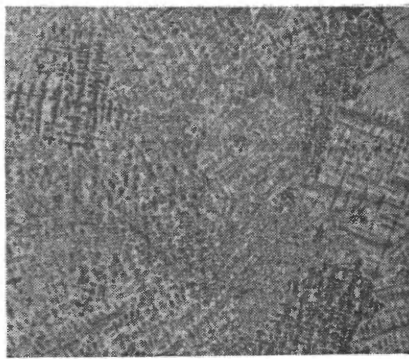


Рис. 44. Распределение фосфора в хромистой стали (18% Cr), после травления реактивом 216 (гл. V), 30 с, $\times 10$

отливок и поковок из хромоникелевых улучшенных сталей. Образцы подвергают лишь грубой шлифовке, при этом получают хорошие результаты.

Травитель 7 [10 мл HCl; 5 г CuCl_2 ; 100 мл спирта, 100 мл H_2O]. Некоторые кислотные растворы для травления, содержащие соли меди, также пригодны для выявления макроструктуры качественной стали. Травитель, рекомендованный Каллингом [6], выявляет первичную (дендритную) структуру и аустенит в хромоникелевых сталях.

Хьюсби [7] приводит дополнительные данные по травлению нержавеющей стали смесью из азотной и соляной кислот и хлорной меди.

Подобный эффект оказывает реактив 16 (см. гл. V) для выявления фосфора, рекомендованный в работе [8]. По данным Халтгрейна и Лиллиекуиста [9], в аустенитных хромоникелевых сталях, которые переходят δ -область на диаграмме состояния, вначале проявляются первичные дендриты. При более длительном травлении на структуре проявляются вторичные аустенитные зерна. После травления в течение нескольких часов вновь появляется первичная структура вследствие образования связанного слоя меди.

Травитель 16 (см. гл. V) является лучшим из всех содержащих медь растворов для выявления первичной структуры нержавеющей хромистых сталей. Он может также применяться для аустенитных хромоникелевых сталей.

Травитель 8 [50 мл HCl; 5 г FeCl_3 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор фиксирует первичные зерна без существенного проявления дендритной ликвации (рис. 43). По данным Виалле и ван ден Боша [10], предварительная подготовка шлифа заключается в шлифовке бумагой средней зернистости.

Травитель 9 [20 мл HNO_3 ; 10 мл H_2SO_4 ; 20 мл H_2O]. Лориа [11] применил этот раствор для выявления величины зерен ста-

лей в литом состоянии. Раствор применяется для большинства улучшаемых сталей.

Травитель 10 [6 мл HNO_3 ; 1 г хлорида цефирана; 93 мл этилового спирта]. Этот травитель Лориа [11] особенно рекомендовал для улучшаемых сталей, содержащих молибден.

Травитель 11 [насыщенный водный (50 мл) раствор NaOH]. *Травитель 12* [80 мл H_3PO_4 ; 20 мл H_2O]. *Травитель 13* [2 г пикриновой кислоты; 2,5 г NaOH ; 75 мл H_2O]. Виттмозер и Пивоварски [12] исследовали эти травители при выявлении макроструктуры коррозионностойких отливок, содержащих 14—15% Si. Травление проводится в кипящих растворах. Длительность травления составляет для травителей 11, 12 и 13 соответственно 2, 10 и 3 мин. Подобным образом может быть обнаружена ликвация кремния.

Методы травления для выявления ликвации фосфора

Вследствие низкого содержания фосфора в легированных сталях не обнаруживается или имеется очень незначительная ликвация фосфора. Для низколегированных сталей применяются травители 15—25 (см. гл. V). Для высоколегированных сталей травитель Оберхоффера непригоден; наилучшие результаты получают при использовании реактива Фрюша (рис. 44). Раствор тиосульфата натрия также пригоден ограниченно. Он используется, в основном, для низколегированных сталей. При увеличении содержания легирующих элементов, особенно хрома до 5—6%, пленка сульфидов почти не образуется, поэтому выявление фосфора становится невозможным.

3. МЕТОДЫ ОТПЕЧАТКОВ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

Методами отпечатков выявляют наличие не только серы и кислорода, но также различных металлов, которые вытравливаются при растворении. При этом на контактном материале остается только пестрый осадок металлов. При электрохимических методах получения отпечатков на обогащенных участках поверхности образцов под действием тока образуются ионы, и на соответствующих местах контактного материала возникает окрашенный осадок. При этом область ликвации выглядит более темной, включения проявляются как светлые точки.

При электрохимическом получении отпечатков, по данным Хруске [13], в качестве катода используют металлическую пластину (для стальных образцов — алюминиевую). Для съемки отпечатков используют неклеящуюся бумагу, слабосклеящуюся мелкозернистую чертежную бумагу или, лучше всего, бумагу с желатиной.

Неклеящаяся бумага дает легкий сглаженный отпечаток, бумага с желатиной требует более длительного воздействия. Для

больших образцов рекомендуется под бумагу с несущим веществом подкладывать один или несколько слоев мягкой бумаги, пропитанной пассивным соевым раствором, например 5%-ным раствором хлорида натрия [15].

Травитель 14 {(насыщенный водный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$)}. Реактив пригоден для выявления ликвации и включений как в нелегированных, так и в легированных сталях. Глазунов [14] рекомендует применять в качестве электролита проработанный или свежеприготовленный раствор ферроцианида калия; для быстрого окисления его разбавляют 1—2 каплями пероксида водорода. Напряжение поддерживают равным 0,1—1,0 В, в зависимости от протяженности ликвационной зоны и распределения выделений; длительность взаимодействия составляет одну и более минут.

Области, находившиеся в контакте с обогащенными участками на поверхности шлифа и включениями, становятся темно-синими, в то время как другие области кажутся светлыми или слегка синими.

При увлажнении отпечатков синий оттенок усиливается вследствие воздействия кислорода, содержащегося в воде (происходит окисление остатков ферроцианида калия). По данным Аммерманна [15], хороший отпечаток также получается при добавлении ферроцианида калия непосредственно при прохождении тока, при этом нет необходимости в окислении пероксидом водорода или кислородом промывочной воды. Рекомендуется использовать слабоклеящуюся мелкозернистую чертежную бумагу или бумагу с желатиной вместо неклеящейся (фильтровальная, газетная бумага). Длительность проявления составляет для бумаги 2—3 мин, для бумаги с желатиной ~8 мин. Желатиновый отпечаток вследствие малой диффузии реакционной составляющей и осадков в несущее вещество соответствует фактической степени распространения ликвации и включений. От напряжения на электродах и степени влажности бумаги существенно зависит качество отпечатка. Необходимо приобрести навык увлажнения бумаги, так как при слишком большой влажности она дает расплывчатый отпечаток, при слишком сухом слое несущего вещества — неполный отпечаток. Отпечатки, полученные со шлифов после закалки и холодной деформации стали, показывают, что на рисунок отпечатка, кроме термообработки, влияет механическая обработка.

Травитель 15a [1 г диметилглиоксима; 99 мл этилового спирта]. *Травитель 15b* [5 мл уксусной кислоты; 95 мл H_2O]. В этих растворах, предложенных Глазуновым [14] (одна часть раствора *15a* и две части раствора *15b*), на сплавах с низким содержанием никеля из-за взаимодействия с железом возникает коричневатый оттенок, который удаляется при промывке отпечатка в разбавленной уксусной кислоте и затем в воде. Хорошие отпечатки получают в сплавах с содержанием больше 1% Ni.

Травитель 16a [2 г NaCl; 98 мл H_2O]. *Травитель 16b* [2 г CH_3COONa ; 98 мл H_2O]. *Травитель 16в* [2 г винной кислоты;

98 мл H_2O]. *Травитель 16 а* [2 г диметилглиоксима; 98 мл этилового спирта]. Этот электролит (две части раствора *16 а* и по одной части растворов *16 б*, *16 в* и *16 г*), по данным Портевина [16], пригоден для выделения никеля на желатиновую бумагу при напряжении 6 В в течение 5—15 с.

Травитель 17 [100 мл уксусной кислоты; добавка бензидина]. Этот раствор опробовали Глузанов и Криволави [17]. Он позволяет по окраске определять хром в стальных и чугуновых образцах, не оказывая влияния на марганец, никель, кобальт, вольфрам, ванадий, молибден, медь, титан и кремний. При обычной технике получения отпечатков хром придает через 10—30 с отпечатку темноватый голубой оттенок. При этом другие легирующие элементы в стали лишь едва растравливаются.

Травитель 18 [3 мл уксусной кислоты; 2 г KI; 50 мл этилового спирта; 20 мл H_2O]. Волк [18] с помощью этого реактива определял металлографически наличие свинца в нелегированных, в легированных свинцом автоматных сталях и в синтетических сплавах железо—свинец с содержанием до 50% Pb. Этот реактив оказывает прежде всего микротравящее действие, с его помощью выявляют не только металлические включения, но и включения окиси свинца, вследствие того, что образуется желтоватый иодид свинца. Если иодид свинца крепко удерживается в каком-либо несущем слое, то его можно лучше выявить обработкой косвенным проявителем (сероводородной водой). Длительность травления составляет 1—2 мин.

Фон Вегезак [19] предложил метод травления с использованием азотнокислого раствора иодида калия для обнаружения свинца в автоматных сталях.

Травитель 19 а [100 мл уксусной кислоты]. *Травитель 19 б* [насыщенный водный раствор H_2S]. *Травитель 19 в* [20 мл HCl; 80 мл H_2O]. Наряду с использованием иодида калия Волк [18] опробовал другой метод, который был применен Винтерхагером [20] для выявления распределения свинца в алюминиевых сплавах.

Технически метод подобен получению образцов по способу Бауманна, только с тем различием, что картина отпечатков получается косвенно в процессе проявления. Определяемый элемент (свинец) переходит через соответствующий растворитель (уксусная кислота) на несущее вещество и затем рисунок отпечатка проявляется в определенном реактиве (сероводородная вода).

Отфиксированную бумагу с бромистым серебром пропитывают в растворе *19 а* примерно 3 мин. Затем избыток кислоты удаляют фильтровальной бумагой, фотобумагу укладывают на стеклянную пластинку и прижимают к шлифованному или, лучше полированному образцу, содержащему свинец.

Время проявления при концентрации менее 1% Pb составляет 5 мин, более 1% Pb — 1 мин. В местах контакта с включениями свинца образуется ацетат свинца, который в растворе *19 б* превра-

щается в бурый сульфид свинца в течение 2—3 мин. Образовавшийся ранее ацетат железа растворяют при кратковременном погружении в раствор 19в, затем отпечаток свинца промывают и высушивают.

Волк [18] обнаруживал этим методом содержание свинца, начиная с 0,1%. Этот метод отпечатков также позволяет выявлять металлические и оксидные свинцовые включения, если величина частиц больше 0,05 мм.

Исследуя обрабатываемость автоматных сталей при введении 0,15—0,5% Pb, Чалфонт [22] применил (после предварительной шлифовки с охлаждением водой) нейтральный ($\text{pH} = 7$) раствор для полирования; после этого свинец имеет ярко-белый цвет. Подобные результаты получают также при применении слабых ($\text{pH} = 5,2 \div 5,8$) растворов.

Травитель 20 [раствор $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH})_4$]. Баражетт и Лисмер [21] сообщили о выявлении свинца в низколегированных сталях. Они обнаруживали структурные составляющие, содержащие свинец, путем электролитического травления в растворе ацетата аммония или получали отпечатки на желатиновой бумаге при обычных условиях травления.

Глава VIII

МИКРОТРАВЛЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

Реактивы для микротравления нелегированных сталей используют также для травления низколегированных сталей, причем с увеличением содержания легирующих элементов время травления растет. Спиртовые растворы соляной, пикриновой кислот или их смеси более пригодны, чем спиртовый раствор азотной кислоты. На результаты травления значительно влияет концентрация углерода. Сплавы с меньшим содержанием углерода, как правило, растравливаются легче. Это вызвано образованием карбидов: углерод связывает легирующие матрицу элементы, которые склонны к образованию карбидов.

Сложность выявления структуры в сталях повышается в следующем ряду: ледебуритные, перлитные, мартенситные, полуперлитные, аустенитные и ферритные (хромистые ферритные) стали.

Аустенитная и ферритная структуры стали часто трудно выявляются вследствие сильной деформации слоев. Кроме того, они частично пассивируются и (или) имеют повышенную коррозионную стойкость вследствие проявления эффекта граничной концентрации. Пассивация представляет собой поверхностное явление, при котором различные металлы покрываются тонкой окисной

пленкой вследствие сильного окислительного воздействия. По данным Тамманна [1], повышенная коррозионная стойкость объясняется изменением распределения благородных и неблагородных атомов в твердом растворе.

Склонность к пассивации в зависимости от концентрации легирующих элементов изменяется постепенно, в то время как повышенная коррозионная стойкость вследствие эффекта граничной концентрации проявляется скачкообразно.

Это явление наступает тогда, когда концентрация легирующего элемента, например золота, достигает такой величины, что сплав приобретает коррозионную стойкость, присущую благородному металлу. Для этого достаточно $\frac{1}{8}$ моля благородного металла в сплавах медь—золото, что соответствует содержанию золота 12—13%. При почти таком же соотношении хром оказывает свое пассивирующее действие в сплавах с железом.

Кроме того, коррозионное поведение металла связано с образованием слоев из продуктов реакции, которые покрывают его и защищают от дальнейшего разъедания. Например, уже незначительное количество меди способствует повышению коррозионной стойкости стали, вследствие того, что оксид меди, соединяясь с окалиной, образует довольно плотный защитный слой. В железокремнистых сплавах под действием соляной или серной кислоты образуются защитные слои; для их образования необходимо, чтобы металл содержал определенное количество кремния (выше 12—13%). Кристаллы матрицы высоколегированных сталей (например, зерна хромистого феррита и зерна аустенита), так же, как и зерна феррита в нелегированной углеродистой стали, могут выявляться как окрашиванием при погружении в травитель, так и оптически после обычного травления поверхности зерен.

Фигуры травления (рис. 45) выявляются, как правило, только концентрированными кислотами (соляная кислота, царская водка).

Серра Рибера и Фелин Матас [2] объяснили связь между фигурами травления и кристаллическим строением нержавеющей стали $18\frac{1}{8}$. Штриховое травление специальных сталей, за исключением марганцовистого аустенита по методу Клемма, до сих пор еще не обнаружено. При имеющихся прожилках, по данным Нортготта [3], легированные стали должны травиться 5%-ным спиртовым раствором азотной кислоты, а нержавеющие стали — 10%-ным раствором персульфата аммония в соляной кислоте,

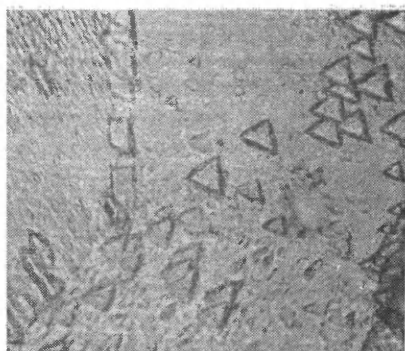


Рис. 45. Фигуры травления в хромистом феррите высоколегированной хромом стали после травления концентрированной соляной кислотой, 2 мин, $\times 1000$

причем при большем содержании кислоты процесс травления ускоряется.

Выявление микроструктуры специальных сталей также подразделяют на выявление общей структуры и обнаружение карбидов.

1. РЕАКТИВЫ ДЛЯ ОБЩЕГО ВЫЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ

Травители, употребляемые для различных легированных специальных сталей, во многих случаях пригодны не только для определения групп легирования, но часто также для выявления различных структурообразований. Травители легче подбирать в зависимости от сорта стали.

Марганцовистые стали

Для низколегированных марганцовистых сталей применяют те же травители, что и для нелегированных сталей. Ниже приводятся травители, которые применяют, в основном, для высоколегированных сталей.

Структура марганцовистых сталей, особенно закаливаемых, четко выявляется только тогда, когда полностью устранен наклепанный слой, возникающий при предварительной шлифовке и приводящий к появлению линий скольжения. Для его полного удаления необходимо многократное травление и полировка.

Травитель 1 [1 мл HCl; 90 мл этилового спирта]. Спиртовой раствор соляной кислоты пригоден для предварительного выявления границ зерен марганцовистого аустенита и для общего выявления контуров. При этом может происходить слабое проявление структуры поверхности зерен (рис. 46).

Травитель 2 [смесь соляной и азотной кислот с глицерином]. Травитель с глицерином, рекомендованный Виллелой [4] для хромистых сталей, пригоден для выявления структуры марганцовистых сталей. Соотношение глицерин—соляная кислота—азотная кислота может быть различным: 3 : 1 : 1; 2 : 2 : 1 или 2 : 3 : 1.

Травитель 3а [3 мл HCl; 97 мл этилового спирта]. *Травитель 3б* [2 мл HCl; 10 г CuCl_2 ; 10 мл H_2O]. По данным Беляева [5], структура закаленных марганцовистых сталей хорошо выявляется путем предварительного травления в реактиве 3а и окончательного травления в реактиве 3б. Возникающий при этом прочно сцепленный осадок меди растворяется насыщенным водным раствором аммиака с добавкой пероксида водорода, при этом можно выявлять первичную дендритную структуру.

С помощью травителя 3б Надфилд [6] обнаружил ликвацию марганца и кремния.

Травитель 4 [2 г пикриновой кислоты; 25 г NaOH; 75 мл H_2O]. Сове и Кривобок [7] использовали горячий раствор для выявле-

ния дендритной структуры литой марганцовистой стали. Травление происходит преимущественно внутри межосных пространств с пониженной степенью чистоты, чем по осям. Почернение особенно интенсивно при наличии двойных сульфидов, содержащих марганец.

Уэлс и Уолтерс [8] рекомендуют проводить предварительное травление спиртовым раствором азотной кислоты. Они исследовали стали с 7 и 12% Мп, 0,02—1,25% С и применяли двойное травление, чтобы разделить аустенит и феррит от карбидов.

Подобный способ травления, примененный для сплава, содержащего 12,8% Мп и 0,46% С (термообработка: нагрев 1250° С, 12 ч, аргон + закалка + нагрев, 640° С, 150 ч + закалка), позволил выявить серые аустенитные кристаллы с четкими полосами скольжения; при этом феррит выглядит светлым, а карбиды темными. При травлении пикратом натрия темнеет только карбид. После одновременного травления реактивом 4 и раствором, в котором вместо пикриновой кислоты применялся паранитрофенол, Глузанов и Петак [9] в белом чугуна с 4% Мп наблюдали в первичных иглах цементита среднюю зону с измененной окраской, в то время как подобный тип цементита в чугуна с 14% Мп выглядит гомогенным. Авторы считают, что сложный железомарганцевый карбид в точке превращения (точка Кюри) цементита распадается на две фазы, так как α -карбид железа может содержать в твердом растворе лишь небольшое количество марганца. Цементит в марганцовистом чугуна с 14% Мп остается гомогенным, поскольку уже при 8% Мп точка превращения расположена при 0° С и с ростом концентрации марганца температура точки превращения снижается.

Травитель 5а [100 мл холоднонасыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (I); 2 г KHSO_3]. *Травитель 5б* [100 мл холоднонасыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (II); 10 г KHSO_3]. *Травитель 5в* [10 мл холоднонасыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (III); 40 г KHSO_3 ; 90 мл H_2O]. Структура марганцовистых сталей наряду со всеми другими легированными сталями лучше всего выявляется методами с применением тиосульфата натрия [10]. Для этого пригодны тиосульфат натрия (I), (II) и (III).

Продолжительность травления составляет в тиосульфате натрия (II) примерно 30 с, причем марганцовистый аустенит в зависимости от ориентации имеет очень высокую контрастность. Границы зерен вследствие незначительной глубины травления проявляются слабо.

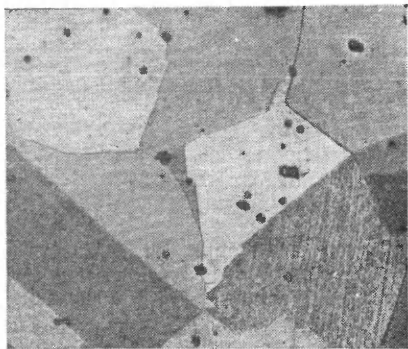


Рис. 46. Марганцовистый аустенит в марганцевой стали (1,06% С; 13,6% Мп) после травления реактивом 1, 2 ч, $\times 200$

Тиосульфат натрия (III) выявляет марганцовистый аустенит примерно за 20 с с большей глубиной травления, чем тиосульфат натрия (II). Границы зерен отчетливо видны; поверхности марганцовистого аустенита различаются окраской, причем можно обнаружить также различия в концентрации (ликвацию в твердом растворе фосфор—железо—марганец) (рис. IV, на цветной вклейке).

Марганцовистый аустенит травится штрихами при использовании тиосульфата натрия (I). Длительность травления составляет несколько часов.

Травитель 6 [100 мл HCl]. Концентрированная соляная кислота пригодна для выявления фигур травления, особенно однозначно фиксируются плоскости (100) и (111). Длительность травления марганцовистого аустенита составляет несколько минут.

Травитель 7а [3 мл HNO₃; 97 мл H₂O]. *Травитель 7б* [10 мл HCl; 90 мл этилового спирта]. Это многократное травление употребляется в следующей последовательности: травление в течение 15 с в реактиве 7а, погружение в этиловый спирт, травление в течение 15 с в реактиве 7б, погружение в этиловый спирт. Окончательную обработку проводят в течение 15 с в 2%-ном спиртовом растворе аммиака.

Такую последовательность при травлении следует рекомендовать потому, что травление только в азотной кислоте, несмотря на хорошее выявление структуры, оставляет темный налет.

Полированную травленную поверхность следует тщательно предохранять от коррозии, особенно во влажной атмосфере.

Никелевые стали

Для низколегированных цементуемых и улучшаемых сталей, содержащих никель, для общего выявления структуры применяют те же травители, что и для нелегированных сталей. Растворы, описанные ниже, пригодны в основном для травления высоколегированных никелевых сталей.

Травитель 8 [1 мл HCl; 99 мл этилового спирта]. Реактивы, используемые для травления аустенитных марганцовистых сталей, хорошо выявляют границы аустенитных зерен. Длительность травления составляет 1 ч и более; аустенит иногда покрывается в зависимости от ориентации зерен «радужной» пленкой, которая после высушивания в воздушном потоке окрашивает поверхности аустенитных зерен. Вероятно, это цветное травление, которое не всегда проявляется, вызвано действием воздуха, растворенного в реактиве.

Добавка пикриновой кислоты сокращает длительность травления до 20—60 мин, причем травление границ зерен может переходить в травление поверхности зерен.

Травитель 9 [50 мл HCl; 5 г FeCl₃; 100 мл H₂O]. Этот реактив применяют для исследования аустенитных никелевых сталей [10]. С его помощью, как и другими растворами хлорного железа в соляной кислоте, выявляют поверхности зерен.

Травитель 10 [10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 90 мл H_2O]. Этот реактив для травления поверхности зерен применим также для высоконикелевых сталей (рис. 47). Он позволяет получать очень хорошие результаты.

Бенедикс [11] обнаруживал небольшое количество α -фазы в инварных сталях путем нанесения желатиновой пленки с последующим окрашиванием. После затвердевания желатины шлиф обрабатывали разбавленной кислотой (соляной или серной), а затем раствором феррицианида калия и богатая железом α -фаза становилась видимой в слое желатины вследствие локального голубого окрашивания.

Травитель 11 [50 мл HCl ; 5 мл HNO_3 ; 12 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 50 мл H_2O]. *Травитель 12* [75 мл HCl ; 25 мл HNO_3]. *Травитель 13* [15 мл HNO_3 ; 85 мл H_2O]. *Травитель 14* [2 мл HCl ; 3 г FeCl_3 ; 100 мл метилового спирта]. *Травитель 15* [10 мл HCl ; 2 мл Br ; 88 мл метилового спирта]. По данным работы [126], этими реактивами выявляется макро- и микроструктура сплавов типа ални и алнико в литом состоянии и после закалки.

Хромистые и хромоникелевые стали

Для выявления структуры высоколегированных хромистых и хромоникелевых сталей предложено большое число травителей. Различия по составу и в обработке стали существенно сказываются на выявлении структуры. Пригодность реактивов не всегда может быть сразу определена. Часто необходимо опробовать несколько травителей, чтобы получить хорошие результаты. Поэтому можно дать лишь общие рекомендации для подбора травителей.

Влияние состава

Содержание хрома, никеля и углерода изменяется в широких пределах, соответственно, %: 0—60; 0—60; 0,03—4,0%. Особое влияние на травимость оказывает содержание углерода. Чем выше его концентрация, тем легче происходит травление. При выборе реактива для выявления структуры Вилелла [4] рекомендует подразделять стали и сплавы на три группы в зависимости от содержания углерода: $>0,5\%$ С (группа I); $<0,5\%$ С (группа II); аустенитные стали или сплавы с пониженным содержанием углерода (группа III).

Можно считать в основном установленным, что для групп I и III пригодны одни и те же травители. Большое значение имеет

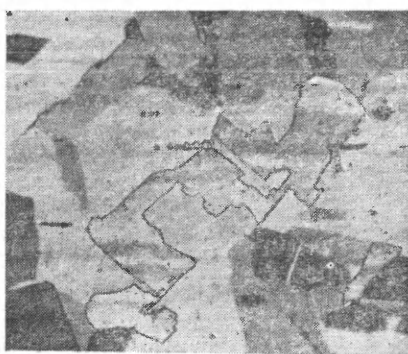


Рис. 47. Никелевая сталь (25% Ni) после травления реактивом 10 45 с, $\times 300$

отношение концентраций хрома и углерода. При большей концентрации углерода выявление структуры облегчается. Содержание никеля слабо влияет на результаты травления. Выявление структуры в сплавах с повышенным содержанием никеля, как правило, незначительно затрудняется.

В л и я н и е о б р а б о т к и

Образцы стали могут быть литыми, закаленными, холоднодеформированными и рекристаллизованными. Необходимо особо тщательно подбирать реактивы для образцов с неоднородным состоянием, например, после сварки.

Травители могут быть подразделены следующим образом. Первая группа объединяет водные, спиртовые или глицериновые растворы соляной и азотной кислот с добавками или без них. Во вторую группу включены все растворы, содержащие соляную кислоту, третью группу образуют все другие растворы. Связи между разделением реактивов по группам нет.

Травитель 16 [75 мл HCl; 25 мл HNO₃]. Концентрированная царская водка пригодна для высоколегированных малоуглеродистых железных сплавов. Структура выявляется неравномерно и очень быстро. Картина травления отвечает только невысоким требованиям. Раствор перед употреблением должен быть выдержан в течение 24 ч.

Травитель 17 [75 мл HCl; 25 мл HNO₃; добавка CuCl₂ до насыщения]. Этот раствор применяют для изучения аустенитных сталей. Травление проходит слабее, чем в растворе 16. При этом достигается равномерное выявление структуры. Картина травления контрастна, однако тонкие детали структуры из-за перетрава, как правило, выражены нечетко. Раствор перед использованием должен быть выдержан в течение 30 мин.

Травитель 18 [50 мл HCl; 3,5 мл HNO₃; 50 мл H₂O]. Этот реактив, по данным Вилелла [4], следует применять для хромистых и хромоникелевых сталей с содержанием менее 0,5% С. Действие травителя сравнимо с действием раствора 17.

Травитель 19 [35 мл HCl; 5 мл HNO₃; 3 мл HF; 50 мл H₂O]. Для аустенитных хромоникелевых сталей пригоден этот реактив, обозначаемый иногда как «травитель Крефельда». Он дает контрастную картину травления поверхности зерен.

Травитель 20 [50 мл HCl; 5 мл HNO₃; 0,15—2 мл ингибитора коррозии; 50 мл H₂O]. Этот травитель, широко используемый для нержавеющей сталей, впервые предложен Гоереном [12]. Добавка ингибитора содействует равномерному выявлению структуры. Применение реактива требует некоторого опыта: необходимо подбирать концентрацию ингибитора, иначе может проходить точечная коррозия. Травление производят при температуре около 50° С [13].

Травитель 21 [10—15 HCl; 3—5 HNO₃; 100 мл спирта]. Этот реактив может быть использован, по данным Ролласона [14],

для выявления границ зерен. Как правило, хорошие результаты можно получить на хромистых сталях с повышенным содержанием углерода. При сильном разбавлении раствора спиртом можно очень хорошо выявлять границы зерен, но при более длительном травлении.

Травитель 22 [смесь HCl и HNO_3 с добавкой глицерина]. Царская водка с глицерином впервые рекомендована Гюйлетом и Портевином [15].

В литературе приводятся различные соотношения глицерин—соляная кислота—азотная кислота: 3 : 2 : 1; 2 : 2 : 1; 4 : 4 : 3; 2 : 3 : 1.

При повышении содержания соляной кислоты травление ускоряется; однако при ее меньшем содержании удастся лучше выявлять структуру. Добавка одной части пероксида водорода (3%-ный раствор) замедляет выявление.

Предпосылкой для получения хороших результатов является чистая, свободная от поврежденного слоя поверхность шлифа. Реактив пригоден не только для обычных хромистых и хромоникелевых сталей (рис. 48), но дает хорошие результаты и в тех случаях, когда эти стали содержат алюминий, вольфрам, ванадий или молибден.

Можно рекомендовать приливать раствор соляной кислоты к глицерину и затем добавлять азотную кислоту. Безупречно травит только свежий раствор; как только появляется бурый цвет, реактив необходимо обновлять.

Травитель 23 [30 мл HCl ; 15 мл HNO_3 ; 10 г AlCl_3 ; 100 мл H_2O]. Этот травитель успешно применяют для выявления структуры аустенитных сталей. Добавка хлорида алюминия гарантирует равномерное травление [16].

Травитель 24 [25 мл HCl ; 75 мл H_2O]. Этим реактивом возможно быстрое, но не очень высокого качества, выявление структуры. При длительности травления 3—10 с в кипящем растворе достигается, как правило, выявление структуры труднотравящихся сталей.

Травитель 25 [25 мл HCl ; 8—44 г FeCl_3 ; 75 мл H_2O]. Этим реактивом путем промывочного травления, по данным Куррана [17], можно выявлять структуру нержавеющей сталей. Длительность травления составляет ~30 с.

По данным Ролласона [14], путем травления погружением длительностью 60 с по картине травления можно сделать заклю-

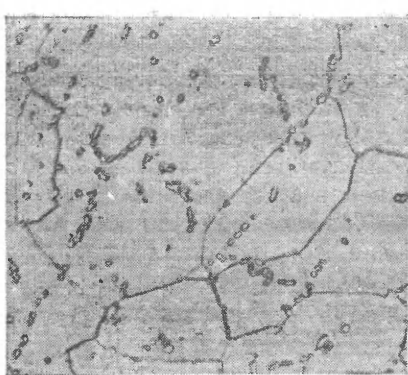


Рис. 48. Хромистая сталь (16—17% Cr) после травления реактивом 22, 150 с, $\times 500$

чение о склонности к интеркристаллитной коррозии, так как преимущественно растравливается зона, непосредственно окружающая карбиды.

Травитель 26 [50 мл HCl; 10 г CuSO₄; 50 мл H₂O]. Этим раствором, предложенным Курраном [17], достигаются такие же результаты, как и травителем 25. Реактив пригоден для сталей и сплавов с содержанием углерода <0,5% [4].

Травитель 27 [50 мл HCl; 3,5 г Hg(NO₃)₂; 50 мл H₂O]. Действие этого раствора похоже на действие травителя 25. При приготовлении раствор подогревают, травление проводят холодным реактивом.

Травитель 28 [50 мл HCl; 50 мл спирта]. Этот травитель применяли Каллинг и Пагелс [18] для высоколегированных хромистых сталей. Он пригоден для распознавания аустенита, феррита и мартенсита. Длительность травления составляет для отожженных образцов 3—4 мин, а для закаленных 20—30 мин.

Он используется также для выявления границ зерен в аустенитных хромоникелевых сталях. Продолжительность травления составляет в зависимости от состава и обработки 15—120 мин.

Травитель 29 [1 мл HCl; 20 г FeCl₃; 50 мл спирта; 50 мл H₂O]. Хултгрейн и Лиллиеквист [19] рекомендовали этот реактив для выявления структуры ферритных хромистых сталей. Структура проявляется при полирующем травлении.

Травитель 30 [50 мл HCl; 2 г CuSO₄; 50 мл спирта; 50 мл H₂O]. Этот раствор предложил Марбле [20] для исследования нержавеющих сталей. Возможно четкое разделение различных структурных составляющих легированных сталей, при этом необходимо учитывать состав и обработку стали. Применение этого травителя предпочтительно для сталей с содержанием более 5% Cr.

Выявление структуры происходит, вероятно, тогда, когда феррит растравливается и покрывается медным налетом, а карбиды при этом остаются без изменений. Аустенит также остается светлым после травления, в то время как мартенсит темнеет, подобно ферриту. Различить феррит и аустенит трудно только в том случае, когда он частично превращается в мартенсит, так как при этом он окрашивается как феррит. В этом случае, изменяя концентрацию меди, можно увеличить различие в окраске обеих составляющих (феррита и аустенита).

Травитель 31 [21 мл HCl; 5—50 г CrO₃]. Хорошие результаты получены при обработке этим реактивом плохо травящихся сталей. В первую очередь происходит растравливание границ зерен и областей в непосредственной близости от карбидов и включений.

Травитель 32 [30 мл H₂SO₄; 2—3 г CrO₃; 70 мл H₂O]. Смесь серная кислота — хромовая кислота рекомендуется Робинсом [21], а также Портевином и Ваштином [22] для хромистых сталей и сплавов железо—хром и железо—никель. Применяют кипящий раствор. К недостаткам следует отнести возможность наступления пассивации.

Травитель 33а [25 мл HCl; 2 г FeCl₃; 15 г CuCl₂; 50 мл спирта; 25 мл H₂O]. *Травитель 33б* [1 г FeCl₃; 25 мл спирта; 75 мл H₂O]. Эти растворы позволяют проводить двойное травление, особенно аустенитных хромоникелевых сталей. Тщательно подготовленные образцы подвергают травлению в растворе 33а до выявления границ зерен и сразу после полной промывки и сушки подвергают обработке в растворе 33б для вытравливания поверхности зерен. Можно получать очень контрастную картину травления, учитывая предварительную обработку стали [16].

Травитель 34 [6 мл HNO₃; 14 мл HF; 60 мл H₂O]. Божар [23] предложил этот раствор для проведения различных исследований сталей с содержанием менее 0,05% С. Травление проводят при 60° С.

Травитель 35а [16 г FeCl₃; 50 мл H₂O]. *Травитель 35б* [9 г (NH₄)₂S₂O₈; 50 мл H₂O]. Оба раствора, по данным Валлнера [164], смешивают и добавляют 60 мл концентрированной соляной кислоты. Структурные составляющие, аустенит, феррит и σ-фаза могут быть выявлены отдельно, возможно совмещение с методом, использующим тиосульфат натрия.

Басси [129] предложил три электролита для электролитической полировки и травления аустенитных хромоникелевых (электролит А) и марганцовистых сталей (электролиты В и С):

Электролит А, мл: 60 молочной кислоты; 25 H₃PO₄; 25 однохлористой уксусной кислоты (100 г на 100 мл H₂O); 30 цитрата аммония (50 г на 100 мл H₂O), 20 уксусной кислоты; 40HCl; 40 H₂SO₄.

Электролит В, мл: 60 молочной кислоты; 20 H₃PO₄; 30 ацетата натрия (50 г на 100 мл H₂O); 15HCl; 20H₂SO₄.

Электролит С, мл: 40 молочной кислоты; 40 уксусной кислоты; 15 H₃PO₄; 10 ацетата натрия (50 г на 10 мл H₂O); 10 HCl; 10 H₂SO₄.

Катодом служит пластина из нержавеющей стали, анодом — образец, к которому с помощью подвижных зажимов подводится напряжение. Обработка ведется в следующем режиме:

Электролит	А	В	С
Напряжение, В:			
полировка	5—6	10	15
травление	1	1	1
Время, мин:			
полировка	5 *	5 *	5
травление	1	0,5—1	0,5

* После шлифовки на бумаге 6/0; после подполировки алмазной пастой — 2 мин.

В электролите А травление может быть проведено непосредственно по окончании полировки, в электролите В при полировке на образцах образуется коричневый налет, поэтому образцы вы-

нимают, сушат и после этого травят. Электролит С имеет меньшую склонность к образованию коричневого налета.

Решенблек и Бусс [135] изучали с помощью потенциометрических измерений процесс поляризации хромоникелевой стали 18/8 в растворах азотной, щавелевой, фосфорной кислот и едкого натра. Полученные поляризационные кривые позволили сделать выводы о селективном, потенциостатическом и дифференциальном травлении структурных составляющих в этой стали. На кривых наблюдаются три характерных максимума. В активной области травятся все структурные составляющие. В первой зоне пассивации растравливается только σ -фаза. В области между двумя зонами пассивации травление идет по границам зерен. В области, в которой начинается выделение кислорода, происходит, как в активных областях, общее растравливание. σ -Фаза растравливается во всех областях потенциалов. Условия травления объясняют исходя из снимков микроструктуры.

При выяснении области температур, которые соответствуют начинающемуся растравливанию аустенитных хромоникелевых сталей, не стабилизированных или стабилизированных титаном или ниобием, таких как X5CrNi18.9, X10CrNi18.9 и X10CrNiTi18.9, Шюллер исследовал отожженные нетравленные и травленные образцы с помощью электролитического травления в ацетате свинца, а также травителя (смесь HCl, HNO₃, CuCl₂ и глицерина) или в реактиве состава, мл: 10 HNO₃; 100 HCl; 100 H₂O; 0,3 ингибитора травления Фогеля.

Кремнистые стали

Кремнистые стали слегка травятся водой, этот процесс усиливается при увеличении содержания кремния примерно до 6%, при дальнейшем повышении его содержания степень травления уменьшается. Это явление учитывают при приготовлении шлифов из кремнистых сталей.

Наиболее пригодные реактивы для выявления макро- и микроструктуры кислотостойких железокремнистых сплавов с 13—19% Si приведены Тиско [24].

Травитель 36 [50 мл HCl; 2,5 мл HNO₃; 50 мл глицерина]. Этот травитель, предложенный Корсоном [25], пригоден для общего выявления структуры (рис. 49). При этом структура стали с содержанием 4% Si чаще всего имеет строчечный характер, это явление можно несколько уменьшить путем нагрева образцов до 950° С и последующего охлаждения на воздухе.

Травитель 37 [10 мл HNO₃; 90 мл этилового спирта]. Структуру трансформаторных листов часто выявляют этим реактивом. Но так как он придает ферриту значительную шероховатость, то лучше использовать только 2%-ный раствор или травитель 36.

Травитель 38 [20 мл HCl; 80 мл H₂O]. Виммер и Вертебах [26] считают этот реактив пригодным для травления кремнистых

сталей (трансформаторных и динамных листов). Травление проводят при температуре $\sim 80^\circ \text{C}$.

Травитель 39 [50 мл HNO_3 ; 50 мл HF]. Указанной смесью Фрагмен [27] выявлял структуру сталей, обогащенных кремнием. Для сталей с низким содержанием кремния раствор разбавляется равным или двойным количеством воды. Длительность травления составляет ~ 30 с.

Травитель 40a [25 мл HF ; 50 мл этилового спирта; 25 мл H_2O]. *Травитель 40b* [50 мл HNO_3 ; 50 мл H_2SO_4]. Оба реактива пригодны, по данным Барадук-Мюллера [28], для выявления структуры сплавов железо—кремний. Если в растворе *40a* (длительность травления от 2 мин до 6 ч) не происходит растравливания через 5 мин, то по капле добавляют воду до тех пор, пока не станет видимым эффект травления. Чтобы отличить карбид хрома от силицида хрома, требуется травление в течение 6 ч.

Для окрашивания цементита, который этим отличается от карбида хрома или сложного карбида железо—хром, пригоден раствор *40b*. На каждые 50 мл добавляют 100 мл 47%-ного раствора FeCl_3 , затем раствор нагревают до появления коричневого цвета. Добавка 50 мл воды снижает эффект травления. На поверхности шлифа во время травления образуется осадок SiO_2 , который может быть удален горячим 10%-ным раствором фторида аммония.

Травитель 41 [25 мл HNO_3 ; 50 мл HF ; 50 мл глицерина]. Этим раствором Фогель и Шлютер [29] выявляли структуру образцов при исследовании системы Fe—Si—Ti с содержанием 5—27% Si ; 1,04—12,06% Ti .

Травитель 42 [25 мл HNO_3 ; 50 мл HF ; 50—100 мл глицерина]. Этим реактивом выявляют структуру богатых кремнием сталей. Количество глицерина обуславливается материалом, подвергаемым травлению. При исследовании листов, содержащих, %: C 0,08; Si 4; Mn 0,10; P 0,03 и S 0,03, Антониоли и Ферри [31] выявили фигуры травления и их ориентацию при травлении смесью соляной и плавиковой кислот.

Травитель 43 [30 мл HCl ; 5 г FeCl_3 ; по 30 мл этилового и амилового спирта; 5 мл H_2O]. Этот травитель рекомендуют Криц и Поборил [30] для сплавов железо—углерод—кремний с 10% Si и 0,22—1,35% C .

Травитель 44a [2 г пикриновой кислоты; 25 г NaOH ; 75 мл H_2O]. *Травитель 44b* [12 г пикриновой кислоты; 63 г NaOH ;

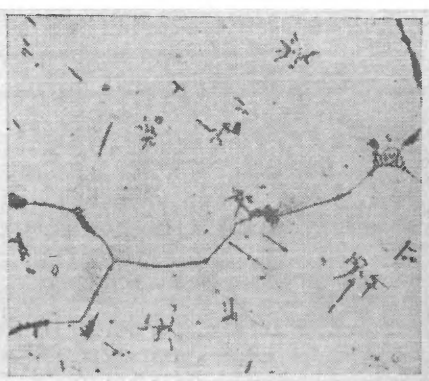


Рис. 49. Кремнистое стальное литье (0,09% C ; 16,2% Si ; 0,74% Mn ; 0,027% P ; 0,006% S) после травления реактивом 36, 90 с, $\times 300$

75 мл H_2O]. Кербер [32] определял примерное содержание кремния путем травления щелочным раствором пикрата натрия в зависимости от длительности, температуры травления и концентрации реактива. Вследствие образования поверхностного слоя оксида кремния различной толщины наблюдаются ясно выраженные цвета побежалости. Ниже приведены цвета и толщины поверхностного слоя, образующиеся при травлении в течение 40 мин при температуре 95°C железокремнистых листов:

Содержание Si, %	Цвет слоя	Толщина слоя, мкм
0,72	Не окрашен	100
1,42	Желто-зеленый—желтый	430
2,26	Красный—пурпурный	510
3,36	Фиолетовый	560
4,15	»	560
4,70	»	560

Лист с содержанием 1,42% Si в зависимости от длительности травления покрывается следующими слоями:

Время травления, мин	Цвет слоя	Толщина слоя, мкм
5	Светло-желтый	180
10	Пурпурный	260
20	Голубой—небесно-голубой	350
30	Светло-желто-зеленый	410
40	Желтозеленый—желтый	430

При более высокой концентрации травителя 446 точка кипения раствора поднимается до 150°C ; вследствие этого цвета побежалости формируются с большей скоростью. Последовательность образования и толщина поверхностных слоев прежняя.

С помощью этого метода травления можно приблизительно оценить содержание кремния, считая, что сплав не содержит алюминия или олова, которые, как и кремний, растворяются в щелочах.

Швед [165] выяснил, что щелочным раствором пикрата натрия можно выявить субструктуру и что для трансформаторной стали, легированной кремнием, имеется закономерная связь между картиной травления и электромагнитными свойствами. Но, вероятно, правильнее говорить о штриховом травлении, а не о субструктуре, которая не могла быть видимой.

Травитель 45 [смесь H_2CrO_4 и H_2SO_4]. Для изучения высоколегированных железокремнистых сплавов Фитцер [33] разработал новый ускоренный метод. Шлифы подвергают анодному окислению в электролите хромовая + серная кислота и затем окрашивают в водном растворе метиленового голубого. Твердый раствор Fe—Si (α -фаза) с содержанием 8% Si становится ярко-голубым. Это утверждение специфично, так как образующийся при анод-

ной обработке слой кремнистой кислоты в сталях с 6—25% Cr, хромоникелевых сталях 18/8, в сталях с содержанием, %: Cr 13, Si 2, V 2—8, Mo 1—5, B 2,3, Al 2 не окрашивается метиленовым голубым ни в одном случае.

Травитель 46a [2 г пикриновой кислоты; 25 г NaOH; 75 мл H_2O]. *Травитель 46б* [2 г пикриновой кислоты; 25 г KOH; 75 мл H_2O]. *Травитель 46в* [10 мл HNO_3 ; 10 мл HF; 60 мл H_2O]. При рассмотрении макротравления уже была рассмотрена пригодность некоторых реактивов для микротравления. Кипящие растворы *46a* и *46б* придают окраску образцам соответственно в течение 3 и 10 мин. Реактив *46в* окрашивает коррозионностойкий кремнистый сплав в литом состоянии с содержанием, %: C 0,59; Si 14,5; Mn 0,24; P 0,065. При этом удается выявить ликвацию кремния. Реактивы для микротравления позволяют выявлять ликвацию внутри твердого раствора и строение эвтектики. Особенно отчетливо, по данным Кербера, микроструктура ликвации выявляется травителями *46a* и *46б*. Окраска указывает на увеличивающуюся от внутренних слоев к поверхности химическую стойкость твердого раствора. Путем циклического травления погружением в реактивы *46a* и *46в*, по данным Хурста и Релея [35], можно внутри металлической матрицы выявить границы вторичных зерен, которые ранее Васмуч [36] обнаружил только при электролитическом травлении.

Травитель 47 [10 мл H_2SO_4 ; 10 г CrO_3 ; 90 мл H_2O]. Структура кремнистых сталей, особенно силицированных поверхностных слоев, по неопубликованным данным Клемма, хорошо выявляется этим реактивом.

Травитель 48 [растворы $Na_2S_2O_3$ (I), (II), (III)]. Растворы (I), (II) и также (III) пригодны для выявления структуры трансформаторных и динамных листов. Длительность травления в растворе (II) составляет 10—15 с, причем травятся поверхности зерен. При использовании раствора (I) наблюдают штриховое травление, а в растворе (II) и (III) — окрашивание зерен.

Травитель 49a [10 мл HNO_3 ; 2 г $(NH_4)_2S_2O_8$; 90 мл этилового спирта]. *Травитель 49б* [3 мл HNO_3 ; 97 мл этилового спирта]. При изучении влияния добавок 0,04—2,05% Si при содержании в образцах 0,004—0,007% C Бланкенштейн [166] применял травитель *49a* для макроскопических и травитель *49б* для микроскопических исследований.

Азотсодержащие стали и азотированные слои

Азот образует с железом нитрид железа и проявляется как сегрегат в доэвтектоидной форме в виде игл (длиной 15—20 мкм) с видманштеттовым расположением; выделяется преимущественно на границах зерен и линиях скольжения.

Заэвтектоидный нитрид железа проявляется как третичный цементит в форме широких пластин по границам зерен феррита.

При соответствующей термической обработке нитрид железа склонен, как и цементит, к коагуляции.

Эвтектоид, содержащий нитрид железа (браунит), имеет, как все типичные эвтектоидные структуры, пластинчатое строение, однако более тонкое, чем перлит.

Собственные отражения полированного феррита слегка прерываются из-за сегрегаций нитрида железа, так что он едва выступает на снимке нетравленного шлифа.

При исследовании азотированных сталей отмечают формирование различных зон азотированного поверхностного слоя и значительную толщину слоя нитридов. Имеются три различных слоя нитридов железа, особенно при азотировании чистого железа: а) внешний слой — ϵ -фаза (Fe_2N) — довольно пористый и хрупкий, часто отпадает при шлифовке; б) азотистый аустенит — γ' -фаза (Fe_4N) — трудно повреждаемый слой; в) эвтектоид из α -железа и γ' -фазы (браунит), легко протравливается.

Ниже приведены травители, пригодные также для выявления азотированных поверхностных слоев.

Травитель 50a [20 мл HCl ; 1 г HgCl_2 ; 80 мл спирта]. *Травитель 50b* [20 мл HCl ; 5 г MgCl_2 ; 0,5 г CuCl_2 ; 50 мл спирта]. Хенгстенберг и Борнефелд [37] приводят двойные реактивы, которые также позволяют различать азотированные поверхностные слои, соответствующие различным значениям твердости на кривой твердость—глубина слоя.

Травитель 51 [2 мл HCl ; 10 г MgCl_2 ; 2,5 г CuCl_2 ; 1,3 г CuSO_4 ; 100 мл H_2O]. Этот реактив предложил Вилелла [38] для исследования азотированных сталей. Состав соблюдают очень точно. Избыток сульфата меди уменьшает контрастность окраски, слишком большая добавка хлористой меди (II) и хлорида магния снижает чувствительность травителя. Способ позволяет выявлять общую протяженность, структуру и различные зоны азотированных слоев хромванадиевых и азотируемых сталей.

Травитель 52 [50 мл HCl ; 10 г CuSO_4 ; 50 мл H_2O]. Реактив Куррана, по данным Марбле [39], пригоден для травления нержавеющей стали и для определения глубины поверхностных зон, упрочненных азотом, независимо от температуры азотирования.

Травитель 53 [65 мл HCl ; 8 г CuCl_2 ; 40 мл спирта; 50 мл H_2O]. Этот травитель, по данным Фри, оказывает почти такой же эффект, как и реактив 52: нитрид железа и браунит окрашиваются, азотированные поверхностные слои кажутся темными. Длительность травления составляет 30—60 с.

Травитель 54 [5 мл HCl ; 4 г MgCl_2 ; 1 г CuCl_2 ; 100 мл спирта]. Этот реактив, по данным Комштока [40], также окрашивает азотированный поверхностный слой.

Травитель 55 [3 мл HCl ; 5 г MgCl_2 ; 1 г CuCl_2 ; 125 мл спирта]. Травитель, предложенный Рюдером и Брофи [41], также позволяет отличать перлит от браунита, который окрашивается, когда

перлит еще только слабо растравлен. При приготовлении реактива хлориды меди и магния сначала растворяют в теплой воде.

Травитель 56a [60 мл HCl ; 40 мл HNO_3]. *Травитель 56b* [3 мл HCl ; 10 мл HNO_3 или 2—3 мл HF ; 0,5 г FeCl_3 ; 100 мл H_2O]. *Травитель 56в* [3 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 10 г KOH ; 100 мл H_2O]. Портевин и Сефериан [42], изучая азотированные ферритные хромистые стали, заметили, что структурная составляющая, обозначенная как «азотистый аустенит», может быть окрашена при быстром и глубоком травлении раствором 56a, а при более длительном травлении раствором 56b. Добавка к азотной кислоте 2—3% плавиковой кислоты ускоряет травление раствором 56b. Раствор 56в (реактив Хонда и Мураками) окрашивает мартенситную, трооститную (тонкопластинчатый перлит) или перлитную структуры, которые возникают при распаде во время термообработки.

Травитель 57 [2 г пикриновой кислоты; 25 г NaOH ; 75 мл H_2O]. Под действием реактива 57, по данным Ханеманна и Шрадера [43], нитрид железа, как и цементит, темнеет, при этом их можно различить при различной длительности травления. Например, цементит темнеет после 4-мин травления при 50°C , а нитрид железа темнеет только после травления в течение 80 мин (см. рис. 13). Комшток [40] отличал свободный нитрид железа от цементита при травлении в горячем свежеприготовленном 1—4%-ном растворе феррицианида калия. При этом цементит темнеет, перлит окрашивается в бурый цвет, а нитрид железа не изменяется. Помп [44] для подобной же цели предложил следующий щелочной раствор: 100 мл H_2O ; 10 г KOH ; 3 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Длительность травления в горячем растворе составляет 15—30 с.

По данным работы [45], этот реактив не является щелочным.

Травитель 58 [0,5 мл HNO_3 ; 4 г пикриновой кислоты; 100 мл H_2O]. Этот раствор используют для определения глубины поверхностных зон и выявления структуры при азотировании. Рекомендуется перед травлением образцы нагревать до 800°C .

Травитель 59 [3 мл HNO_3 ; 97 мл спирта]. В азотированных сталях, содержащих менее 4% Cr , этот реактив растравливает, по данным Ионаса [46], как азотированный слой, так и сердцевину образца. Однако поверхность сердцевины при травлении пассивируется. При исследовании аустенитных сталей реактив позволяет быстро определять глубину азотированного слоя.

Для определения протяженности азотированных слоев не пригодны все травители, которые разъедают зерно и перетравливают азотированный слой. Согласно исследованиям Эдлунда [47], для этой цели спиртовой раствор азотной кислоты пригоден лишь тогда, когда азотирование проводится не в интервале температур между 600 — 700°C . В то время, как раствор 52 позволяет выявлять протяженность азотированного слоя независимо от температуры азотирования.

Травитель 60 [5 мл пикриновой кислоты; 95 мл спирта]. Этот раствор, предложенный Кирнером [48], окрашивает в коричне-

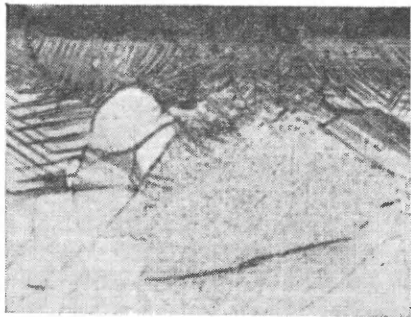


Рис. 50. Азотированный слой после травления реактивом 61, 30 с, $\times 700$

вато-желтый цвет нитриды железа, образующиеся при азотировании стали. Из-за окраски этой структурной составляющей дано наименование «флавит».

Травитель 61 [0,1 мл HCl ; 100 мл спирта; добавка FeCl_3 и I до лимонного цвета]. Этот специальный реактив на нитриды железа, по данным Клемма [49], окрашивает упрочненную азотом поверхностную зону (рис. 50) (Fe_4N -фазу в красно-коричневый цвет), в то время

как зеренная структура азотированной стали проявляется только после 25-кратного увеличения длительности травления.

Травитель 62 [термическое травление]. Нитрид железа, по данным Штрауса [50], выявляют при $250\text{--}300^\circ\text{C}$ путем термического травления. Структурные составляющие, содержащие азот, окрашиваются быстрее. Феррит приобретает бледно-голубую окраску, перлит — темно-голубую, нитриды и зоны, обогащенные азотом, окрашиваются в красный цвет. В связи с этим Коэрэнс указывает на две картины окрашивания: электролитического железа, азотированного в течение 12 ч при 250°C и нагретого до 250°C , и литой стали, азотированной в течение 8 ч при 850°C и нагретой до 280°C . В то время как в стали феррит выглядит красным, цементит (перлит) — фиолетовым, нитрид — голубым, в электролитическом железе феррит окрашивается в светло-желтый цвет, а нитрид — в интенсивный красно-коричневый. Чтобы всегда получать одинаковую картину окрашивания азотированного слоя для одного и того же материала, необходимо выдерживать постоянными температуру и длительность нагрева.

Травитель 63 [15 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 85 мл спирта]. Бург и Вайс [51] использовали этот реактив для выявления линий течения в азотированных сталях. Образцы травили в растворе при 75°C в течение 10 мин.

Травитель 64 [раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (I) и (II)]. Нитрид железа покрывается в растворе (I), как и в растворе (II), позднее, чем феррит. Травление раствором (II) проводят в течение 45 с, чтобы контрастней выделить азотированную поверхностную зону. Структура сердцевины при этом покрывается сульфидом сильнее. Мельчайшие сегрегаты нитридов, например в томасовской стали, покрываются сульфидами и поэтому невидимы. Раствором (I) выявляют или общую структуру азотированной стали, или структуру сердцевины в упрочненной азотом стали. До настоящего времени нет специального реактива, который был бы пригоден для выявления нитридов, без растравливания других фаз.

Выбор реактивов в большинстве случаев определяется термической обработкой сталей. В общем случае пригодными оказываются травители для нелегированных сталей, а также реактив Вилеллы для хромистых сталей.

Травитель 65 [раствор HNO_3 в этиловом спирте]. Обычно применяется 2—5%-ный раствор HNO_3 (рис. 51). Для исследования закаленных быстрорежущих сталей Гилл и Бовман [52] предлагают 6—8%-ный раствор HNO_3 в этиловом спирте. Для травления границ зерен в закаленном состоянии, согласно исследованиям Амберга [53], можно применять 5%-ный раствор (травление в течение 10 мин).

Травитель 66 [раствор HNO_3 в метиловом спирте]. Рекомендуется применять 1—3%-ный раствор. Реактивы 65 и 66 действуют примерно одинаково.

Травитель 67 [насыщенный раствор пикриновой кислоты в этиловом спирте (100 мл)]. Гилл и Бовман [52] использовали 4%-ный травитель для отожженной быстрорежущей стали.

Травитель 68 [20 мл HNO_3 ; 1 г CuCl_2 ; 65 мл этилового спирта; 15 мл H_2O]. Своеобразие структуры быстрорежущей стали, закаленной с высоких температур, заключается в том, что в одних случаях выявляются границы зерен аустенита, в других — мартенситная структура. Это может быть не связано с действием различных реактивов или с влиянием нагрева, а обусловлено образованием поверхностного мартенсита. Как установил Амберг [53], там, где спиртовым раствором азотной кислоты выявляется аустенитная структура, часто — в зависимости от содержания пикриновой кислоты — при более длительном (на 30—60 с) травлении реактивом 67 выявляется мартенситная структура. Не приписывая действию травителя Амберга особой эффективности по сравнению с азотной кислотой, Эдлунд [47] объясняет полученные Амбергом результаты тем, что шлиф после полировки подвергали более длительному травлению. При этом, по его мнению, должно было бы образоваться некоторое количество поверхностного мартенсита, который можно было бы выявить с помощью азотной кислоты также четко, как и травителем Амберга.

Травитель 69 [термическое травление]. Вследствие легирования матрицы структура



Рис. 51. Быстрорежущая сталь (18% W): 1320° С масло; после травления реактивом 65 (2% HNO_3), 75 с, $\times 700$

быстрорежущей стали, как установил Хултгрэн [54], хорошо выявляется при термическом травлении. Карбиды остаются неокрашенными.

Травитель 70 [раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (II)]. Как у всех ледебуритных сталей, структура быстрорежущей стали после различных термообработок выявляется тиосульфатом натрия (II) за 30 с. Мартенситная структура основы выявляется так же отчетливо, как и растворами 65 и 66.

Твердые сплавы

Твердые сплавы получают методом порошковой металлургии. В их состав входят тугоплавкие карбиды (карбиды вольфрама, титана, тантала, молибдена) и металлические порошки кобальта или никеля.

Наиболее известным твердым сплавом является сплав марки «Wigia».

Предшественниками спеченных твердых сплавов являются введенные американскими исследователями стеллиты (кобальтовые сплавы, содержащие, %: Co 40—50; Cr 25—30; W 12—20; C 1,5—3; остальное железо). Стеллиты и их разновидности различного происхождения, например акрит, кардит, келсит, гиганит и перкит, имеют, как и твердые сплавы для режущего инструмента, высокую твердость и хорошие режущие свойства.

Чапорова в работе [55] наряду с методами рационального приготовления шлифов из различных твердых сплавов приводит также состав, действие и применение соответствующих реактивов.

Травитель 71a [25 мл HNO_3 ; 75 мл HF]. *Травитель 71b* [4%-ный раствор H_2O_2]. Смеси из плавиковой и азотной кислот являются самыми распространенными травителями. Этим реактивом, по данным Хайта [56], проводят в течение 1 мин предварительное травление, непосредственно после этого следует обработка в течение 5 мин в кипящем растворе 71b.

В работе [148] применяли 3%-ный раствор пероксида водорода. Травление проводят в течение 0,5—4 мин в кипящем растворе.

Травитель 72 [30 мл HNO_3 ; 35 мл HF; 30 мл H_2O]. Этот реактив предложил Шрадер [57]. Особых преимуществ по сравнению с раствором 71 не установлено.

Травитель 73 [75 мл HNO_3 ; 25 мл HF]. Эта смесь, как указывает Сикес [58], травит карбид вольфрама W_2C быстрее, чем вольфрам и карбид вольфрама WC. Однако реактив даже после тщательнейшей промывки полностью не удаляется из пор на шлифе, поэтому имеется опасность повредить линзу объектива при микроскопическом исследовании из-за разъедания парами HF. По данным Грега и Кюттнера [59], смесь HF— HNO_3 растворяет W_2C на холоду, WC — при нагреве.

При травлении в этих растворах шлиф укрепляют в зажиме из железа, никеля или нержавеющей стали.

Травитель 74a [75 мл HCl; 25 мл HNO₃]. *Травитель 74b* [концентрированная HCl]. Кроме смесей с плавиковой кислотой, для травления твердых сплавов пригодны растворы царской водки и концентрированной соляной кислоты (рис. 52).

Травитель 75 {10 г K₃[Fe(CN)₆]; 10 г NaOH; 100 мл H₂O}. По данным работы [59], щелочной раствор феррицианида калия растравливает только карбид вольфрама WC, в то время, как по данным Сикеса [58], он кажется серым по сравнению с окрашенным в желтый или голубой цвет карбидом вольфрама W₂C. Вольфрам травится быстрее с выявлением границ зерен, если наряду с ним в состав входит карбид вольфрама W₂C. Виман и Келли [60] применяли раствор 75 для богатых вольфрамуглеродистых сплавов с 3—25% Co.

Травитель 76a {10 г K₃[Fe(CN)₆]; 90 мл H₂O}. *Травитель 76b* [0,3 г NaOH; 99,7 мл H₂O]. По данным Ханке [61], смесь растворов 76a и 76b в соотношении 1 : 1 позволяет получать хорошие результаты. Продолжительность травления при комнатной температуре составляет ~20 мин; образующаяся при этом тонкая пленка легко удаляется путем кратковременной промежуточной полировки глиноземом на полировальном круге. Перетравленные образцы, на которых проявляются почти бесструктурные участки, требуют дополнительной полировки.

Травитель 77 [10 г NaOH; 100 мл H₂O; добавка KMnO₄ до насыщения]. Щелочной раствор перманганата калия наиболее пригоден для травления карбидов в твердых сплавах. Травлению может предшествовать предварительная обработка растворами 74a или 74b.

Травитель 78 [20 мл HCl; 30 г FeCl₃; 80 мл H₂O]. Этот раствор применяли Виман и Келли [60] для изучения сплавов карбид вольфрама—кобальт, например стеллитов, а также кобальта и богатых кобальтовых сплавов с содержанием до 70% Co. Травление проводят при 80° С в течение 10—30 с. Обогащенные вольфрамуглеродные сплавы после обработки раствором 78 подвергают электролитическому травлению в растворе едкого натра.

Травитель 79 [50 мл HNO₃; 50 мл спирта]. Этот раствор, так же как и реактив 78, применяют для сплавов, богатых кобальтом [60].

Травитель 80 [15 г NaOH; 85 мл H₂O]. Джаффрис [62] рекомендует проводить электролитическое травление этим раствором для выявления структуры вольфрама, стеллитов и высокохромом-



Рис. 52. Стеллит (2,20% C; 1,75% Mn; 29,5% Cr; 18,0% W; 44,0% Co) после травления реактивом 74a, 45 с, X1500

стых сплавов. При плотности тока 20 мА/см^2 время травления составляет 5 мин.

При электролитическом травлении стеллитов и быстрорежущих сталей 10%-ным раствором Ортель и Пакилла [63] наблюдали, как одна структурная составляющая темнела, другая казалась окрашенной, а третья не травилась. Этой третьей составляющей является карбид железа; окрашенные структурные составляющие, вероятно, — вольфрамид железа и сложный карбид железобольфрама.

Наряду с травителями 71 и 75 для обогащенных карбидом титана металлов рекомендуется при электролитическом травлении применять 10%-ный раствор NaOH.

В качестве наиболее простого способа Шоттки [64] приводит электролитическое травление в 5%-ном растворе KOH или Na_2CO_3 . Катодом служит медная пластинка с поверхностью $\sim 1 \text{ см}^2$. При напряжении 4—5 В время травления составляет $< 1 \text{ с}$.

Травитель 81 [термическое травление]. Путем термического травления, по данным Ханке [61], можно микроскопически выявлять кобальтовую фазу. Заготовки, не содержащие титан, нагревают в муфельной печи в течение 10 мин при 400°C . Для визуального выявления общей структуры нагретый образец следует электролитически травить примерно 4 с в 5%-ном растворе KOH.

Заготовки, содержащие титан, нагревают 15—20 мин в муфельной печи при 400°C и после охлаждения подвергают электролитическому травлению в 5%-ном растворе NaOH или KOH. При этом различные фазы приобретают следующую окраску:

α_1 (WC, голубая)	Белый
α_2 (WC, зубчатая, резко очерченная)	Белый
β (CO, игольчатая, резко очерченная)	Светло-голубой
γ (W, Ti) C	Светло-коричневый
δ (Ti, вкрапления)	Темно-коричневый
δ ($\text{Co}_m\text{W}_n\text{C}$, возможно $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$)	Перламутровый, блестящий

Данные о других методах термического травления привели И. и В. Лох [65]. Полированные образцы после предварительного электролитического травления в 5%-ном растворе карбоната натрия, промывки и сушки, нагревали в муфельной печи при 480°C в течение 5 мин до появления различного окрашивания разных структурных составляющих. Для исследования структуры авторы использовали сплавы, содержащие, %: WC 90—96; Ta_4C_5 0—28; TiC 0—16 и Co 6,5—25.

Травитель 82 [расплав KNO_3]. Расплав нитрата калия для травления карбида бора предложили Давиль и Флюсхох [66], так как кислоты и щелочи не травят B_4C . Шлиф погружают на несколько минут в расплав нитрата калия, нагретого до 380°C , причем в зависимости от длительности травления проходит травле-

ние границ или поверхности зерен. Прилипшую соль после охлаждения растворяют в воде и затем образец кипятят в сильно разбавленной соляной кислоте.

Травитель 83 [раствор H_3PO_4 ; добавка HNO_3]. Фосфорная кислота с незначительной добавкой азотной кислоты также применяется для травления твердых сплавов.

Травитель 84 [30%-ный раствор H_2O_2]. Этот раствор применяется для поверхностного травления, так как фазы, содержащие кобальт, темнеют сильнее всего.

Франссен [67] при исследовании структуры твердых сплавов для визуального выявления δ -фазы применял наряду с растворами 75, 80 и 81 также раствор 84. δ -Фаза в твердых сплавах обычно отсутствует, однако иногда ее содержание достигает 5%.

Травитель 85 [раствор $(NH_4)_2S$]. С помощью этого раствора достигают потемнения структуры кобальтовой основы (связующего металла).

Травителями 71, 75 и 85 структура твердого сплава выявляется комбинированно.

2. ВЫЯВЛЕНИЕ КАРБИДОВ

Наряду с общими травителями для выявления цементита имеются специальные реактивы для выявления карбидов в различных легированных сталях. Отличительные признаки карбидов проявляются прежде всего в разнообразии реакций с одними и теми же травителями. Так, например, щелочной раствор пикрата натрия (травитель цементита) окрашивает карбиды в шарикоподшипниковой стали с повышенным содержанием хрома, в то время как щелочной раствор перманганата калия выявляет цементит и вторичные карбиды при их дисперсном распределении. Большинство карбидов как правило, при одинаковой окраске распознают с помощью одного реактива, дифференцированно подбирая время травления.

Марганцевые стали

В сплавах $Fe-Mn-C$ имеется железо-марганцевый карбид $(Fe, Mn)_3C$. Существование других карбидов, например $(Fe, Mn)_7C_3$, Mn_4C и $Mn_{23}C_6$, подтверждено рентгенографически.

Травитель 86 [травители 39—48 (гл. VI)]. Цементит, легированный марганцем, и карбид марганца в высокомарганцовистых и углеродсодержащих сталях выявляют обычными реактивами на цементит (щелочной раствор пикрата натрия, перманганат калия и феррицианид калия). Однако они создают покрывающий слой на структуре матрицы (твердом растворе железо—марганец—углерод), формирование которого зависит от концентрации марганца (ликвации). Эти травители, по данным Пиллинга [69], используют для выявления дефектов.

Травитель 87 [12,5 мл HCl ; 85,5 мл метилового спирта]. Этот реактив растравливает только сетку карбидов.

Травитель 88 [раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$]. Метод с применением тиосульфата натрия, предложенный Клеммом, оказывается пригодным для выявления распределения карбидов в марганцевой стали [10]. Структура основы становится сравнительно темной из-за образования поверхностного сульфидного слоя, при этом нереагирующие (не покрытые слоем) карбиды во всех марганцовистых сталях выглядят очень контрастно.

Хромистые и хромоникелевые стали

При добавке углерода к железохромовым сплавам образуются стабильные карбиды. В соответствии с современными взглядами, встречаются три типа хромовых карбидов: кубический карбид на основе хрома $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$, тригональный карбид на основе хрома $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ и орторомбический карбид хрома Cr_3C_2 (при очень высоком содержании углерода). Вследствие сродства железа и хрома эти карбиды являются или карбидами хрома, в которых хром частично замещен железом, или карбидом железа, в котором атомы хрома располагаются на месте атомов железа. В карбиде железа может быть до 15% Fe, в кубическом карбиде хрома до 25% Cr, в тригональном — до 55% Cr. В орторомбическом карбиде хрома лишь незначительное количество железа занимает позиции хрома. Карбид железа с частью хрома вместо железа («хромистый цемент») встречается только в низколегированных хромистых сталях. В них преобладает собственно карбид железа, который определяет ход травления. В высоколегированных хромистых сталях на травление влияют плохо растворимые карбиды хрома.

Травитель 89 [водный раствор NaOH]. Карбид хрома за 30 мин не окрашивается при травлении ни в холодном, ни в кипящем разбавленном растворе щелочи, в то время как карбид железа после 5—10 мин травления в кипящем 5%-ном растворе NaOH или KOH темнеет [70]. Насыщенные холодные и кипящие растворы окрашивают всю поверхность шлифа.

Травитель 90 {10 г NaOH ; 10 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 100 мл H_2O }. Этот травитель применяют вместо щелочного раствора пикрата натрия, которым карбид хрома и карбид титана не травятся [71, 72]. Реактив наиболее пригоден для выявления карбидов в отожженных хромистых сталях. Длительность травления составляет 15—180 с, причем цементит остается еще неокрашенным. Давес [73] предложил удвоить количество феррицианида калия для выявления двойных карбидов хрома. Карбидная эвтектика в сталях с высоким содержанием хрома и углерода травится при комнатной температуре.

Травимость хромистых сталей щелочным раствором феррицианида калия, согласно исследованиям Мураками и Сомейя [74], усиливается с увеличением длительности хранения реактива.

Травитель 91 [1 г NaOH ; 4 г KMnO_4 ; 100 мл H_2O]. Этот реактив, разработанный Гроесбеком [70], окрашивает, по данным Ваха [75], без растравливания структурные составляющие в угле-

родсодержащих железохромникелевых сплавах при длительности травления 2—4 мин (рис. 53). Раствор применим, так же как и реактив 90, для выявления карбидов в аустенитных сталях и δ -железа в аустенитоферритных сплавах. Более сильный травитель (10%-ный раствор КОН, холоднонасыщенный KMnO_4) применяют для выявления карбидов при длительности травления до 5 мин при комнатной температуре или 30 с при 60° С.

Травитель 92 [10 г CuSO_4 ; 50 мл H_2O]. При изучении интеркристаллитной коррозии нержавеющей сталей Виалле и ван ден Бош [76] рекомендуют наряду с щавелевой кислотой и этот травитель. Травление при кипении проводят до образования плотного белого дыма (~15 мин); при этом проступают тончайшие карбидные частицы. Этот реактив наиболее пригоден для систематических исследований процесса старения, так как не растравливает аустенит в противоположность щавелевой кислоте.

Травитель 93 [электролитическое травление; добавка 50 мл HClO_4]. Карбид хрома растравливается при электролитическом травлении в 10%-ном растворе карбоната или цианида натрия [70].

При установке шлифа в качестве анода, по данным Арнесса [77], после травления в течение 2—5 мин в 10%-ном растворе NaCN проявляются только карбиды. Чистый аустенит после заковки можно слабо выявить в течение 30-мин травления.

Эллингер [78] рекомендует проводить анодное электролитическое травление образцов в 10%-ной щавелевой кислоте, чтобы обнаружить дисперсные карбиды, выделившиеся по границам зерен в высокохромистых аустенитных сталях. При этом в отожженной стали реактивом (10 мл HNO_3 ; 100 мл HCl ; 100 мл H_2O ; 0,3 мл ингибитора травления Фогеля) выявляется в течение 15 с сегрегация карбидов; в закаленной стали этим реактивом в течение 30 с выявляют структуру аустенита.

Травление щавелевой кислотой пригодно для всех типов структур стали 18/8 [76]. В литом состоянии выявляется дендритная структура; в кованой и закаленной с температуры 1100° С стали при кратковременном травлении (10—20 с) проявляются границы зерен аустенита и одновременно двойники; при более длительном травлении (60 с) травится поверхность зерен аустенита. Этот реактив хорошо подходит для металлографического изучения сварки плавлением.

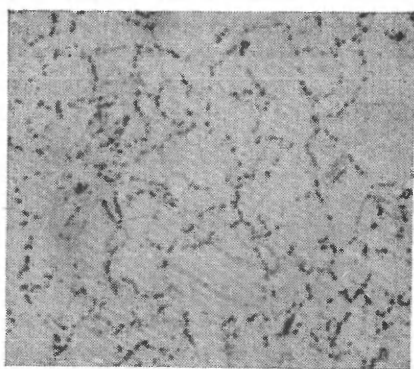


Рис. 53. Выявление карбидов в стали (0,15% С; 25% Cr; 20% Ni) реактивом 91, 2 мин, $\times 800$

Для исследования стали с 18% Cr и 8% Ni на склонность к интеркристаллитной коррозии Шафмейстер [79] считает пригодным электролитическое травление. Он предполагал, что наиболее благоприятные условия для выявления карбидов, помимо действия электролитов, могут быть достигнуты путем изменения силы тока и длительности травления. Наряду со степенью диссоциации своеобразие травления нержавеющей сталей в различных электролитах зависит в значительной степени от образования и разрушения пассивирующего слоя. Шафмейстер применял в качестве катода при электролизе (комнатная температура) пластину из стали 18/8, закаленной в воде с температуры 1100° С, площадью 5000 мм².

Наиболее благоприятные режимы травления 10%-ными реактивами приведены в табл. 4.

Таблица 4

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ СТАЛИ
(18% Cr, 8% Ni) РАЗЛИЧНЫМИ РЕАКТИВАМИ**

Травитель	Напряжение, В	Плотность тока, мА/см ²	Время травления, с	Фаза
Щавелевая кислота	3,5—5,8	75—300	2—15 15—80 15—60	Карбиды Аустенит Феррит
Уксусная кислота	9	15	300	Карбиды *
Уксусная кислота + серная кислота	2,7	55	2—15	Карбиды
Серная кислота **	1,5	25	120 50	Аустенит Карбиды
Серная кислота + сульфат-меди	1,5	30—100	60—120 50	Аустенит Феррит
Цианид натрия	5,2	300—350	90—240 1800	Карбиды Аустенит
Нитрат аммония	3	50	60—180 600	Карбиды Аустенит
Персульфат аммония	3,6	80—100	120—180 10—30 120—240 60—120	Феррит Карбиды Аустенит Феррит

* Аустенит остается нетравленным. ** 5%-ный раствор.

Щавелевая кислота имеет ряд преимуществ. Она позволяет, соблюдая определенную длительность травления, выявлять карбиды, аустенит и феррит. Правда, время травления карбидов очень мало, поэтому может произойти перетравливание. В этом отношении более пригодны растворы солей, но при этом различие фаз затруднено.

Минеральные кислоты при большом разбавлении оказывают сильное травящее действие. По сравнению с органическими кис-

лотами при их использовании плотность тока и длительность травления регулируются сложнее, что не позволяет получать удовлетворительные результаты. При добавлении солей вследствие снижения степени диссоциации свойства реактивов улучшаются.

Кроме раствора цианида натрия Шафмайстер рекомендует использовать 10%-ный раствор нитрата аммония, который хорошо выявляет карбиды и не требует такого тщательного обращения, как очень ядовитый раствор NaCN . Оба раствора травят только границы зерен, содержащие карбиды. Чистый аустенит требует значительно более длительного травления. Также применяют другие растворы солей, например 2,5%-ный раствор оксалата натрия или 10%-ный раствор хлората натрия. Растворы галогенидов непригодны, так как оказывают слабое травящее действие и вызывают язвенную коррозию. При слишком большой плотности тока отдельные карбиды становятся едва различимы. При слишком длительном травлении границы зерен проявляются только как линии.

Шафмайстер, изучая переход стали в раствор при электролитическом травлении границ зерен, установил, что интеркристаллитная коррозия у отожженной стали 18/8 вызывается мартенситной областью по границам зерен, образующейся из-за обеднения хромом. Мартенситная зона края зерна имеет положительное значение потенциала, выделенный карбид хром-железо (осадок) — отрицательное значение.

Для выяснения склонности к интеркристаллитной коррозии путем изучения структуры можно проводить электролитическое травление в 10%-ном растворе нитрата аммония [79].

В работе [80] приведены реактивы для изучения выделений карбидов в нержавеющей стали, содержащих, %: С 0,12; Cr 18,2; Ni 8,3 и С 0,16; Cr 21,4; Ni 21,3, после закалки с 950—1075° С и отпуска при 500—800° С. Изучена пригодность для электролитического травления растворов пикриновой и соляной кислот, хлорной кислоты и сульфата меди, хромового ангидрида и соляной кислоты, феррицианида калия и гидроксида калия.

Путфрей [81] изучил по литературным данным и собственным исследованиям особенности различных электролитов при травлении материалов на основе железа: различные типы карбидов можно выявить электрически в сплавах от чугуна вплоть до высоколегированных сталей.

Растворами тиосульфата натрия (I) и (II) (травитель 88) выделяют карбиды также контрастно, как при травлении цементита. В шарикоподшипниковой стали, например 100 Cr6, и инструментальной стали с содержанием примерно 12% Cr и 2—2,5% С карбидные частицы наблюдаются очень хорошо. Карбиды, расположенные по границам зерен в аустените, как и обедненные хромом (интеркристаллитная коррозия), не выявляются, так как аустенитные и ферритные хромистые и хромоникелевые стали пассивируются в растворе тиосульфата натрия.

Система Fe—W—C изучена недостаточно полно. Углерод растворяется в вольфрамовых сталях еще меньше, чем в хромистых. Цементит может растворять лишь небольшое количество вольфрама. С увеличением содержания вольфрама образуются карбиды $(\text{Fe}, \text{W})_{23}\text{C}_8$ и $(\text{Fe}, \text{W})_6\text{C}$. Карбиды в литых вольфрамовых сталях, как и в кованом или катаном состоянии, дисперснее, чем цементит в нелегированных сталях и карбиды в хромистых сталях. Инструментальные стали, особенно стойкие против износа, содержат карбид $(\text{Fe}, \text{W})_{21}\text{C}_6$, который может образовываться путем разложения стабильного карбида WC. Быстрорежущие стали и стали для горячей обработки расположены в области $\alpha + (\text{Fe}, \text{W})_6\text{C}$.

Травитель 94 [10 г NaOH; 90 мл H_2O]. В 10%-ном растворе NaOH вольфрамид железа темнеет в течение 1—5 мин и 1 мин соответственно при комнатной температуре и кипячении; в этих же условиях карбид железо-вольфрам темнеет в течение 10 мин, а карбид вольфрама не растравливается [70].

Травитель 95 [25 г NaOH; 2 г пикриновой кислоты; 75 мл H_2O]. В кипящем растворе вольфрамид железа травится быстрее, чем карбид железа; карбид вольфрама остается без изменений. Эти результаты подтвердил Гроебек [70], который указывает, что карбид железо-вольфрам темнеет за 90 с, вольфрамид железа — за 2 мин.

Реактив Мураками (травитель 90) пригоден для травления вольфрамовых сталей в свежеприготовленном виде [70]. Карбиды и вольфрамыды в стали, содержащей, %: Cr 5; W 18; C 0,6, в холодном растворе окрашиваются за 15—20 с в цвета от коричневого до черного; матрица остается неокрашенной (рис. 54). Карбид вольфрама в кипящем растворе темнеет за 30 с, карбид железо-вольфрам — за 60 с. Особенно четкое окрашивание вторичного цементита (карбида) и цементитных (карбидных) пластин перлита в вольфрамовых сталях вызывает раствор 91 в горячем состоянии. Этот раствор при кратковременном травлении оказывает такое же действие, как и реактив 90 (рис. 55).

Травитель 96 [водный раствор NaOH; добавки: 10%-ный раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 10%-ный раствор KCN до насыщения]. В этом растворе (горячем) вольфрамид железа и карбид железо-вольфрам окрашиваются в течение 0,25—3 мин [70]. Карбид железа окрашивается относительно медленно, карбиды вольфрама, хрома и ванадия остаются без изменений.

Травитель 97 [25 мл H_2O_2 (3%-ный раствор); 5 г NaOH; 50 мл H_2O]. Реактив, предложенный Яцевичем [82], при длительности травления 10—20 мин окрашивает карбид вольфрама в быстрорежущей стали, но не окрашивает цементит. Возникающие при травлении газовые пузыри периодически удаляют протиркой волосяной кистью или ватным тампоном.

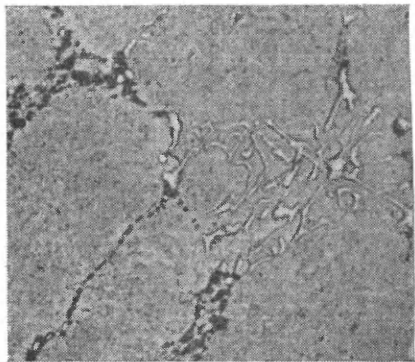


Рис. 54. Ледебуритная литая сталь (1,25% C; 0,3% Si; 0,30% Mn; 4,20% Cr; 0,85% Mo; 3,74% V; 12,0 W) после травления реактивом 90, 10 с. Сложный карбид — темный, карбид ванадия — светлый, $\times 600$

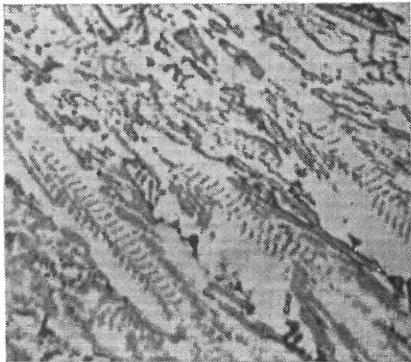


Рис. 55. Стеллит (2,20% C; 1,75% Mn; 29,5% Cr; 18,0% W, 44,0% Co) после травления реактивом 91, 60 с, $\times 1500$

Вольфрамид железа в вольфрамуглеродистых сталях окрашивается за 1 мин, карбид железо-вольфрам в быстрорежущих сталях окрашивается за 3—5 мин [70]. Раствор 97 травит также двойной карбид железо-молибден в сплавах Fe—Mo—C.

Травитель 98 [100 мл H_2O_2 ; 50 г NaOH; 100 мл H_2O]. С помощью этого реактива Миче [83] исследовал при $20^\circ C$ в течение 20 мин стали со следующим содержанием компонентов, %:

Сталь *	I	II	III	IV
Компоненты:				
C	1,3	0,7	0,2	0,7
W	—	5,7	—	14,7
Cr	—	—	12	4—5

* В состав сталей (I—IV) входит 0,15—0,3% Si, 0,25—0,45% Mn.

При этом в сталях I и II вторичный цементит и цементит в перлите темнели. В стали III карбиды не растравливались, а в стали IV происходило их интенсивное потемнение.

Травитель 99 [нейтральный раствор пикрата натрия]. С помощью этого раствора, обычно применяемого для травления фосфидов и цементита, по данным Матвеева [84], вольфрамид железа окрашивается в 1%-ном кипящем растворе в течение 1 мин, в то время как карбид железо-вольфрам не травится еще и в течение 10 мин. Реактив позволяет различать эти две фазы в быстрорежущих сталях.

Травитель, открытый Матвеевым [84] и более подробно изученный Юнгблитом [85], готовят следующим образом. К холодно-насыщенному раствору пикрата натрия доливают концентрированный раствор карбоната натрия и смесь выпаривают на водяной

бане до тех пор, чтобы осталось очень немного маточного раствора, который сливают и соль высушивают при 100° С или в течение суток на воздухе. Полное высушивание не требуется, так же как нет необходимости в повторной перекристаллизации. Травление проводят при 100° С (на водяной бане).

Травитель 100 [электролитическое травление]. При электролитическом травлении карбид вольфрама травится в 10%-ном растворе карбоната натрия, в то время как вольфрамыды железа и карбид железо-вольфрам остаются без изменений. Но обе фазы выявляются при электролизе в 10%-ном растворе гидроксида натрия.

В литературе имеются и другие способы травления для выявления структурных составляющих в вольфрамовых и других сталях [13, 70].

Травитель 101a [5 мл HCl; 95 мл этиловый спирт]. *Травитель 101b* [10 мл H₂O₂; 20 мл NaOH (3%-ные) растворы]. *Травитель 101в* [2 г пикриновая кислота; 25 мл NaOH; 75 мл H₂O]. Наиболее надежные данные о структуре, особенно в литом состоянии, дает травление в растворе *101a*. Затем шлиф без переполіровки обрабатывается в растворе *101b*, причем имеющийся в небольшом количестве вольфрамыды железа темнеет [70]. На третьем и последнем этапе травления в горячем растворе *101в* подобным образом окрашивается карбид железа. Обе фазы можно наблюдать после последнего травления, особенно в литых образцах, где они образуют эвтектику по границам зерен.

По данным работы [70], электролитическое выявление карбидов проводят следующим образом. Анодом служит образец, катодом — платина. Травление начинают в 10%-ном растворе NaOH. При плотности тока 0,1 А/см² длительность травления составляет 2 мин. При этом травятся карбиды хрома, вольфрама, ванадия. После переполіровки образец электролитически травят в 10%-ном растворе NaCN при плотности тока 0,2 А/см² и длительности 2 мин. При этом травятся только карбиды вольфрама и хрома, карбид ванадия остается без изменений.

Карбид железа, вольфрамыды железа, карбид железо-вольфрам первоначально не выявляются. Дальнейшее травление в 10%-ном растворе NaOH проводят при плотности тока 0,02 А/см² в течение 1 мин. При этом травятся только вольфрамыды железа и карбид железо-вольфрам.

Травитель 102a [слабоконцентрированный раствор NH₃]. *Травитель 102b* [2%-ный спиртовой раствор HNO₃]. *Травитель 102в* [кипящий раствор пикрата натрия]. *Травитель 102г* {10 г NaOH; 10 г K₃[Fe(CN)₆]; 100 мл H₂O (горячий раствор)}. Эти травители используют, проводя периодические микроскопические наблюдения за ходом травления. Повторная полировка исключается. Раствором *102a* проводят анодное травление образца.

Соединения вольфрама и карбиды (травитель 88) вследствие их пассивного поведения контрастно выступают на фоне потемневшей

матрицы. В зависимости от предварительной термообработки длительность травления тиосульфатом натрия (I) и (II) составляет несколько минут.

Ванадиевые стали

Для точного определения карбидов ванадия рекомендовано много способов химического анализа. Карбид VC можно рассматривать как насыщенное соединение. Он склонен к образованию дефектной решетки. Содержание углерода при одном и том же типе кристаллической решетки может изменяться от 11 до 19% вблизи стехиометрического состава. Поэтому при химическом анализе карбидов в ванадиевых сталях находят всегда карбид $VC_{(1-x)}$, который в среднем можно обозначить формулой V_4C_3 . Так как состав, определенный химическим способом, в большинстве случаев соответствует V_4C_3 , то этот карбид приводят на диаграмме состояния. Найдены также карбиды ванадия с более высоким содержанием углерода. Установлено, что имеется только тип решетки, соответствующий карбиду VC, но содержание углерода в нем соответствует формуле V_4C_3 , места углерода при этом являются вакантными. Следовательно, состав карбида зависит в основном от содержания углерода в стали.

Карбид ванадия в ванадиевых сталях стабилен; только при относительно высоких температурах он очень медленно растворяется в аустените.

Карбид ванадия не травится и не окрашивается в растворах щелочей, а также в горячем щелочном растворе пикрата натрия при травлении в течение 15 мин.

Травитель 103 {0,8 г NaOH; 10 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 100 мл H_2O }. Этот травитель позволяет различать карбид ванадия и карбид железа в сталях без других легирующих добавок. Кипящий раствор за 10 мин окрашивает карбид ванадия, в то время как карбид железа не окрашивается. Карбиды хрома и вольфрама, а также вольфрамыды железа темнеют значительно сильнее, чем карбид ванадия.

Карбид хрома и карбид ванадия различают с помощью горячего травителя 91 [70]. При травлении в течение 1 мин карбид хрома окрашивается в темно-красно-коричневый цвет или вытравливается, причем образующийся растворимый осадок окрашивает стенки ямок, в то время как карбид ванадия остается без изменений.

Травитель 104 [электролитическое травление]. Карбиды хрома и ванадия выявляют методом электролитического травления в слабом водном растворе аммония или гидроксида натрия. При травлении с образованием лунок, которые имеют красно-коричневый цвет, карбид хрома растворяется быстрее, чем карбид ванадия, при травлении которого лунки кажутся неокрашенными. Карбид ванадия не травится 10%-ным раствором цианида натрия и этим отличается от карбидов хрома и вольфрама.

Карбид ванадия остается непротравленным травителем 88 и поэтому очень хорошо выделяется на покрытой сульфидами матрице.

Кремнистые стали

Кремний образует очень стабильный карбид, который, однако, не может быть выявлен в стали. Предполагается, что цементит растворяет кремний.

На поверхности шлифа при травлении реактивом 87 образуется пленка из органических соединений железа, которую удаляют (после промывки образца в воде) протиркой крепким раствором гидроксида натрия. Затем, в зависимости от содержания кремния, образец повторно промывают водой или спиртом и сушат. В большинстве случаев длительность травления составляет 20 с, при этом окрашивается только чистый цементит, в то время как кремнистый феррит остается светлым. Действие травителей, с помощью которых в сталях выявляют карбиды, в значительной степени зависит от содержания воды в метиловом спирте. Распределение кремний-содержащего цементита может быть четко выявлено травителем 87 в покрытом сульфидом кремнистом феррите при низком содержании в нем кремния.

3. ВЫЯВЛЕНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Выявление аустенита

Наряду с травлением погружением для аустенитных нержавеющей сталей опробованы другие методы для выявления γ -фазы и ее модификаций.

Метод магнитного порошка служит для макроскопического исследования превращения немагнитного γ -железа в магнитное α -железо.

Акимов [86] помещал полированный образец в небольшом стеклянном сосуде на столик микроскопа и поливал его разбавленной суспензией порошка FeO в спирте. При изучении недеформированных стальных аустенитных образцов порошок распределялся по поверхности шлифа равномерно. Появляющиеся после холодной деформации (2—6%) участки α -железа можно обнаружить по скоплениям на них порошка FeO.

Юргенбрейер и Фоллерс [87] обнаружили с помощью этого метода мелкие частицы феррита в аустените.

Катодное вакуумное травление, по данным работы [88], применяли для выявления структуры стали с 18% Cr и 8% Ni путем ионной бомбардировки. В работе приведены давление газа, напряжение и длительность обработки.

Вакуумное травление границ зерен стали с содержанием, %: C 0,11; Si 0,56; Mn 1,4; Cr 16,1; Mo 6,7; Ni 25,1 и N 0,1 проводили для изучения перемещения границ зерен аустенита при нагреве до температуры 1300° C [89].

Метод позволяет наблюдать миграцию границ зерен аустенита при остаточном давлении примерно $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. путем последовательных кратковременных выдержек при нагреве до определенных температур: 1000—1200° С и 1250—1350° С. Ширина границ зерен аустенита растет с увеличением температуры или длительности выдержки при заданной температуре вследствие избирательного испарения и поверхностной диффузии. Быстрый нагрев (1000° С/мин) позволяет получить более четкие границы зерен.

Электролитическую полировку стали при повышенных температурах применил Войцик [90] для изучения превращения аустенита после закалки до температур ниже 350° С. Он описал преимущества и возможности метода, например при изучении величины зерна, инкубационного периода и формирования промежуточных структур.

Выявление δ -феррита

Часто в хромоникелевых сталях, особенно в стабилизированных сталях 18/8, наряду с аустенитом имеется δ -феррит. Он может быть выявлен обычными реактивами для хромистых, хромоникелевых и никелевых сталей. Но при этом δ -феррит тем труднее определить, чем меньше его доля в структуре (менее 5%). В этом случае для выявления δ -феррита применяют некоторые карбидные травители. Травитель 90 окрашивает его в коричневатый цвет при 60—70° С в течение ~40 мин. Подобное окрашивание наступает в горячем (60—70° С) растворе 91 после 15—20-мин выдержки. Аустенитная матрица остается нетравленной, лишь карбиды и σ -фаза темнеют соответственно через 5 и 15—20 с и окрашиваются в голубоватый цвет.

Для выявления γ - и δ -фаз могут быть использованы методы термического травления. В то время как аустенит кажется пурпурно-красным, δ -феррит вследствие меньшей скорости окисления окрашивается в лимонно-желтый цвет. Контурным травлением эти фазы окрашиваются точнее при температуре 500—600° С.

Для металлографической оценки распределения феррита в аустенитных хромоникелевых сталях с содержанием, %: С 0,06; Cr 17,8 и Ni 10,3, Пепперхофф и Бюлер [154] применяли метод интерференционных слоев. Метод позволяет обнаружить образование δ -феррита в приграничных областях и связанное с этим обеднение хромом границ зерен аустенитных хромоникелевых сталей после термообработки. Образование ферритных областей подтверждается также методом магнитного порошка.

Выявление σ -фазы

Область «хромистого феррита» в хромистых сталях прерывается при концентрации 28—62% Cr хрупкой немагнитной σ -фазой (соединение FeCr, содержащей ~48% Cr). Для выявления σ -фазы разработаны многочисленные методы травления.

В нержавеющей стали Юргенбрейер и Фоллерс [87] отделяли аустенит от карбидов и σ -фазы путем термического травления. Различные структурные составляющие могут быть выявлены методом магнитного порошка.

В работе [91] приведены данные о влиянии 18 реактивов на отдельные структурные составляющие (аустенит, σ -фазу, карбиды и феррит). Данные о металлографическом выявлении σ -фазы в ферритной хромистой стали с 0,18% С и 13,2% Сг и аустенитных хромоникелевых сталях, содержащих, %: С 0,13; Сг 18,2; Ni 8,3 и С 0,18; Сг 21,4; Ni 18,7, полученные при макроскопическом исследовании и измерении твердости, приводит Айма [92].

В работе [93] приведены результаты исследования методов травления для выявления σ -фазы двенадцатью различными реактивами в сталях с содержанием, %: С 0,06—0,08; Сг 17,7—18,3 или С 0,06—0,08; Мо 3,5; Ni 9,3—13,5.

Эммануэль [94] изучал образование σ -фазы в аустенитных сталях с 25% Сг и 20% Ni. Он приводит четыре способа отделения σ -фазы от аустенита и карбидов.

Данные об образовании σ -фазы в богатых хромом сталях приведены в работе [95]. Дулис и Смит [96] исследовали способы выявления, образование и растворимость σ -фазы в аустенитных хромоникелевых сталях, проанализировав при этом действие 19 реактивов. Для микроскопического выявления σ -фазы авторы рекомендуют следующий порядок обработки образца:

а) удаляют все металлические частицы, свободно расположенные на поверхности, многократной полировкой и промывкой в слабой кислоте;

б) выявляют карбиды, феррит и σ -фазу в спиртовом растворе пикриновой кислоты, содержащем соляную кислоту;

в) проводят переполіровку и в растворе феррицианида калия (реактив 90) при комнатной температуре выявляют карбиды. σ -Фаза при этом остается плохо различимой, исключая стали с содержанием 25% Сг и 20% Ni, в которых σ -фаза окрашивается после длительного травления;

г) проводят переполіровку и электролитическое травление в 10%-ной хромовой кислоте при напряжении 3 В и силе тока 1 А в течение 15 с. При такой обработке вытравливаются карбиды и σ -фаза, феррит кажется четко очерченным.

Такой порядок травления неприменим для сталей с карбидами титана и ниобия, так как они реактивом 90 выявляются лишь частично. В этом случае лучше проводить электролитическое травление в хромовой кислоте.

Ниже приведены травители для выявления σ -фазы.

Травитель 105 {30 г КОН; 30 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 60 мл H_2O }. С помощью этого раствора, который может быть использован как холодным, так и кипящим, Бюрдесс и Форгенд [97] отличали феррит от σ -фазы в сплавах железо—хром, железо—хром—никель, железо—хром—марганец и других аналогичных сплавах. σ -Фаза

имеет светло-голубой оттенок, феррит—желтый (рис. 56). Можно применять менее концентрированный раствор.

Травитель 106 [электролитическое травление]. Содержащуюся в нержавеющей стали σ -фазу Гиллман [98] выявлял электролитически. При исследовании образцов из стали, содержащей, %: С 0,25; Si 1,5—3; Mn < 2; Cr 25; Ni 22, подвергнутых 1670-ч нагреву при 815° С, он использовал следующие травители: раствор соляной и пикриновой кислот; 10%-ные растворы щавелевой

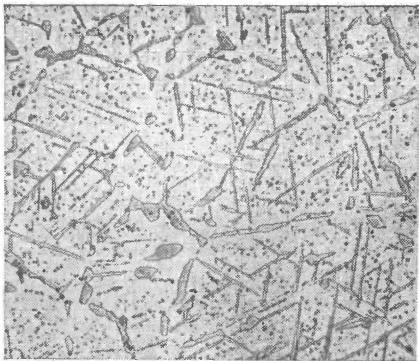


Рис. 56. σ -Фаза в стали (0,15% С; 2% Si; 25% Cr, 20% Ni) после травления кипящим реактивом 105, 5 мин, $\times 300$ (ср. с рис. 7)

кислоты, ацетата свинца и кадмия; насыщенный раствор гидроксида натрия. Особенно подробно он исследовал возможность применения электролитического травления для выявления σ -фазы в нержавеющей и жаростойких сталях с содержанием, %: С 0,09; Si 2,1; Mn 1,3; Cr 24,9; Ni 20 и С 0,4; Si 1,1; Mn 0,75; Cr 24; Ni 6,4; Mo 4,2. σ -Фаза окрашивается при многоступенчатом травлении в 10 н. растворе гидроксида калия, для окрашивания карбидов пригодны концентрированный раствор гидроксида аммония и растворы ацетата кадмия и свинца.

В работе [134] исследовали влияние σ -фазы на упрочнение легированных хромом и никелем сталей. Учитывая окислительно-восстановительный потенциал системы, электролитическое травление проводили в растворе NaOH. I — V -кривые, полученные при потенциостатических исследованиях для различных сплавов, позволяют определить скорости растворения отдельных фаз многофазного сплава в зависимости от потенциала на шлифе и выбрать наиболее благоприятные условия для травления. Потенциостатические методы имеют существенные преимущества по сравнению с традиционными методами.

Оказалось, что скорость растворения исследованных сплавов в 10 н. растворе NaOH в области транспассивации с увеличением содержания хрома растет, а с увеличением содержания никеля падает. Найдены четыре области потенциалов образцов, в каждой из которых наблюдается различный характер травления.

Чтобы получить однозначные результаты, потенциал образцов во время травления поддерживают постоянным в выбранной области. Электролитическое травление с применением электронных потенциостатов позволяет получить надежные результаты.

Хорошие результаты дает также травление при комнатной температуре в растворе: 4 г KMnO_4 + 40 г NaOH + 100 мл H_2O . Этот раствор может применяться для многократного травления.

При определении скорости растворения тех же сплавов в 16 %-ной H_2SO_4 установлено, что скорость растворения хрома и никеля повышается в области транспассивации по сравнению со спиртовым раствором соляной и серной кислот, что ухудшает различимость фаз.

Травитель 107a [смесь 1 ч. царской водки и 3 ч. метанола]. *Травитель 107б* [2 ч. 15 %-ного водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; две части 50 %-ного раствора HCl в спирте; одна часть насыщенного раствора ортонитрофенола]. *Травитель 107в* [4 г KMnO_4 ; 4 г NaOH ; 100 мл H_2O]. *Травитель 107г* [10 %-ный раствор щавелевой кислоты]. *Травитель 107д* [термическое травление]. С помощью этих травителей Брауманн и Пир [99] в высоколегированных хромистых и хромоникелевых сталях выявляли аустенит, феррит, σ -фазу и карбиды.

При исследовании ферритной хромистой стали (0,04 % С; 22 % Cr), отпущенной при 600° С в течение 6000 ч, карбид выявляют реактивом *107в* в течение 1 мин при 60—80° С или термическим травлением.

Нетравленный шлиф стали, содержащей, %: С 0,07; Cr 27; Mo 2 и отпущенной при 650° С в течение 1000 ч, исследуют методом оптического фазового контраста или с помощью травителя *107в*. При этом карбиды сильно вытравливаются, в то время как σ -фаза вследствие легкого подтравливания располагается ниже ферритной матрицы. При термическом травлении при 500° С в течение 5 мин карбид темнеет, феррит окрашивается в цвета от желтого до коричневого, а σ -фаза остается светлой. Этим методом выявляют обедненные хромом области вокруг карбидов и σ -фазу по различию в степени потемнения. Термическое травление позволяет также определять размеры карбидных частиц. Карбиды по границам зерен остаются светлыми, если их размер не превышает определенную величину. Аустенит имеет желто-коричневый цвет, приграничные области зерен, особенно вблизи мельчайших карбидов, окрашиваются в цвета от коричневого до фиолетового (вследствие обеднения легирующими элементами).

Электролитическое выявление карбидов травителем *107г* проводят в течение очень короткого времени, так как может произойти сильное растравливание карбидных частиц.

Для выявления аустенита и феррита применяют травитель *107a*. При этом действие травителя зависит от концентрации травителя, от соотношения хрома в феррите и аустените и от количественного соотношения обеих фаз. Контрастную картину дает травление раствором *107б*, причем феррит проявляется как светлая, а аустенит — как темная составляющая; σ -фаза становится видимой при травлении раствором *107a*, однако контрастность повышается только после термического травления. Аустенит окрашивается в коричневый цвет, σ -фаза выглядит светлой. Раствором *107в* она окрашивается в различные тона и на черно-белом фоне выглядит темнее, чем аустенит.

При травлении раствором 1076 аустенит становится черным, в то время как σ -фаза остается светлой.

С помощью оптического фазового контраста также удастся получить четкую картину травления.

При длительном травлении (15 мин) в реактиве 1076 феррит, как и аустенит, темнеет, в то время как σ -фаза выделяется своей окраской.

Последующее термическое травление окрашивает аустенит в цвета от коричневого до фиолетового, так что все три фазы становятся отчетливо различимыми. Разделение этих фаз также происходит, если образец обрабатывают сначала в растворе 107а, а затем в растворе 1076. При этом аустенит окрашивается в коричневый цвет, феррит — в желто-серый, а σ -фаза остается светлой. Обедненный хромом аустенит окрашивается в цвета от темно-коричневого до светлого.

Науманн [168] для отличия σ -фазы от феррита и аустенита, а также для изучения кинетики ее образования и растворения в железохромистых и железохромоникелевых сплавах применял электролитическое травление в 10 н. растворе NaOH. Травлением можно отличить σ -фазу от феррита с той же концентрацией хрома, если выдерживать анодный потенциал в очень узкой области около 150 В. Наиболее четко различают σ -фазу и карбид хрома при электролитическом травлении в слабощелочных растворах ($\text{pH} = 11,7$), например в разбавленных растворах NH_4OH или NaOH.

Хорошие результаты получают при анодном травлении в 10%-ном растворе ацетата свинца. Все структурные составляющие имеют специфический цвет: σ -фаза — от темно-голубого до красно-фиолетового, феррит — темно-голубой, аустенит — светло-голубой и карбид — желтый. Путем снятия I — V -кривых определяют наиболее благоприятный потенциал травления.

Травитель 108а [16 г FeCl_3 ; 9 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 100 мл H_2O]. *Травитель 108б* [60 мл концентрированной HCl]. По данным Вальнера [164], смесь реактивов 108а и 108б готова к употреблению через 1 ч после смешения. Травление погружением хромо-никелевых сталей с фазами аустенит + феррит и аустенит + σ -фаза продолжается от нескольких до 30 с. Для выявления феррита и σ -фазы комбинируют травление реактивом 108 и тиосульфатом натрия: образцы кратковременно погружают в реактив 108, вынимают и наносят 2 капли раствора тиосульфата натрия (I). При этом феррит становится темным, а σ -фаза — светлой.

Высоколегированные стали: X5CrNiMo18.10 (закалена с 1350°C), X20CrNiSi25.4 (1050°C , 1 ч, вода + 700°C , 700 ч) и X15CrNiSi20.12 (1050°C , 1 ч, вода + 700°C , 575 ч) исследовали при электролитическом травлении с помощью следующих реактивов [169].

Травитель 109 [0,01—10 н. раствор KOH]. *Травитель 110* [10 н. раствор NaOH]. *Травитель 111* [концентрированный ($\text{pH} = 14$) раствор NH_4OH]. *Травитель 112* [щелочной раствор

пикрата натрия]. Гидроксиды являются простейшими электролитами для выявления карбидов и σ -фазы. Основность и концентрация раствора определяют эффективность травления. Концентрация катионов гидроксида не оказывает влияния на выявление карбидов и σ -фазы при одновременном присутствии их в структуре. Гидроксиды калия и натрия, как сильные основания, при высоких концентрациях травят сначала σ -фазу, а при низкой концентрации, как и слабые основания, например гидроксид аммония, сначала травят карбиды. После травления в течение 0,2 с в 10 н. растворе NaOH при напряжении 1,5—3 В σ -фаза хорошо выявляется вследствие окрашивания в коричневый цвет, в то время как карбиды окрашиваются в слабо-розовый цвет.

При длительности травления более 1 мин феррит приобретает цвет от голубого до коричневого, σ -фаза становится коричневой, карбиды — розовыми, а аустенит остается белым. σ -Фаза вытравливается при длительности травления более 3 с.

В 0,01 н. растворе KOH при напряжении 1,5—3 В в течение нескольких секунд травятся только карбиды, все остальные фазы остаются нетравленными. Концентрированный раствор NH_4OH при напряжении 1,5—6 В действует аналогично: после травления в течение 180 с отчетливо выделяются только карбиды в стали X20CrNiSi25.4, которые за 12 с окрашиваются в желтый цвет.

Щелочью средней концентрации, например 1,77 н. раствором KOH, можно одновременно различить σ -фазу и карбиды. Такой результат получается при предварительном травлении в растворах: 10 н. KOH (коричневая σ -фаза) и 0,10 н. NaOH или в концентрированном NH_4OH (серо-голубое окрашивание карбидов). Предварительное травление в 10 н. растворе KOH не способствует выявлению.

10 н. раствор KOH позволяет различать феррит и аустенит при длительности травления более 3 с. При этом δ -феррит, независимо от количественного соотношения структурных составляющих и содержания хрома в фазах, всегда имеет цвет от голубого до серого. Для идентификации этих структур, особенно σ -фазы и карбидов, потенциостатирование не требуется.

Раствор 112 оказывает аналогичное действие при напряжении ~ 3 В.

Травитель 113 [10%-ная щавелевая кислота]. *Травитель 114* [10%-ный раствор H_2CrO_4]. 10%-ная щавелевая кислота выявляет при кратковременном травлении при напряжении 1,5—3 В сначала контуры σ -фазы, затем карбидов, а также зерен аустенита или феррита, и, наконец, вытравливает σ -фазу и карбиды. Такие же результаты получают при использовании 10%-ного раствора хромовой кислоты.

Травитель 115 [10%-ный насыщенный водный раствор ацетата свинца]. Этот реактив пригоден для выявления всех имеющихся в этих сталях фаз (феррита, аустенита, σ -фазы и карбидов). При напряжении 1,5—3 В он окрашивает фазы в светлые тона: аустенит

приобретает цвет от голубого до зеленого, феррит — белый, желтый или пурпурный, σ -фаза — светло-красный или зеленый. Очень мелкие карбиды различаются без искажения их величины; они сами не окрашиваются, но выявляются вследствие окрашивания окружающих их областей.

При изменении концентрации или условий травления фазы могут приобретать другие цвета.

Травитель 116 [10%-ный водный раствор ацетата кадмия]. Этот раствор в отличие от ацетата свинца при травлении не окрашивает структуру. При напряжении 3—6 В сначала выявляются карбиды, затем после их вытравливания — σ -фаза; δ -феррит и аустенит не травятся. Реактив наиболее пригоден для выявления мелких карбидов.

Выявление склонности к интеркристаллитной коррозии

Пересыщенный вследствие закалки с высоких температур раствор углерода в аустените склонен к выделению при последующем нагреве дисперсных карбидов. Они тем крупнее, чем выше температура нагрева. Выделение карбидов не только снижает вязкость но и приводит к интеркристаллитной коррозии, в том числе коррозионностойких сталей. Причиной этого являются мелко-дисперсные, появляющиеся при кратковременных выдержках при температуре 600—650° С карбиды с высоким содержанием хрома, которые уменьшают концентрацию хрома в непосредственно прилегающих к ним областях матрицы (согласно теории обеднения хромом).

Юливет и Портевин [100] считают, что хрупкость нержавеющей сталей связана с интеркристаллитными выделениями.

На двух сталях 18/8, содержащих, %: С 0,065; Si 0,40; Mn 0,43; Cr 18,15; Ni 8,89 и С 0,098; Si 0,56; Mn 0,39; Cr 18; Ni 9,79, Франк [101] исследовал с помощью металлографического анализа распределение выделений при длительном нагреве до 550—850° С и их распознаваемость путем травления хлорной, щавелевой кислотами, царской водкой и спиртовым раствором соляной кислоты.

Жак [102] исследовал структуру нержавеющей стали (18% Cr и 8% Ni) во взаимосвязи с электролитической полировкой, а также склонностью к интеркристаллитной коррозии и пассивированию. После анодной полировки различные методы травления (сульфатом меди + соляной кислотой, щавелевой кислотой и цианидом натрия, электролитическое окисление) можно применять для выявления границ зерен.

Ниже приведены травители для выявления интеркристаллитной коррозии.

Травитель 117 [10 г щавелевой кислоты; 90 мл H₂O]. Вместо метода Хау [103], в котором наряду с уменьшением массы исследуют стойкость против интеркристаллитной коррозии путем пятикратного кипячения в 65%-ном растворе азотной кислоты длитель-

ностью по 48 ч, применяют методы ускоренных испытаний, разработанные Штрайхером [104]. При этом образец после шлифовки на наждачной бумаге № 000 травят электролитически в 10%-ном растворе щавелевой кислоты при плотности тока 1 А/см^2 в течение 1,5 мин, причем температура электролита не должна превышать 50°С . Образцы после травления изучают при 250—500-кратном увеличении. В сталях, которые не склонны к интеркристаллитной коррозии, на границах зерен наблюдают только структуру ступенек вследствие ориентированного травления поверхности зерен. Это соответствует при испытаниях по методу Хау небольшим потерям массы. В сталях, склонных к интеркристаллитной коррозии, по границам зерен возникает структура канавок; ей соответствует большая потеря массы при кипячении в азотной кислоте. Промежуточную форму, при которой канавки неполностью окружают отдельное зерно, часто обнаруживают в сталях с очень низким содержанием углерода.

По сравнению с испытаниями в азотной кислоте, ускоренные методы позволяют сократить время испытаний в среднем на 66% [104].

Но ускоренные методы пригодны только для групп сталей, которые склонны к коррозии вследствие выделения карбидов хрома по границам зерен. Для стабилизированных хромоникелевых сталей и сталей с σ -фазой ускоренные методы не применимы.

Карни [105], который также применял травление раствором 117, установил количественное соотношение между потерей массы и глубиной проникновения по обоим методам (Хау и Штрайхера). Такая оценка должна обеспечить более высокую надежность. Но значение показателя Карни имеет большое рассеяние, которое получается из-за погрешности в определении глубины проникновения.

Склонность к коррозии по границам зерен в стали (18% Cr и 8% Ni) путем электролитического травления исследовал также Шафмайстер [79], который сначала выявлял карбиды, а затем структуру. Преимущество этого метода заключается в том, что мельчайшие карбиды по границам зерен выявляются более четко, чем это возможно при использовании специальных методов травления на карбиды без выявления структуры.

В работе [167] изучали склонность аустенитных хромоникелевых сталей к интеркристаллитной коррозии и применили предложенный для стали X5CrNi18.9 реактив следующего состава [157]: 80 мл концентрированной HCl; 5 мл HNO₃; 20 мл глицерина, 1 г CuCl₂.

Травитель пригоден для оптических исследований. Границы зерен и двойники выявляются безукоризненно, без слишком сильного растравливания тонких выделений по границам зерен. Переход от состояния, устойчивого против зернограницного распада, к состоянию, склонному к нему, всегда связан с появлением Me_{23}C_6 по границам зерен.

Травитель 118 [30 мл HCl ; 10 г FeCl_3 ; 120 мл H_2O]. *Травитель 119* [50 мл HCl ; 5 г FeCl_3 ; 100 мл H_2O]. Эти растворы позволяют четко различать окрестности границ зерен вследствие выделений карбидов, и тем самым выявлять интеркристаллитную коррозию (рис. 57).

Выявление склонности к отпускной хрупкости

Хромоникелевые и хромомарганцевые стали — особенно после медленного охлаждения в печи с температуры отпуска 450—650° С — имеют очень малую величину ударной вязкости. Это свойство стали, названное отпускной хрупкостью, устраняют или резким охлаждением в воде после отпуска, или дополнительным легированием молибденом.

Только в последние годы получены достоверные сведения, на основании которых могут быть развиты методы обнаружения склонности к отпускной хрупкости. Как установлено, на границах аустенитных зерен образуются сегрегации, вероятнее всего из нескольких фаз, которые обуславливают отпускную хрупкость в стали.

Ниже приведены травители для выявления отпускной хрупкости.

Травитель 120 [25 г пикриновой кислоты; 10 мл 12%-ного раствора цефиrolа; 125 мл спирта; 120 мл H_2O]. В работе [106] отпускная хрупкость была выявлена металлографически путем травления хлоридом цефирана (высокомолекулярный хлорид алкалдиметилбензиламмония, который известен как дезинфицирующее средство в хирургии под названием цефиrol). Пикриновую кислоту сначала растворяют в эфире, причем часть кислоты осаждается на сосуде. К этому раствору добавляют 12,8%-ный раствор цефиrolа. После сильного взбалтывания смесь выдерживают в течение суток в сосуде с плотно притертой пробкой, чтобы избежать испарения эфира, при этом смесь разделяется на два слоя. Для травления используют верхний слой. Возможное выпадение в осадок пикриновой кислоты предотвращают путем добавки нескольких кубических сантиметров эфира. Реактив используют многократно.

Полированный шлиф погружают в реактив на 1—15 мин в зависимости от марки стали, затем промывают водой и спиртом. Целесообразно применение кратковременного травления с заключительной полировкой. Для исследования воздействия реактива

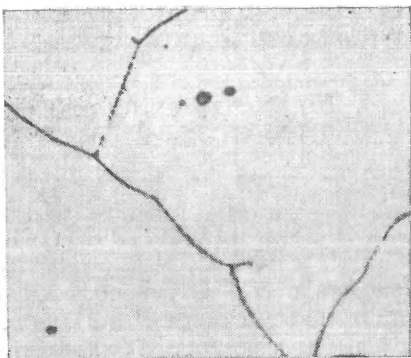


Рис. 57. Интеркристаллитная коррозия в сварном листе стали V2A после травления реактивом 119, 15 с, $\times 1200$

в работе [107] были изучены стали со следующим содержанием компонентов, %:

Сталь:	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
A	0,32—0,40	<0,35	0,4—0,8	<0,035	<0,035	0,3—0,7	1,25—1,75
Б	0,35—0,43	0,5—0,8	<1,0—1,3	<0,035	<0,035	1,0—1,3	—
В	0,33—0,40	<0,4	1,6—1,9	<0,035	<0,035	—	—
Г	0,29	0,24	0,51	0,006	0,006	1,34	4,35

Эти стали были подвергнуты следующей термообработке: закалка с 830° С, масло + отпуск при 650° С, 2 ч (А, Б и В) и закалка с 850° С, масло + отпуск при 640° С, 2 ч (Г).

Только у сталей Б и Г произошло снижение ударной вязкости (a_k) после медленного охлаждения от температур отпуска, которая составила соответственно, кгс·м/см²: 12,2 и 9,1 (охлаждение в масле); 5,5 и 6,3 (охлаждение с печью). В сталях А и С после 2-ч отпуска при 500 и 550° С это явление не наблюдалось. Только в образцах Б и Г происходило преимущественное растравливание реактивом границ бывших аустенитных зерен.

Девять образцов стали Б подвергли отпуску в течение 2 ч в масле: сначала при температуре 680° С, а затем при различных температурах в интервале 600—200° С. После второго отпуска были получены следующие значения a_k и твердости HRC:

t , °С	600	550	500	450	400	350	300	250	200
a_k , кгс·м/см ²	13,0	9,3	8,9	13,0	14,0	13,0	13,2	13,9	13,6
Твердость HRC	26	26	25,5	25	24	24	26	24	25

Оказалось, что область появления отпускной хрупкости можно выделить с помощью реактива 120. Этот специфический эффект травления на отпускную хрупкость максимально проявляется при температурах отпуска 550 и 500° С. В образцах, отпущенных при 600 и 450° С, эффект травления проявляется очень слабо, а при более высоких или низких температурах отпуска пропадает полностью.

Ламборн [108] исследовал пригодность различных добавок к реактивам при исследовании отпускной хрупкости в стали. Он указал на добавку хлорида цефирана, ПАВ «Теопол», жидкого мыла и других при травлении легированных сталей.

В работе [109] приведены данные о применении реактива цефирол при исследовании отпускной хрупкости сталей при отпуске, старении и коррозии под напряжением.

При приготовлении и работе с указанным электролитом необходимо учитывать следующие особенности: готовый раствор хранят в сосуде с притертой пробкой в темном месте; не допускают разогрев реактива выше 20° С при приготовлении и травлении.

Травление шлифа проводят непосредственно после полировки. При травлении образуется газ, а на поверхности шлифа — пленка, которая затрудняет оценку структуры. Многократное использование раствора, например после 24-ч выдержки, невозможно, так как

очень быстро происходит окрашивание раствора от светло-желтого через зеленый до черного цвета, характеризующее непригодность реактива для дальнейшего использования.

Другими недостатками травления являются точечная коррозия и образование на поверхности шлифа кристалликов, которые искажают изображение структуры.

Коррозию можно предотвратить путем многократного кратковременного травления с промежуточной очисткой (сначала в эфире, затем интенсивной промывкой в воде, полировкой на мягком сукне и протиркой спиртом). Игольчатые кристаллы появляются при резком движении образца в электролите благодаря доступу воздуха к поверхности шлифа и не удаляются при полировке шлифа. Дополнительное травление уже травленного шлифа, даже хранившегося в эксикаторе, невозможно.

Авторы работы [109] исследовали пригодность реактива для выявления отпускной хрупкости хромоникелевой стали, содержащей, %: С 0,35; Si 0,37; Mn 0,68; P 0,02; S 0,008; Cr 0,92; Ni 2,7, в двух состояниях: 850° С, 1 ч, масло + 600° С, 2 ч, вода; 850° С, 1 ч, масло + 600° С, 2 ч (выдержка в печи).

Ударная вязкость составила соответственно 15,3 и 6,7 кгс·м/см²; во втором случае границы зерен четко выражены.

Также была исследована отпускная хрупкость при старении * томасовской стали следующего состава, %:

Сталь:	C	Si	Mn	P	S	N	О ₂
А	0,03	Следы	0,35	0,048	0,021	0,016	0,031
Б	0,05	»	0,38	0,039	0,020	0,016	0,082
В	0,04	»	0,30	0,027	0,021	0,004	0,028
Г	0,07	»	0,36	0,021	0,023	0,005	0,014

Были получены следующие значения a_k , кгс·м/см²:

Сталь	А	Б	В	Г
a_k :				
нормализация	14,7	29,5	19,0	19,2
старение	1,12	2,0	1,9	5,4

При этом оказалось, что отпускная хрупкость в результате старения и отпуска выявляется раствором с цефиролом по-разному. Как после деформационного старения, так и старения после закалки наблюдают (в противоположность нормализованному состоянию стали) фигуры травления внутри ферритных зерен. Фигуры травления не наблюдаются непосредственно после деформации или закалки стали, а обнаруживаются или после длительного вылеживания при комнатной температуре, или после нагрева образцов несколько выше 60° С. Они всегда имеются на поверхности шлифа, если превышена оптимальная твердость состаренного материала. Их появление связано с началом образования

* Деформация (10 %) + отпуск 250°С, 0,5 ч.

сегрегаций в нагруженном пересыщенном α -твердом растворе. Предполагают, что в процессах охрупчивания при отпуске и старении участвуют соединения углерода с другими элементами.

Травление с применением цефиrolа также дает некоторое представление о чувствительности к коррозии под напряжением стали, содержащей, %: С 0,22; Si 0,11; Mn 0,58; P 0,02; S 0,032; Al 0,08, после нормализации при 900° С и отпуска при 650° С с последующим охлаждением на воздухе. Как и у состаренной томасовской стали, в данном случае также появляются фигуры травления в феррите, в то время как при травлении реактивом с азотной кислотой никаких различий в структуре по сравнению с материалом, стойким к коррозии под напряжением, не наблюдается.

Этот метод травления исследован с целью выяснения, какой составной части реактива с цефиrolом следует приписать травящее действие. Одинаковый эффект травления достигается смесью эфира с пикриновой кислотой (при добавке 2,7—3 г на 100 мл эфира и длительности травления 3—5 мин). Добавка цефиrolа позволяет проводить эффективное травление с более высокой концентрацией пикриновой кислоты в эфире, т. е. можно предположить, что цефиrol действует каталитически.

Травитель 121 [эфирная вытяжка из водного раствора пикриновой кислоты]. Жаке [110] исследовал на хромоникелевой и хромоникельмолибденовой сталях, содержащих, %:

Сталь:	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Mo	Ni
А	0,30	0,17	0,35	0,014	0,007	1,65	0,21	—	3,25
Б	0,22	0,25	0,50	0,016	Следы	0,50	0,12	0,45	2,28

возможность выявления отпускной хрупкости различными реактивами. Стали исследовали после термообработки в вязком и хрупком состояниях: 850° С, 15 мин, масло + 650° С, вода (I) и 850° С, 24 ч, масло + 525° С, выдержка в печи (II).

После обработки по режимам I и II для этих сталей были получены следующие значения a_k , кгс·м/см²:

Сталь:	I	II
А	12,7—13,2	1,9—2,1
Б	14,7—16,2	9,1

С помощью реактива 121 вязкая и хрупкая структуры различаются четко при электролитической полировке шлифа. Хорошая картина травления получается также при использовании 5%-ного спиртового раствора метанитробензосульфоновой кислоты, после обработки в которой шлиф травят 40%-ным эфирным раствором хлорной кислоты и электролитически полируют.

Хрупкое состояние проявляется вследствие наличия выделений, которые связаны в основном с границами бывших аустенитных зерен.

На основании совокупности данных по микротвердости и рентгенографического анализа сталей Бюкле [111] и Вайлля [112] автор выявил отпускную хрупкость в стали с низким содержанием хрома. При этом в стали, содержащей, %: С 0,26; Cr 1,38 и Р 0,044, в состоянии отпускной хрупкости более четко проявляются границы зерен при электролитической полировке и травлении в спиртовом растворе пикриновой кислоты в течение 2 мин.

Жаке [113] улучшил картину травления стали в состоянии отпускной хрупкости путем нанесения пленки из ацетатцеллюлозы при выпаривании 5%-ного раствора в ацетоне.

Травитель 122 [100 мл насыщенного раствора KMnO_4 ; 10 г КОН]. С помощью этого раствора Клемм [114] обнаружил отпускную хрупкость низколегированных сталей. Полированные образцы без царапин погружают на 1 мин в горячий (60—70° С) реактив и после промывки водой и сушки в спирте и в воздушной струе просматривают в темном поле микроскопа, причем степень отпускной хрупкости проявляется в упорядоченности расположенных в виде окантовки светящихся выделений карбидов и фосфидов по границам зерен (рис. 58).

Это металлографическое обнаружение проведено впервые Ридрихом [115]. Без предварительного знания ударной вязкости термообработанные образцы удалось однозначно разделить после отпуска на вязкие и хрупкие. Протяженность этих светящихся окантовок (границ зерен с сегрегациями) в совокупности с числом полей зерен, свободных от сегрегаций, позволяет судить о том, находится ли образец вблизи нижней или верхней допустимой границы отпускной хрупкости.

Были исследованы хромоникелевая и марганцевокремнистая стали, а также сталь, содержащая, %: С 0,29; Si < 0,40; Mn 1,15; Р < 0,025, S 0,02; Cr 0,75 и V 0,15.

Было сделано предположение, что светящиеся окантовки и увеличивающиеся сегрегации внутри зерен с уменьшением степени отпускной хрупкости представляют собой двойные сегрегации: α -карбид (Fe_3C) + фосфид (Fe_3P) [116].

Бернард и Лакомбе [117] предложили метод радиоактивных испытаний для выявления отпускной хрупкости сталей, содержащих, %: С 0,30; Mn 0,35; Cr 1,65; Ni 3,25 и С 0,22; Mn 0,5; Cr 0,5;

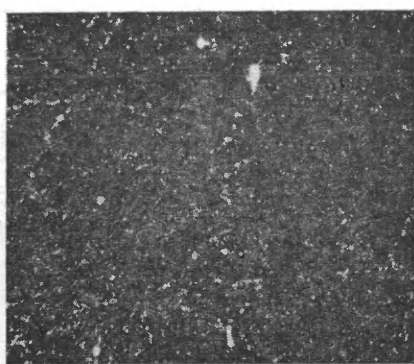


Рис. 58. Хромоникелевая сталь ($a_k = 2 \text{ кгс} \cdot \text{м/см}^2$) после термообработки: 780° С, 1 ч, масло + 600° С, 24, охлаждение с печью. Травление при 60° С реактивом 122, 1 мин, $\times 600$

Ni 2,3; Mo 0,5; после отпуска при 525 и 650° С с использованием раствора активированного фосфора.

Для наблюдения и быстрого определения размеров растущих зерен аустенита в стальном литье Ледер и Детрец [172] предложили метод вакуумного горячего травления (микроскоп с горячим столиком, находящимся под вакуумом).

Капус [170] сообщил о существовании зависимости между отпускной хрупкостью и величиной зерна аустенита в низколегированных хромоникелевых сталях. Были исследованы две стали (0,3% С; 3% Ni; 0,75% Cr), содержащие вредные примеси: фосфор и цинк. Склонность к отпускной хрупкости сталей с фосфором и цинком усиливается с ростом зерна аустенита (сегрегация элементов на границах зерен); точно также температура перехода ударной вязкости улучшенной хромоникелевой стали с повышенным содержанием примесей зависит от величины γ -зерна. Эта же сталь без загрязнений приобретает отпускную хрупкость как при 450, так и при 600° С. Полученные результаты указывают на то, что повышение температуры перехода при росте зерен γ -фазы объясняется присутствием примесей. На основании данных работы [170], можно заключить, что предпочтительное растравливание границ зерен аустенита при травлении водным раствором пикриновой кислоты наступает лишь тогда, когда отпускная хрупкость вызывается малым содержанием фосфора. Таким образом, чтобы отпускная хрупкость проявилась при отпуске, необходимо определенное отношение числа сегрегаций на границах к величине зерна.

Жак [171] проводил опыты по травлению шлифованных образцов низколегированной стали, содержащей, %: С 0,15; Cr 0,3; P 0,01 или 0,1. Он использовал два реактива: водный раствор пикриновой кислоты с добавкой сульфата натрия или этиленгликольмонобутилэфира. Была определена температура перехода по значениям ударной вязкости для обеих сталей. Эти реактивы пригодны для выявления отпускной хрупкости сталей, содержащих фосфор.

Окрашивающее травление

Некоторые способы окрашивающего травления сплавов на основе железа, особенно нелегированной стали, были приведены ранее. Они пригодны для низколегированной, а также для ледебуритной стали, но не для нержавеющей ферритных или аустенитных хромистых или хромоникелевых сталей. Марганцовистый аустенит в марганцевой стали в этом отношении составляет исключение: он окрашивается даже тиосульфатом натрия.

Кроме названных в некоторых работах методах травления [118—120], существуют другие способы, пригодные для исследования специальных сталей.

Горелик и Лившиц [121] исследовали структуру ферросплавов и легированных сталей с помощью термического окрашивания, которое вызывалось окисной пленкой, образующейся при нагреве

до 600—700° С в муфельной печи. Авторы сообщают о зависимости между образованием, толщиной и цветом оксидной пленки и способностью к диссоциации оксида металла или соединения.

Бунгарт и Сихровский [122] установили для хромомолибден-никелевых сталей зависимость между структурой и усталостью. Они оценили результаты металлографических, рентгенографических и магнитных исследований для закаленного, отожженного и холоднодеформированного состояний. Были изучены после длительного отжига при температурах 600—800° С хладно- и красноломкость без механической нагрузки и усталостная прочность, ползучесть и красноломкость под нагрузкой при температуре 650° С, а также влияние содержания молибдена, ниобия и никеля и предварительной обработки на эти свойства.

Изменение механических свойств, зависящих от времени и температуры, обусловлено структурными изменениями. Для выявления различий в структуре стали успешно применено термическое травление (480° С, 15—45 мин, воздух), которое позволяет выявить отдельные структурные составляющие по их различию в окраске.

Характерные признаки различных структурных составляющих после термического травления следующие: аустенитная матрица — красновато-коричневая; феррит — светло-желтый; карбид ниобия — голубой; фаза железо-ниобий — темно-коричневая; σ -фаза — светло-желтая.

Травитель 123 [насыщенный водный раствор ацетата свинца]. Для разделения выделений с приблизительно одинаковой склонностью к окислению применяют электролитическое травление в растворе 123 при напряжении 4,5 В [122]. После такого травления структурные составляющие имеют следующие характерные цвета: аустенитная матрица — голубой; феррит — желтый; карбид ниобия — желтый; фаза железо-ниобий — желтый; σ -фаза — коричневый.

Травитель 124 [10 мл HCl; 7,5 мл HNO₃; 5 г (NH₄)₂MoO₄; 100 мл H₂O]. Этим реактивом Мольте [123] проводил электролитическое окрашивание нержавеющей сталей с 18% Cr и 8% Ni. Зерна аустенита окрашиваются так же, как и по методу травления Малетта.

Все аустенитные, нержавеющие ферритные стали, а также стали с промежуточными структурами позволяют после травления поверхности зерен проводить оптический анализ по их окрашиванию (рис. V, цветная вклейка).

Различия в поведении отдельных структурных составляющих в сталях и чугунах при травлении можно показать на следующих примерах.

Цементит окрашивается при выявлении методом цветов побежалости [4], пикратом натрия [60] при травлении при 90° С в течение 5—30 мин. Раствор K₃[Fe(CN)₆] при 20° С начинает окрашивать цементит в сталях после травления в течение 1 ч (наиболее интенсивное окрашивание наступает через 2 ч).

Фосфид железа Fe_3P методом цветов побежалости окрашивается медленнее, чем цементит. Раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при комнатной температуре окрашивает его за 20 мин. Нитрид железа Fe_4N почти кипящим раствором пикрата натрия окрашивается в течение 2 мин.

Тригональный двойной карбид хрома $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ окрашивается при 20°C раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в цвета от желтого до коричневого [78].

При выявлении кубического двойного карбида хрома $(\text{Cr}, \text{Fe})_4\text{C}$ методом цветов побежалости происходит очень медленное окрашивание только высокохромистой стали. Раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при 20°C окрашивает эту структурную составляющую, а также кубический двойной карбид вольфрама $\eta\text{-Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ [79] (сталь

Таблица 5

РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВЫЯВЛЕНИЯ
СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЯХ
С ПОМОЩЬЮ ТРАВЯТЕЛЕЙ I—XVII

Структурная составляющая	Ia		Ib		II		III	
	D , А/см ²	τ , мин	D , А/см ²	τ , мин	D , А/см ²	τ , мин	D , А/см ²	τ , мин
Карбид железа . . .	0,5	12	(0,7)	30	(0,4)	5—30	0,3	3 *1
Карбид хрома . . .	(0,5)	2	(0,2)	1—2	(0,3)	0,5	(0,3)	2
Карбид вольфрама	(0,03)	1	(0,1)	1	(0,3)	1	(0,3)	1 *1
Карбид ванадия	(0,5)	2	(0,7)	<4	(0,5)	2	(0,3)	2 *1
Вольфрамид железа	(0,3)	30	(0,05)	1	(0,3)	20	(0,3)	1
Быстрорежущая сталь	0,5*5	30	(0,4)	1	0,4	2	—	—

Продолжение табл. 5

Структурная составляющая	X		XI		XII		XIII	
	D , А/см ²	τ , мин	D , А/см ²	τ , мин	D , А/см ²	τ , мин	D , А/см ²	τ , мин
Карбид железа . . .	0,2	5 *2	0,05	5 *2	0,3	5	0,3	6
Карбид хрома . . .	(0,2)	1	(0,05)	3—5	(0,3)	1	(0,3)	2
Карбид вольфрама	—	—	0,5	5 *2	(0,2)	1	(0,3)	1
Карбид ванадия . .	(0,2)	1,5	0,07	5 *2,4	(0,3)	2	(0,3)	2
Вольфрамид железа	0,2	5 *2	0,05	1 *2	0,3	5	0,3	7
Быстрорежущая сталь	0,2	2	—	—	—	—	—	—

Примечание. В скобках указаны режимы, при которых структурные составляю

*1 Матрица равномерно, но не глубоко растравливается. *2 Наблюдаются отдельные
*3 Более дисперсная часть цементитных частиц темнеет.

с содержанием 0,7% C; 5% W), который пикратом натрия при 90° С окрашивается в течение 5—30 мин лучше, чем в феррицианиде калия.

Гексагональный карбид вольфрама WC этими методами не окрашивается.

Структурные составляющие специальных сталей выявляют при электролитическом травлении с помощью следующих травителей:

Ia — 0,5%-ный раствор NaOH

Iб — 10%-ный раствор NaOH

II — 1,8 н. раствор NH₄OH

III — насыщенный раствор щавелевой кислоты

IV — 10%-ный раствор оксалата калия

IV		V		VI		VII		VIII		IX	
D, А/см²	τ, мин	D, А/см²	τ, мин	D, А/см²	τ, мин	D, А/см²	τ, мин	D, А/см²	τ, мин	D, А/см²	τ, мин
0,3 (0,3) (0,3) (0,3) 0,3 —	10 *1 2 1 2 1 *1 —	0,3 (0,3) — 0,3 — —	0,5 *1 2 — 2 *1 — —	0,2 (0,3) (0,3) (0,3) 0,3 —	5 2 0,5 1 6 *4 —	0,2 (0,2) (0,2) (0,2) 0,2 —	5 2 1 2 5 —	0,2 (0,2) (0,2) (0,2) 0,2 —	1 *2 2 1 3 *1, 2' 1 *2 —	0,2 (0,2) (0,2) (0,2) 0,2 —	5 1 1 *2 2 5 —

XIV		XV		XVIa		XVIб		XVII	
D, А/см²	τ, мин	D, А/см²	τ, мин	D, А/см²	τ, мин	D, А/см²	τ, мин	D, А/см²	τ, мин
0,2 (0,2) (0,2) 0,2 0,2 —	2 2 1 2 2 —	0,1 (0,1) (0,1) 0,1 0,1 —	6*2 2 1*2,4 5*2,4 3*2,4 —	(0,7) (0,2) (0,1) (0,1) 0,7 —	20—30*3 2 1 2 5 —	(0,7) (0,2) (0,1) (0,7) (0,05) (0,05)	5—30 2 1 4 0,5 0,5	0,5 (0,5) (0,5) (0,5) (0,5) —	20 1 1 1 1,5 —

щие окрашиваются.

ямки. *3 Скорость почернения зависит от формы карбидов. *4 Матрица имеет матовый вид.

- V — 10%-ный раствор оксалата железа
- VI — 10%-ный раствор лимонной кислоты
- VII — 10%-ный раствор цитрата аммония
- VIII — 10%-ный раствор уксусной кислоты
- IX — 10%-ный раствор ацетата калия
- X — 10%-ный раствор ацетата меди
- XI — насыщенный раствор угольной кислоты
- XII — 10%-ный раствор карбоната натрия
- XIII — 10%-ный раствор карбоната аммония
- XIV — 10%-ный раствор цианида натрия
- XV — 10%-ный раствор цианида ртути
- XVIa — 10%-ный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$
- XVIб — 10%-ный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$; 10 г NaOH
- XVII — 10%-ный раствор молибдата аммония

Исследуемые образцы служат анодом, в качестве катода применяют платиновую проволоку (табл. 5).

Структурные составляющие специальных сталей выявляют с помощью следующих травителей:

- Ia — 10%-ный раствор NaOH
- Iб — 25%-ный раствор NaOH
- Iв — 50%-ный раствор NaOH
- IIa — 10%-ный раствор NaOH; барботаж O_2
- IIб — 10%-ный раствор NaOH; добавка H_2O_2
- IIв — 20%-ный раствор NaOH; барботаж O_2
- IIг — 20%-ный раствор NaOH; добавка H_2O_2
- III — 3%-ный (по массе) раствор NH_3
- IVa — нейтральный раствор пикрата натрия
- IVб — щелочной раствор пикрата натрия
- V — 10%-ный раствор бензоата натрия
- VIa — раствор: 10 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 100 мл H_2O
- VIб — раствор: 10 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 0,8 г NaOH; 100 мл H_2O
- VIв — раствор: 10 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 10 г NaOH; 100 мл H_2O
- VIIa — раствор: 4 г $KMnO_4$; 100 мл H_2O
- VIIб — раствор: 4 г $KMnO_4$; 1 г NaOH; 100 мл H_2O
- VIIв — раствор: 4 г $KMnO_4$; 4 г NaOH; 100 мл H_2O
- VIIIa — раствор $K[Cu(CN)_2]$
- VIIIб — раствор $K[Cu(CN)_2]$; 10%-ная добавка NaOH
- VIIIв — раствор $K[Cu(CN)_2]$; 25%-ная добавка NaOH
- VIIIг — раствор $K[Cu(CN)_2]$; 50%-ная добавка NaOH

Травление ведут в кипящих растворах (табл. 6).

Таблица 6
ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ТРАВЛЕНИЯ (МИН) СТРУКТУРНЫХ
СОСТАВЛЯЮЩИХ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ
С ПОМОЩЬЮ ТРАВИТЕЛЕЙ I—VIII (КИПАЮЩИЕ РАСТВОРЫ)

Структурная составляющая	Ia *1	Ia	Iб	Iв	IIa *1	IIб *1	IIв
Карбид железа	30	(5—10)	(5)	(3) *2	30	18	(20)
Карбид хрома	40	20	10 *2	5 *2	30	45	15
Карбид вольфрама	30	7	5 *2	0,75 *2	—	16	25
Карбид ванадия	30	17	5 *2	5 *2	—	40	—
Вольфрамид железа	(1—5)	(1)	(1,5)	(0,5)	—	(1)	—
Быстрорежущая сталь	(10)	(10)	(10)	(0,75) *2	—	(3—5)	(10)

Продолжение табл. 6

Структурная составляющая	IIг	III	IVa	IVб	V	VIa	VIб	VIв
Карбид железа	—	10	60	(5—10)	(30—47) *3	10	10	(5—10)
Карбид хрома	4	10	25	30	30	10	(10)	(1)
Карбид вольфрама	—	10	30	20	30	5	(1)	(0,5)
Карбид ванадия	—	10	30	15	30	5	(13)	(3—4)
Вольфрамид железа	—	10	(1)	(2)	(2—5)	5	(3)	(1)
Быстрорежущая сталь	(1)	10	10	(1,5)	—	10	10	(1)

Продолжение табл. 6

Структурная составляющая	VIIa	VIIб	VIIв	VIIIa	VIIIб	VIIIв	VIIIг
Карбид железа	5 *2	(5—10)	(3—5)	(5)	(3—5)	(3—5)	(1—5)
Карбид хрома	21 *2	(1)	(1)	—	—	6	5
Карбид вольфрама	1 *2	(1)	(0,25)	—	—	6	5
Карбид ванадия	1	(3)	(3)	—	—	17	5
Вольфрамид железа	6 *2	(1)	(1)	(0,25) *2	(1)	(1,5)	(0,25—0,5)
Быстрорежущая сталь	6 *2	(1)	(0,25)	—	—	(2)	(2—3)

Примечание. В скобках указано время, в течение которого происходит потемнение структурных составляющих.

*1 Травление при комнатной температуре. *2 Матрица шлифа имеет матовый вид.
 *3 Сферические карбиды окрашиваются незначительно.

МИКРОТРАВЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА, ХРОМА, МОЛИБДЕНА, КРЕМНИЯ, ВАНАДИЯ И ИХ СПЛАВОВ

Марганец, хром, вольфрам, молибден и кремний имеют техническое значение в основном как легирующие элементы. Жаропрочные сплавы на никельхромовой основе и сплавы вольфрама в этом отношении составляют исключение. Способы травления этих металлов имеют не очень большое практическое значение.

1. ВОЛЬФРАМ И СПЛАВЫ ВОЛЬФРАМА

Травитель 1 {10 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 10 г KOH; 100 мл H_2O }. Шрадер применяла этот реактив для выявления границ зерен вольфрама [1]. Реактив употребляют в свежеприготовленном виде. Продолжительность травления составляет несколько секунд. При слишком сильном взаимодействии реактив можно разбавить равным количеством воды.

Травитель 2а {10 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 90 мл H_2O }. *Травитель 2б* {0,3 г NaOH; 99,7 мл H_2O }. Незадолго перед употреблением из крепких растворов *2а* и *2б*, взятых в равных количествах, готовят травитель. Продолжительность травления составляет 20—120 с [2].

Травитель 3 {2,5 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 97,5 мл H_2O }. По стандарту ASTM структуру вольфрама этим реактивом выявляют в токе раствора. Непосредственно перед употреблением к раствору добавляют несколько капель аммиака.

Травитель 4 {3%-ный раствор H_2O_2 }. Шрадер использовала этот реактив для выявления тонкой структуры [1]. Продолжительность травления составляет до 10 мин. По данным ASTM, в качестве реактивов для выявления вольфрама можно использовать пероксид водорода или пероксид водорода + аммиак, смешанные в различных соотношениях. Травление производят в кипящем растворе.

Травитель 5 {33 мл HNO_3 ; 33 мл HF; 34 мл H_2O }. Эту смесь применяют для выявления тонкой структуры вольфрама.

Травитель 6 {водный раствор NaClO}. Для выявления границ зерен используют неразбавленный раствор при 50° С и очень длительном травлении [1].

Травитель 7 {50 мл 10%-ной HCl; 50 мл H_2O_2 }. *Травитель 8* {50 мл H_3PO_4 ; 25 мл H_2O_2 }. *Травитель 9* {25 г NaOH; 2 г пикриновой кислоты; 75 мл H_2O }. Сайкис [3] рекомендует реактивы 7 и 8 для исследования вольфрамкобальтовых сплавов с 10—70% W.

В сплаве с 46% W (приблизительно эвтектический состав) богатая вольфрамом эвтектическая составляющая окрашивается в черный цвет кипящим раствором 9 после 15 с травления.

2. ХРОМ И СПЛАВЫ ХРОМА

Травитель 10 [5%-ный раствор NaCl]. Для деформированных сплавов хрома Кролл [4] предлагает электролитическое травление соляной кислотой. Для этих целей более пригоден 5%-ный раствор хлористого натрия. Этот раствор, несмотря на шероховатость шлифа, позволяет лучше выявить структуру.

Травитель 11 [30 мл HCl; 15 мл HNO₃; 45 мл глицерина]. Эдкок [6] для выявления структуры хрома предлагает электролитическое травление смесью царской водки и глицерина.

Травитель 12a [10 г NaOH; 90 мл H₂O]. *Травитель 12b* [10%-ный раствор HCl]. Иеничек [5] для выявления структуры хрома предлагает электролитическое травление. Электролитическое травление 10%-ным гидроксидом натрия или раствором тиосульфата натрия позволяет провести последующую обработку 10%-ной соляной кислотой в течение 5—8 с без токовой нагрузки. Структура, выявленная таким образом, может быть замаскирована голубоватыми иглами хлорида хрома, которые осаждаются на поверхности шлифа. Электролитическое травление в кипящем 30—40%-ном растворе соляной кислоты рекомендуется также для литого хрома, в этом случае образцы служат катодом [5].

3. МОЛИБДЕН И ВАНАДИЙ

Травитель 13 {10 г NaOH; 30 г K₃[Fe(CN)₆]; 60 мл H₂O}. Кунс [7] травил спеченный и карбидсодержащий молибден после механической полировки щелочным раствором (рис. 59). Выявление структуры улучшается, если травящую полировку проводят раствором с добавкой феррицианида калия.

Травитель 14 [водный раствор щавелевой кислоты]. Электролитическое травление этим раствором позволяет получить контрастную картину поверхностей зерен.

Травитель 15 [50%-ный раствор HNO₃]. Этот раствор наряду с раствором 5 и 14 используют для травления молибдена. Последующие промывку и травление проводят соответственно в концентрированной соляной кислоте и в смеси аммиак + пероксид водорода.

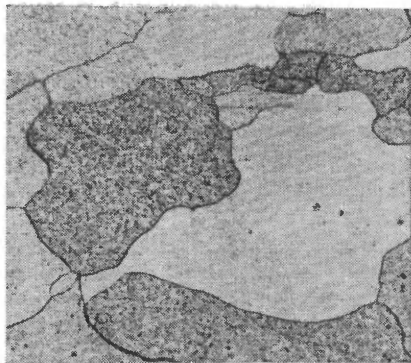


Рис. 59. Чистый молибден после травления реактивом 13, 10 с, $\times 200$

Травитель 16 [раствор KMnO_4 ; добавка HCl]. *Травитель 17* [раствор HF]. Два способа травления рекомендует Ролл [8] для выявления степени чистоты кремния. Травление раствором 16 происходит в присутствии хлора. Кварцевые включения не травятся в течение 3-ч обработки при 50°C , но другие силикаты хорошо выявляются.

При применении реактива 17 зерна кварца вытравливаются уже через 10 мин, причем на поверхности шлифа в этих местах образуются ямки.

Травитель 18 [5 мл HNO_3 ; 5 мл HF ; 90 мл H_2O]. Этот реактив, по данным Темплина [9], пригоден для исследования чистого кремния: как и у аустенитных сталей, выявляются границы зерен и двойников.

Травитель 19 [водный раствор кислот: HNO_3 , HF , H_2SO_4]. Раствор, приготовленный из равных объемов этих кислот, применен Кирнером [22] для исследования трещинообразования ванадиевых монокристаллов. Он выявляет трещины в направлении (110). Этот реактив наиболее пригоден для выявления фигур травления и определения ориентации кристалла.

Травитель 20 [50 мл H_2O_2 ; 50 мл 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$]. Шульце [23] предлагает этот водный раствор для выявления структуры молибдена.

Глава X

МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ ТИТАНА И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

У чистого титана обрабатываемый слой легко повреждается. Для устранения повреждения после механической обработки проводят многократную тонкую полировку. Сплавы титана в зависимости от содержания легирующих элементов легче подготовить к металлографическим исследованиям.

Ниже приведены реактивы для травления титана и его сплавов.

Травитель 1 [2 мл HNO_3 ; 2 мл HF ; 96 мл H_2O]. Шрадер [1] использовала этот раствор для выявления границ зерен и включений. Продолжительность травления, по данным Мак-Квиллена [2], составляет 15—30 с.

Травитель 2 [16 мл HNO_3 ; 16 мл HF ; 68 мл глицерина]. Выявление структуры раствором 2 осуществляется так же, как и реактивом 1, только взаимодействие протекает медленнее и более дифференцированно. Продолжительность травления составляет 15—30 с [2]. Используют только свежеприготовленные растворы.

Более быстрое взаимодействие происходит при повышении концентрации плавиковой и азотной кислот. Так, Цвикер [4]

применял смесь из одной части плавиковой кислоты, одной части азотной кислоты и двух частей глицерина. Продолжительность травления составляла 5—10 с.

Для выявления карбида титана Штарк [6] использовал смесь равных объемов азотной и плавиковой кислот. Продолжительность травления составляла 3—5 мин.

Травитель 3а [10 мл HF; 90 мл H₂O]. *Травитель 3б* [10 мл H₂SO₄; 90 мл H₂O]. Разработанные и опробованные Клеммом реактивы наиболее

пригодны для исследования чистого титана и структуры титановых сплавов, например TiCr5Al3 (рис. 60), TiAl5Cr2Mo2, TiAl6V4 и т. д. Продолжительность травления составляет 30—60 с. Раствор 3 можно использовать в качестве макротравителя для выявления волокон и других макроявлений, при этом продолжительность травления может быть увеличена до 15 мин. Если реакция происходит слишком бурно, что наблюдается редко, то применяют 5%-ные и более разбавленные растворы кислот.

Энке и Марголин [3] проводили тепловое и электролитическое травление.

Способ теплового травления применим только для простых структур. Электрополированные и травленные образцы нагревают в муфельной печи при 600° С в течение 60 с, и вследствие окисления фазы по-разному окрашиваются.

При электролитическом травлении катодом служит пластина из высококачественной стали, торец которого соприкасается с хлопчатобумажным тампоном, пропитанным 10%-ным раствором цианида натрия (электролит). При силе тока 0,14 А и напряжении 8—10 В продолжительность травления составляет 60 с. При указанном напряжении, особенно у титаномарганцевых и титаномарганцевожелезных сплавов часто нельзя идентифицировать отдельные фазы. Разделение можно получить при более высоком напряжении, но в этом случае при удалении катода образуется электродуга.

При электролитическом «интегральном» способе травления образец, подключенный в качестве анода, вводят в электролизную ванну через круглое отверстие и устанавливают на бакелитовую пластинку толщиной 2—6 мм, изолирующую катод (пластина из специальной стали). Используют электролит следующего состава: 5 г щавелевой кислоты; 5 г лимонной кислоты; 5 мл 85%-ной H₃PO₄; 10 мл молочной кислоты; 35 мл H₂O; 60 мл этилового спирта.

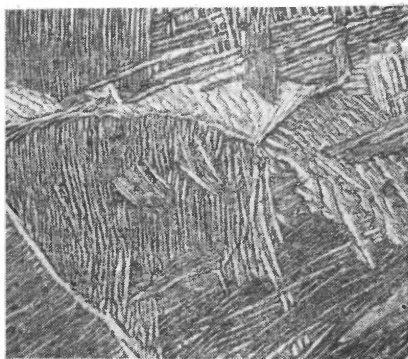


Рис. 60. Титановый сплав TiCr5Al3 после травления реактивами 3а и 3б, 30 с, $\times 250$

Электролит, разбавленный равным количеством глицерина, позволяет лучше контролировать выявление структуры вследствие большей продолжительности травления. Контрастная картина получается при напряжении 100—130 В. При травлении по этому способу электрическая дуга не образуется.

Глава XI

МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ ЧУГУНОВ

Белый и серый закристаллизованный чугуны травятся проще, чем все остальные серые марки, у которых основу структуры составляет перлит. Некоторые трудности травления серых чугунов связаны с внедрением графита, незначительная капиллярная сила которого достаточна, чтобы удержать определенное количество реактива. Поэтому при промывке и сушке непосредственное перлитное окружение графита окрашивается вследствие дополнительного слабого травления.

1. МАКРОТРАВЛЕНИЕ

В отличие от сталей, имеющих обширную область макротравления вследствие различной обработки, макротравление чугунов ограничивается выявлением первичной (литой) структуры. Реактивы, содержащие соли меди и выявляющие макроструктуру стального фасонного литья, не пригодны для чугунов. Несмотря на это, Митше [1] пытался применить реактив Оберхоффера для выявления макроструктуры чугуна. Однако были получены неудовлетворительные результаты. Отрицательный результат обусловлен составом чугунов. Ролл [2] применил способ отпечатков, по Бауманну, для выявления макроструктуры белого и серого чугунов. Этот способ использовали также Ханеманн и Шрадер [3]. Выявление возможно благодаря марганцевым сульфидам, которые в доэвтектическом чугуне кристаллизуются в основном в дендритной форме, а в заэвтектических чугунах — в форме сетки. Однако не всегда марганцевых сульфидов достаточно для воспроизведения макроструктуры, если они содержатся в небольшом количестве, то не имеют характерной формы расположения.

Травитель 1 [смесь серной и борной кислот]. Способ, введенный Юрихом [4] для выявления первичной структуры чугунов, осуществляют следующим образом: капают концентрированную серную кислоту (основную составляющую реактива) на поверхность шлифа. Затем добавляют равное количество химически чистой борной кислоты, какого-либо безводного бората или муравьиной кислоты (восстановители) и смешивают с древесными опилками. Добавка восстановителей тем больше, чем легче окис-

некоторые образцы. После травления образец промывают в течение нескольких секунд. Если образуется окисная пленка, травление с промежуточным полированием повторяют несколько раз.

Богатые фосфором и серой участки взаимодействуют с реактивом сильнее и темнеют. Повторное травление серной кислотой не проводят, если один из восстановителей препятствует окислению поверхности шлифа. С увеличением количества и величины графитовых частичек повышается склонность к окислению. Поэтому гематитовые чугуны приходится многократно травить.

Как показали исследования Виттмозера [5], реактив растворяет γ -твердый раствор только в непосредственном окружении примесей, выделившихся в конце кристаллизации, т. е. макротравление характеризует только конец кристаллизации. Поэтому невозможно проследить с помощью этого реактива весь процесс кристаллизации. В справочнике [31] приведены различные реактивы для выявления литой структуры. При низком содержании фосфора используют раствор 1 [4].

Травитель 2а [4 мл HNO_3 ; 96 мл этилового спирта]. *Травитель 2б* [10 г CrO_3 ; 100 мл H_2O]. При исследовании литой структуры Вуд [6] выявлял структурную сетку в чугуне путем кратковременного травления раствором 2а с последующим 2-мин промыванием в растворе 2б. Сетка отчетливо проявляется только после многократного полирования и травления, причем желтое окрашивание, появляющееся вначале, при травлении раствором 2б исчезает. Особенно легко сетка может быть выявлена после термообработки при 850—900° С.

Первичная структура чугунов, выявляемая этим реактивом, характеризуется фосфидной сеткой, но при этом одновременно слишком сильно выявляется вторичная структура.

Травитель 3 [2 г пикриновой кислоты; 25 г NaOH ; 75 мл H_2O]. Этот реактив, по данным Бургланда и Майера [7], выявляет первичную структуру в чугунах, если образцы после обычного травления в кипящем растворе оставить в нем на 7—10 мин во время охлаждения. Поверхность шлифа покрывается темной пленкой, фосфидная сетка лежит в светлой зоне, поэтому равноосная структура, реже дендритная, четко видна. После травления щелочным раствором пикрата натрия темнеет только цементит.

В ковком (американском) чугуне с черной сердцевиной дендритная структура отчетливо выявляется раствором 3: проявляется картина первоначального белого ковкого чугуна, а зоны, которые соответствуют расположению ледебуритного цементита перед отжигом, остаются не окрашенными. В белых (европейских) ковких чугунах этот раствор не выявляет дендритную структуру. Поверхность шлифа одновременно темнеет вплоть до окисленных крайних зон, но при этом не наблюдается никакого различия в строении, так же как у всех других марок чугуна.

Травитель 4 [холоднонасыщенный водный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 1 г KHSO_3 на 50 мл раствора]. Этот реактив не имеет недостатков

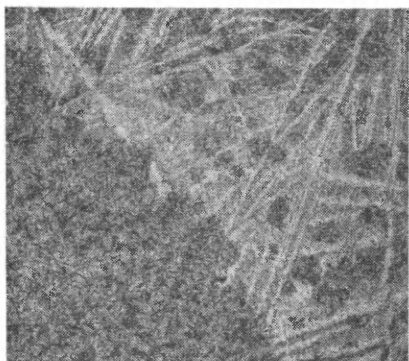


Рис. 61. Половинчатый чугун после травления реактивом 4, 45 с, $\times 5$

других травителей и может быть использован для выявления первичной структуры всех марок чугунов и ликвации фосфора в них (рис. 61).

Как показали Чикель и Клемм [8], с помощью этого травителя можно проследить процесс кристаллизации чугунов. Выявление концентрации фосфора в каждой фазе кристаллизации служит не только для объяснения нормальной и аномальной кристаллизации, но также обуславливает возможность возникновения термодинамически обоснованной двойной системы.

Клемм [9] использовал способ отпечатков для того, чтобы различить серые и белые зоны в чугунах. Способ наиболее пригоден для смешанных сортов чугунов и отбеленного чугуна.

После травления тиосульфатом натрия (I) бромсеребряную бумагу или диапозитивную пластинку (неотфиксированные) обрабатывают в 1%-ном водном растворе соляной кислоты, удаляют ее избыток и прижимают к шлифу на 10 с. Участки с ледебуритом и фосфидной эвтектикой на отпечатке выглядят светлыми.

Травитель 5 [40 мл H_2SO_4 ; 4 г $FeCl_3$; 2 г $Na_2S_2O_3$; 100 мл H_2O]. Этот реактив, по данным Ридла [36], пригоден для травления первичной структуры всех марок чугунов.

2. МИКРОТРАВЛЕНИЕ

Реактивы для выявления общей структуры

Чугун имеет такую же металлическую основу, как и сталь (дополнительно в серых закристаллизованных чугунах имеется графит). В белых закристаллизованных сплавах на местах графита образуется цементит. Поэтому для выявления структуры обычных и легированных чугунов можно применять те же реактивы, что и для нелегированной и специальных сталей, кроме того, предложены специальные реактивы для выявления графита.

Растворы тиосульфата натрия (I) и (II) пригодны, по данным Клемма [10], не только для выявления общей структуры или распределения цементита, но также для микротравления фосфора во всех нелегированных марках чугуна.

Методы окрашивающего травления для нелегированных сталей используют также для чугунов. Особое значение имеет тепловое травление, так как различные структурные составляющие чугу-

нов, а также фазы фосфидной эвтектики можно различать по окраске.

Серые марки чугунов с преобладанием феррита в структуре травят с выявлением границ или поверхностей зерен феррита.

При выявлении поверхности зерен проводят предварительное травление реактивами на перлит, после чего травят поверхности зерна.

Чтобы не было цветовой побежалости вокруг графита, для всех микроскопических выявлений структуры чугунов рекомендуют следующую последовательность травления:

- а) обезжиривание образца (что является не обязательным, если применяют спиртовой реактив);
- б) высушивание в токе воздуха;
- в) травление;
- г) непосредственная нейтрализация 10%-ным раствором гидроксида натрия или калия;
- д) промывка в дистиллированной воде;
- е) промывка в чистом спирте, который испаряется без остатка;
- ж) сушка образца в токе воздуха.

Травитель 6 [2 мл HNO_3 ; 78 мл насыщенного спиртового раствора пикриновой кислоты; 20 мл H_2O]. Болтон [11] применил этот реактив для выявления структуры серого чугуна. Он действует быстро, равномерно и отчетливо выявляет структуру феррита, перлита и фосфидной эвтектики. Для исследования при больших увеличениях продолжительность травления составляет 4—5 с.

Травитель 7 [2,5 мл HCl ; 5 г пикриновой кислоты; 90,5 мл этилового спирта]. Этот реактив Валента [12] применил для легированного чугуна с высоким содержанием хрома и углерода. Продолжительность травления составляет в γ -области 15 с, в δ -области — меньше 1 с.

Травитель 8 [2—3 мл HNO_3 ; 97—98 мл этилового спирта]. Под действием этого реактива поверхность становится более шероховатой, чем при травлении реактивами с пикриновой кислотой. Чтобы разделить перлит и феррит, содержащий кремний, Кампбелл [13] травил определенные марки серого чугуна с высоким содержанием кремния 2%-ным раствором азотной кислоты.

Травитель 9 [0,5—1 г пикриновой кислоты; 50 мл амилацетата; 50 мл этилового спирта]. Реактив 9, разработанный Клеммом, является лучшим реагентом для выявления микроструктуры чугунов, в том числе ковкого. Травление, протекающее не очень быстро (20—30 с), не вызывает перетравливания и позволяет получить чистую и контрастную структуру (рис. 62).

Травитель 10 [10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 90 мл H_2O]. Этот реактив травит как зерна феррита, так и перлит; фосфидная эвтектика при этом остается нетравленной (белой). Этот раствор применяют для исследования при небольших увеличениях и для определения количественных соотношений между ферритом и фосфидом.

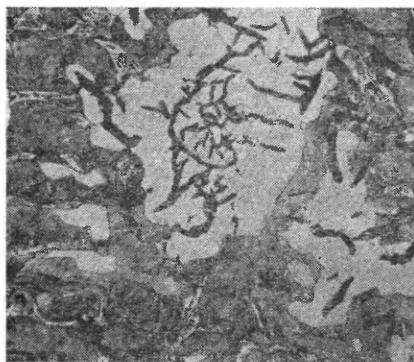


Рис. 62. Чугун после травления реактивом 9, 20 с, $\times 300$

Травитель 11 [5 г м-нитробензолсульфоновой кислоты; 95 мл этилового спирта]. Этот реактив, разработанный де Рейном и Дарнисом [14], наиболее пригоден для белых закристаллизованных чугунов.

Травитель 12 [5 г NiCl_2 ; 25 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Этот «графитовый травитель», разработанный Гирардетом [15], быстро действует на графит локально и деполяризующе. При этом каждая графитовая частица может быть исследована по ее окружению. Форму

и величину графитовых частиц можно оценить количественно так же, как в нетравленном состоянии.

На тщательно полированную поверхность шлифа раствор наносят стеклянной палочкой и после короткого взаимодействия промывают аммиачной водой или спиртом.

Травитель 13 [10 г CrO_3 ; 2 мл H_3PO_4 ; 90 мл H_2O]. Этот раствор Болтон [11] применял для выявления серы в графите. Реактив тонким слоем наносят на поверхность шлифа и исследуют под микроскопом, который имеет большое фокусное расстояние.

Выделяющиеся пузырьки сероводорода указывают на наличие серы.

Малиночка и Ковальчук [35] выявляли эвтектические и заэвтектические карбиды путем термического травления при 300—350° С в высококремниевых чугунах с содержанием, %: С 1,5; Si 5,8; Mn 0,06; P 0,005; S 0,004 и Sn 0,12. При этом они наблюдали склонность к графитизации отдельных карбидных фаз.

Для выявления микроструктуры чугунов используют селективное растворение при катодном травлении.

Исследования были проведены при следующих режимах:

	I	II
Плотность разрядного тока, mA/cm^2	0,5—1	2,5—3
Напряжение ускорения, кВ	1,5—2	3,5—4
Давление газа, мм рт. ст.	$2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
Продолжительность обработки, мин	15—25	50—60

* Изменение параметров травления вызвано менее глубоким вакуумом.

По этим режимам были получены одинаковые результаты травления.

Фосфидная эвтектика встречается во многих марках чугунов, за исключением чугунов с очень небольшим содержанием фосфора (гематитовый чугун). В зависимости от химического состава чугуна фосфидная эвтектика может быть двойной при ферритной основе. В метастабильном половинчатом или белом чугуне выделяется тройная эвтектика. В честь Стида по предложению Совира [16] тройная фосфидная эвтектика названа «стеадит». В то время как двойная фосфидная эвтектика состоит из двух фаз фосфида (Fe_3P) и твердого раствора, стеадит содержит фосфид, цементит и твердый раствор. Состав стеадита, %: С 1,96; Р 6,89 и Fe 91,15; температура кристаллизации составляет 950°C , т. е. на $\sim 200^\circ\text{C}$ ниже температуры кристаллизации ледебурита.

При высоком содержании углерода и особенно кремния, в отливках с большим поперечным сечением при медленном охлаждении образуется фосфидная эвтектика при содержании 2—3% Si в соответствии со стабильной диаграммой состояния. Вместо стеадитного цементита образуется графит, который, как правило, кристаллизуется на уже имеющемся эвтектическом графите. Вырожденная двойная фосфидная эвтектика названа Барденхойером и Кюнцелем [17] «псевдобинарной».

Фосфидная эвтектика, как исключение, может выделяться в стальном фасонном литье. Образование при этом двойной эвтектики связано с сильным торможением равновесия вследствие недостаточной диффузии фосфора во время кристаллизации.

При выявлении углерода или перлита видимым становится только твердый раствор фосфидной эвтектики. При этом можно отчетливо различить фосфидную эвтектику от ледебурита в виде тонкоточечного распределения. Эта эвтектическая смесь кристаллов — γ -твердый раствор, распавшийся на перлит. Очень трудно установить, является ли тонкая эвтектическая смесь кристаллов перлитной, так как из-за их большой поверхности происходит распад фаз, вследствие которого перлитный цементит выделяется из стеадитного. Таким образом, фосфидно-эвтектическая смесь кристаллов при комнатной температуре является ферритной. В двойной фосфидной эвтектике иначе, так как стеадитный цементит как компактно сформированная фаза отсутствует к началу образования перлитного цементита из эвтектического твердого раствора.

Фосфид и цементит трудно отличить друг от друга. Это привело к разработке новых способов травления для идентификации указанных фаз.

Травитель 14a [20 мл HNO_3 ; 80 мл H_2O]. *Травитель 14b* [25 мл HNO_3 ; 75 мл этилового спирта]. Глубокое травление является единственным видом макротравления, которое приводит к выявлению фосфидной эвтектики. Применяют 20%-ные водные и 25%-ные спиртовые растворы азотной кислоты [18, 19].

Травление полированных образцов продолжают до потемнения основы (1—3 мин). Фосфидная эвтектика в противоположность ферриту и перлиту долгое время не взаимодействует с реактивом. Если количество фосфидной эвтектики достаточно, то по ее расположению можно различать глобулярную и дендритную кристаллизацию.

Травитель 15 [2 г пикриновой кислоты; 25 г NaOH; 75 мл H_2O]. Этот реактив окрашивает только стиадитный, ледебуритный и перлитный цементит. Фосфид железа и твердый раствор остаются нетравленными (светлыми) и поэтому не различаются. После предварительной обработки азотной кислотой, которая растворяет твердый раствор, можно различать все три фазы. Жуков [41] использовал кипящий спиртовый раствор пикрата натрия в качестве окрашивающего средства для выявления микросегрегации кремния. Кейль и Митше [20] применили для выявления фосфида пикрат натрия. При использовании нейтрального раствора пикрата натрия после предварительного травления также различают три фазы, при этом окрашивается только фосфид; цементит и твердый раствор остаются светлыми. Травление кипящим, слабонасыщенным водным раствором проводят в течение 1,5 ч. Нейтральный раствор пикрата натрия все же имеет слегка кислую реакцию. Многократная перекристаллизация позволяет получить абсолютно нейтральную соль. Пикрат натрия высаливают холодным насыщенным раствором карбоната натрия из насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. При фильтрации пикрат натрия промывают холодной водой, затем растворяют в теплой и трижды перекристаллизовывают. Пикрат натрия легко взрывается, поэтому высушивание проводят при косвенном нагреве.

Для удаления избытка пикриновой кислоты и щелочи можно промывать соль спиртом.

Травитель 16 {10 г NaOH; 10 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 100 мл H_2O }. Этим раствором фосфид железа отчетливо окрашивается при 50° С в течение 3 мин. Цементит окрашивается только после длительного травления. Перед использованием требуется готовить свежий раствор. Мейер [7] при выявлении цементита и фосфида в тройной и псевдобинарной фосфидных эвтектиках нагревал раствор до 60° С. После нескольких секунд травления фосфид железа принимает окраску от светло-желтой до золотой или темно-коричневой. Цементит начинает окрашиваться после длительного травления.

Травитель 17a [15 г Br; 30 мл H_2O]. *Травитель 17b* [20 г NaOH; 50 мл H_2O]. По способу бром — бромистый калий Гирардет [21] смешивал на часовом стекле несколько капель раствора 17a с равным количеством капель раствора 17b и наносил стеклянной палочкой на поверхность шлифа. Раствор 17a хранят в пробирке с притертой пробкой, раствор 17b — в пробирке с резиновой пробкой. После взаимодействия в течение 3—5 мин шлиф промывают аммиачной водой и высушивают. При этом не касаются

поверхности шлифа, чтобы не повредить осадившуюся пленку. Фосфид железа оказывается голубым или коричневатым.

Портевин [22] для окрашивания фосфида железа использовал свежеприготовленный раствор: 5 г NaOH; 20 мл H_2O ; 1 мл Br. Травление происходит в холодном растворе.

Травитель 18 [спиртовой раствор азотной кислоты; добавки $FeCl_3$ и $CuCl_2$]. Фогель [23] для разделения фосфида железа и цементита применил в качестве реактива крепкий спиртовой раствор азотной кислоты (концентрация добавок не указана). При этом фосфид железа остается светлым, цементит окрашивается, а тройной твердый раствор становится темным. Автор использовал этот реактив без добавки $CuCl_2$. Такой реактив, по данным Хайке и Герлаха [24], дает неудовлетворительные результаты, так как сильно растворяет углерод; цементит и фосфид остаются светлыми, а твердый раствор сильно травится.

Травитель 19a [2 мл HNO_3 ; 98 мл этилового спирта]. *Травитель 19б* [10 мл HCl; 10 г виннокаменной кислоты; 10 г квасцов; 10 г $FeCl_3$; 2 г $Fe_2(SO_4)_3$; 100 мм этилового спирта; 100 мл H_2O]. *Травитель 19в* [10 г KOH; 90 мл H_2O]. *Травитель 19г* [10 г KOH; холодонасыщенный раствор $KMnO_4$; 90 мл H_2O]. Реактивы на фосфид Хайке и Герлахом [24] разработаны к тому же самому времени, что и Кюнкем. Они позволяют надежно выявлять три фазы стеадита. Даже при самом тонком эвтектическом образовании фазы различаются достаточно отчетливо. В растворе *19a* образец слегка предварительно протравливают, промывают в дистиллированной воде и высушивают. В растворе *19б* проводят кратковременное травящее полирование и без промывки переносят образец в раствор *19в*, из которого также без промывки его переносят в раствор *19г* на 1 мин. Затем образец еще раз ненадолго опускают в раствор *19в*, промывают в дистиллированной воде и высушивают.

При недостаточном окрашивании фосфида повторяют травление в растворах *19в* и *19г*. Структура, выявленная только в растворах *19a* и *19г*, неконтрастная и нечистая.

Фосфид окрашивается в цвета от светло-коричневого до темно-коричневого, цементит остается светлым, твердый раствор выглядит темным или имеет синеватый оттенок (рис. 63). Если фосфидную эвтектику предварительно не протравить в растворах *19a* и *19б*, то цементит и твердый раствор остаются светлыми. При



Рис. 63. Тройная фосфидная эвтектика (стеадит) в половинчатом чугуне после травления реактивами *19a—г*. $\times 700$

последующем травлении раствором 19г цементит окрашивается в цвета от желтого до светло-коричневого, фосфид железа становится темно-коричневым, а твердый раствор остается светлым (не травится).

В двойной фосфидной эвтектике, особенно в чугунах, склонных к графитообразованию, фосфид железа выявлять несколько труднее. Фосфид эвтектики принимает часто менее темную коричневую окраску, которая не только не усиливается при повторном травлении, но может даже исчезнуть. Это своеобразное поведение фосфида железа необходимо учитывать при выявлении структуры.

В работах [25—28] приведены данные о выявлении фосфидной эвтектики тепловым травлением: фосфид железа окрашивается при нагревании медленнее, чем цементит.

Интенсивность окрашивания структурных составляющих и фаз можно повысить путем легкого предварительного травления. Болтон [11] применил для этого 2%-ный раствор фосфорной кислоты. Эта обработка требует, однако, большого опыта [29].

Гоеренс и Доббелштейн [28] после нагрева проводили полировку в течение нескольких секунд, которая снимает окраску с цементита, а фосфид и другие структурные составляющие остаются окрашенными.

Кюнкель [30] для выявления строения фосфидной эвтектики комбинировал химическое травление с тепловым.

Таблица 7

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКРАШИВАНИЕ ФАЗ СЕРОГО ЧУГУНА
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УВЕЛИЧЕНИЯХ

Цвет образца		Стеадит	
визуальное наблюдение	× 100	× 100	× 500
Желтый	Желто-коричневый	Белый	Белая основа с темными точками
Коричневый	Светло-коричневый	Светло-серый	Серая основа с пурпурными вкраплениями
Темно-коричневый, переходящий в пурпурный	Коричневый с пурпурным оттенком	Темные точки на эвтектике	Голубые точки, дендриты с красноватыми краями
Пурпурно-красный с голубыми точками	Красный, голубой	Пурпурные края	Желто-красная основа
Бело-голубой	Голубой и белый	—	Красная основа с белыми точками

* На желтом фоне образца черный, матовый с пурпурными краями. ×100.

Для выявления эвтектических фаз применяют следующие способы травления:

I. Чисто полированный образец травят пикриновой кислотой до растворения эвтектических кристаллов твердого раствора; затем образец промывают, высушивают и погружают на 1 мин в кипящий 5—8%-ный раствор хромовой кислоты. После промывки и сушки шлиф становится желто-коричневым. Если структура преимущественно перлитная, то фосфидная эвтектика при термическом травлении едва окрашивается. При равномерной цветовой побежалости и ферритной основе фосфидная эвтектика окрашивается в более темный тон. Образец при нагревании окрашивается тем темнее, чем больше перлита, и тем светлее, чем больше феррита.

После такого травления цементит оказывается светлым, почти белым, фосфид железа слегка окрашивается, а твердый раствор чернеет.

Выявление фосфида и цементита при наличии цветов побежалости возможно вследствие незначительной шероховатости фосфида, возникающей под действием хромовой кислоты.

II. Образцы, протравленные по способу I, обрабатывают спиртовым раствором соляной кислоты для удаления окисной пленки. При этом сохраняются контуры, возникшие при обработке хромовой кислотой вследствие незначительной разницы по высоте между отдельными фазами. При повторном нагреве цементит окрашивается быстрее фосфида. Фосфид железа еще светлый,

Графит *	Феррит	Перлит
× 500	× 500	× 500
Голубые точки по краям Красный, пурпурно-красный, по краям белый Ярко-голубой, пурпурный по краям Ярко-голубой, пурпурный по краям Бело-голубые края	Коричневый с голубыми точками От коричневого до пурпурно-красного с голубыми точками Ярко-голубой Голубой, белый Голубой, белый	Белый цементит, коричневый феррит Коричневый (× 100) Пурпурно-красный, голубой Красный, пурпурно-красный Голубой, пурпурно-красный

цементит окрашен, твердый раствор черный. Чем тоньше зерно эвтектики, тем короче должна быть обработка хромовой кислотой при способе I.

По способу II эвтектические фазы лучше различаются, так как в способе I возникают трудности при выявлении твердого раствора особенно в тонковыделившейся эвтектике.

В табл. 7—9 приведены цвета, в которые окрашиваются фазы чугунов при термическом травлении.

Т а б л и ц а 8

ИЗМЕНЕНИЕ ОКРАСКИ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ И ФАЗ
В ЧУГУНАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ТРАВЛЕНИИ
С ПОВЫШЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ 200 ДО 400° С

Перлит: 0,6% Р; 0,75% С	Феррит	Цементит	Фосфид железа	Сульфид марганца
Белый	Белый	Белый	Бледно-желтый	Бледный, лавандово-голубой
Бледно-желтый	»	»	То же	То же
То же	»	»	»	»
Желтый	Бледно-желтый	»	»	»
Желто-коричневый	Желтый	Бледно-желтый	»	»
Коричневый	Желто-коричневый	Желтый	»	»
Пурпурно-красный	Коричневый	То же	»	Между бледно-желтым и желтым
Голубой	Пурпурно-красный	Желтовато-коричневый	»	То же
То же	То же	Желто-коричневый	Между желтым и бледно-желтым	»
»	Голубой	Коричневый	Желтый	»
Светло-голубой	Голубой	Коричневый	Желтовато-розовый	Между бледно-желтым и желтым
То же	Светло-голубой	Красно-коричневый	Светло-лиловый	Светло-коричневый
Светлый, цвет зеленого гороха	То же	Пурпурно-красный	Зеленоватый	То же
То же	Светлый, цвет зеленого гороха	Голубой	Желтый	»
Бледно-желтый	Бледно-желтый	—	—	—
Белый	Белый	—	—	—

Т а б л и ц а 9

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКРАШИВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ
И ФАЗ ПРИ РАЗНЫХ ВЫДЕРЖКАХ

Выдержка, мин	Перлит: 0,6% Р; 0,75% С	Феррит	Цементит	Фосфид железа
------------------	----------------------------	--------	----------	---------------

Температура нагрева 232° С

1	Бледно-желтый	Белый	Бледно-желтый	Белый
4	Желто-коричневый	Бледно-желтый	То же	То же
10	То же	Темно-желтый	»	»

Температура нагрева 280° С

1	Коричневый	Желтый	Коричневато-желтый	Белый
2	Пурпурно-красный	Красновато-коричневый	То же	То же
3	Темнее пурпурно-красного	Коричневый	»	»
4	Голубой	Пурпурно-красный	»	Светло-желтый
6	То же	То же	Оранжево-коричневый	То же
11	»	Голубой	Красно-коричневый	Желто-розовый
15	Светло-голубой	То же	Коричневый	Светлый желто-розовый
30	Светло-голубой	Светло-голубой	Пурпурно-коричневый	Светло-лилово-голубой

Температура нагрева 326° С

1	Пурпурно-красный	Красный	Желто-коричневый	Светло-желтый
2	Темно-голубой	Пурпурно-красный	Красно-коричневый	То же
3	То же	То же	То же	»
4	»	»	»	»
5	»	Темно-голубой	»	Желто-розовый
6	Светло-голубой	Бледно-голубой	Пурпурно-красный	То же
7	Цвет зеленого гороха	То же	То же	»
8	То же	»	»	»
9	Бледно-желтый	»	»	Пурпурно-красный
10	То же	»	»	Светло-лилово-голубой

ВЫЯВЛЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Металлографическое понятие «степень чистоты» связано с микроскопическими исследованиями включений, которые проводятся главным образом в нетравленном состоянии. Безупречное приготовление образца чрезвычайно важно для определения степени чистоты.

К включениям относят соединения металлов с неметаллами (металлоидами). Но не все эти соединения принадлежат к включениям. В железных технических сплавах наряду с такими соединениями, как цементит (карбид), фосфид и нитрид, образуются нерастворимые соединения: оксиды, сульфиды, силикаты и т. д.

Кастро и Портевин [1] предложили следующую классификацию: включения — силикаты, алюминаты, окислы, сульфиды; металлические соединения — нитриды, карбиды и фосфиды.

Характерным для нитридов, карбидов и фосфидов является то, что они, за исключением небольшого числа нитридов, невидимы в нетравленном состоянии, в то время как другие соединения обнаруживаются благодаря своей собственной окраске. Нитриды титана и циркония обнаруживаются благодаря своей красновато-глянцевой окраске и особой форме (куб). В соответствии с их химическим поведением и формой выделения оба нитрида нужно причислить к включениям.

Включения в сталях и чугунах содержатся в относительно тонко распределенной форме. Если они возникают во время металлургического процесса при выплавке, особенно при раскислении, то их обозначают как эндогенные. Экзогенные включения, обуславливаются внешними условиями (печные шлаки, частички огнеупорной кладки). Последние выделяются своим гетерогенным строением и своей необычной величиной.

Степень чистоты стали определяется в основном содержанием фосфора и серы. Фосфор вследствие склонности к ликвации, даже при относительно небольших содержаниях серы ($\sim 0,03\%$), может оказывать неблагоприятное влияние на механические свойства.

Форма включений, различная отражательная способность и их поведение по отношению к кислотам, щелочам и определенным растворам солей — все это используется для идентификации. Кроме этого, иногда для распознавания включений применяют механические способы испытания (определение твердости методом царапания и микротвердости), при этом минимальные размеры включений, например при измерении микротвердости, должны превышать удвоенную длину диагонали отпечатка.

Наиболее надежно включения распознают при микроскопических исследованиях в поляризованном свете. Этим способом

были выявлены следующие включения в сталях [2]: FeS; CoS; NiS; MoS₂; Al₂O₃; Fe₂O₃; BeO; AlN; Fe₂N (гексагональная кристаллическая решетка); MnS₂, FeO·Cr₂O₃; FeO; Fe₃O₄; Fe₄N; TiN; ZrN (кубическая кристаллическая решетка); сложные силикаты MeO·SiO₂, например (FeO, MnO)·SiO₂ с гексагональной триклинной решеткой; а также CrS, кристаллическое строение которого не установлено.

2. СПОСОБЫ ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ

Макротравление

В гл. V были подробно описаны макроскопические способы выявления сульфидов и окислов.

Травитель 1 [2,5 г I; 6 г KI; 100 мл H₂O]. Этот реактив для макротравления предложил Гоеренс [3]. Чисто отшлифованную и полированную поверхность шлифа травят в течение нескольких секунд. Включения оказываются видимыми вследствие предпочтительного травления основы, непосредственно окружающей включения. Благодаря этому видны даже самые мелкие включения (рис. 64).

Микротравление

Сульфиды

При содержании серы 0,03% в стали она находится в сульфидных включениях. В жидкой стали сера полностью растворяется и выделяется только при кристаллизации. При отсутствии марганца образуется сульфид железа FeS. Этот сульфид образует с железом эвтектику (температура плавления 985°С), которая выделяется при кристаллизации на границах зерен твердого раствора. Вследствие незначительного количества сульфида железа эвтектика является выроджденной, поэтому она выделяется в виде оторочки FeS. При ковке в результате оплавления этой эвтектики может произойти разрушение металла, называемое красноломкостью.

При наличии марганца образуется сульфид марганца MnS или правильнее двойной сульфид FeS + MnS (железомарган-



Рис. 64. Распределение включений в томасовской стали после травления реактивом 1, X 8

белый сульфид). Окраска включений с увеличением содержания марганца изменяется от грязно-желтого (FeS) до сизого цвета. Эвтектика железо + железомарганцевый сульфид имеет более высокую температуру плавления и поэтому не оказывает отрицательного влияния на ковкость. Ниже приведены травители для выявления сульфидов.

Травитель 2 [2—3 мл H_2SO_4 ; 20—30 мл глицерина; 10 г желатины; 2 мл 7%-ного раствора рвотного камня; 40 мл H_2O]. По данным Визели [4], этот реактив готовят следующим образом: желатину в течение 1 ч размачивают в воде, добавляют глицерин, подогревают эту смесь на водяной бане до растворения желатины и добавляют рвотный камень и серную кислоту. Для травления наносят одну каплю слегка подогретого раствора (тепло рук) на покровное стекло, которое кладут осторожно на шлиф подогретого образца. Сульфиды мгновенно окружаются оранжевым кольцом из сульфида сурьмы.

Раствор желатины перед использованием должен быть повышенной кислотности, так как раствор с недостаточной кислотностью быстро разлагается и становится непригодным.

Мак-Канс [5] заменил рвотный камень нитратом серебра (0,1 г), при этом сульфиды выявляют по темным пятнам (сульфиду серебра).

Махин и Боттс [6] применили раствор без желатины. Шлифованный образец погружают в раствор и затем тщательно промывают и высушивают. Сульфиды окружаются желтыми оторочками. В работе [23] указаны способы травления для выявления включений в стальном литье.

Травитель 3 [4 мл H_2SO_4 ; 40 мл глицерина; 10 г желатины; 1,6 мл AgNO_3 ; 40 мл H_2O]. Для приготовления раствора желатину размачивают в течение 30 мин в воде, нагревают на водяной бане до растворения, добавляют глицерин и серную кислоту, перемешивают и смешивают с нитратом серебра, при этом появляется незначительное коричневое окрашивание. На подогретый до 20—25°С образец наносят стеклянной палочкой 1—2 капли подогретого до 27—28°С раствора. Через несколько секунд поверхность шлифа покрывается черным налетом, который удаляют вместе с желатиновым раствором с помощью ватного тампона, смоченного в горячей воде. Образец высушивают спиртом.

Сульфиды имеют темный или светлый (при ферритной или перлитной основе) ореол (рис. 65). Ореол отсутствует, если сульфиды залегают в ледебуритном цементите или в другой фазе, которая пассивируется во время травления.

Для выявления сульфидных включений в технических железных сплавах Вальнер [28] применила комбинированный способ травления реактивом 3 и реактивом Оберхоффера. Она установила во многих случаях очень сильную разницу в освещенности между сульфидным ореолом и основной структурой. Реактивом 3 травят в течение 5 с. Затем образец протирают ватным тампоном, смо-

ченным водой, обрабатывают спиртом и высушивают. Реактивом Оберхоффера травят в течение 3—5 мин, промывают образец в воде, обрабатывают спиртом и высушивают.

Травитель 4 [2 г пикриновой кислоты; 25 г NaOH; 75 мл H_2O]. Горячий реактив после травления, по данным Комстока [8], в течение 5 мин окрашивают сульфиды в черный цвет, при более длительном травлении полностью их вытравливает.

Травитель 5 [8 мл HF; 42 мл H_2O ; 50 мл этилового спирта].

Этот раствор взаимодействует с сульфидами и силикатами, но не с окислами. Продолжительность травления зависит от состава и металлургического способа приготовления (футеровка основная или кислотная) стали. Взаимодействие с плавиковой кислотой у сталей, изготовленных на основной футеровке, часто неравномерное, при этом на включениях появляется иглообразная структура. Плавиковая кислота 20%-ная в течение 3 с окрашивает сульфиды и силикаты в черный цвет [8].

Травитель 6 [0,2 г щавелевой кислоты; 99,8 мл H_2O]. Водный раствор щавелевой кислоты при травлении в течение 20—30 с, по данным Матвеева [9], окрашивает сульфиды. Сульфид железа окрашивается в наибольшей степени. Окислы и силикаты не травятся.

Травитель 7а [1 г щавелевой кислоты; 99 мл H_2O]. **Травитель 7б** [10 г CrO_3 ; 90 мл H_2O]. Для распознавания сульфидов железа и марганца раствором 7а проводят предварительное травление в течение 60—90 с.

Сульфид марганца практически не взаимодействует с реактивом 7а, последующее 5-мин травление в растворе 7б также не приводит к выявлению.

Все сульфиды после обработки этими растворами становятся черными или растворяются, остальные включения не травятся.

Распознавание различных сульфидов по окрашиванию затруднено, как установили Ниденталь и Беннек [11], при исследовании различных легированных и богатых серой сталей. Сульфиды железа и молибдена имеют коричневатую (грязно-желтую) окраску, остальные сульфиды обнаруживают голубоватый цвет.

Травитель 8 [3—4 мл H_2SO_4 ; 96—97 мл воды или спирта]. Этот раствор использовали Хилперт и Кольверт-Глауерт [12] для выявления сульфида марганца. Продолжительность травления составляет от 7 с до нескольких минут. Включения MnS окраши-



Рис. 65. Сталь С35, протравленная по методу Кюнеля реактивом 3, $\times 300$

является структура, например у чугунов с большим содержанием марганца и серы. Раствор 19г (гл. XI) окрашивает сульфид марганца в голубоватый цвет, который отчетливо выделяется в структуре чугунов, травленных для выявления общей структуры и фосфидной эвтектики.

По данным Визели [4], при быстром нагреве образцов до 200—300°С окраска сульфидов изменяется. Если вся поверхность шлифа окрашивается в оранжевый цвет, то сульфиды становятся красными.

О к с и д ы

Если кислород, применяемый в избытке при рафинировании, не удаляют при окончательном раскислении, то образуются глобулярные включения оксидов. Они выделяются преимущественно на границах первичных кристаллов. Так как сталь всегда содержит определенное количество серы, оксидные включения (FeO) окружены каймой эвтектики ($\text{FeO} + \text{FeS}$). Эти «оксидосульфиды» образуют часто с железом тройную эвтектику с низкой температурой плавления, которая вызывает красноломкость. Добавка ферромарганца приводит к образованию твердого раствора $\text{FeO} - \text{MnO}$, который по внешнему виду и распределению подобен включениям FeO . Точка плавления эвтектических включений повышается и благодаря этому устраняется опасность красноломкости.

Ниже приведены реактивы для выявления оксидов.

Травитель 9 [100 мл спирта; добавка SnCl_2 до насыщения]. Этот раствор, по данным Кампбелла и Комстока [13], сильно взаимодействует с оксидами железа и марганца. Оксиды железа и железомарганца, по данным Лоу [14], восстанавливаются при электролитическом травлении в почти кипящих водных растворах щелочей или в 0,002%-ном растворе хлорида аммония. Шлифованный образец служит катодом. Сульфиды и силикаты при этом не изменяются.

Травитель 10 [10 мл H_2SO_4 ; 1 г KMnO_4 ; 90 мл H_2O]. Это травление применил Бейертц [15] для различения оксидов, имеющих в феррохромовых сплавах. Два вида оксидных включений выглядят при исследовании в темном поле или поляризованном свете (+N) красновато-серыми с зеленоватым оттенком у отдельных частичек включений, причем один из видов включений при сильном рельефе оказывается более серым и глянцевым.

Перманганат калия добавляют в кипящий 10%-ный раствор серной кислоты и тотчас же погружают образец плоскостью шлифа вверх. Во время травления в течение ~5 мин раствор должен кипеть. После травления образец промывают в теплой воде и высушивают спиртом. Шлиф покрывается коричневым осадком, который удаляют ручной полировкой на влажном сукне с окисью магния или с тонкой полировочной окисью алюминия.

Красноватые составляющие оксидов (вероятно, хромит Cr_2O_3 — FeO) растворяются, зеленые оксидные включения (предположительно богатые хромом) не травятся.

С и л и к а т ы

При восстановлении кремнием (ферросилицием) кислород стали связывается в кремниевую кислоту, которая выделяется как стеклообразная затвердевшая капелька. В зависимости от содержания кислорода и кремния образуется чистая кремниевая кислота или железомарганцевые силикаты с переменным содержанием SiO_2 , соответствующие формуле $(\text{FeO}, \text{MnO})_n \cdot \text{SiO}_2$ (сложные силикаты также образуются с другими тяжелыми металлами).

При горячей деформации эти включения в зависимости от температуры не изменяют или повышают сопротивление деформации. Сопротивление деформации повышается с увеличением содержания SiO_2 . При кристаллизации включения образуют гетерогенную (ячеистую) структуру и при исследовании в темном поле или поляризованном свете кажутся относительно прозрачными.

О к с и д ы а л ю м и н и я

При восстановлении стали алюминием кислород соединяется в оксид Al_2O_3 . Маленькие и твердые частички глинозема имеют очень высокую температуру плавления и связаны по сравнению с другими включениями не так прочно с металлической основой. В стальном литье они образуют скопления. При горячей деформации включения Al_2O_3 не изменяют своей формы, но участвуют в деформации и вытягиваются в строчки.

Включения Al_2O_3 измельчают зерно стали, являясь центрами кристаллизации. В качестве кристаллизационных зародышей они служат также при отжиге, нормализации и закалке.

Включения Al_2O_3 , содержащие FeO , являются химически самыми стабильными.

С п о с о б ы в ы я в л е н и я д р у г и х в к л ю ч е н и й

В работах [13, 16—18] были исследованы легированные и нелегированные стали, а также стали, полученные с различными способами восстановления.

Включения исследуют при больших увеличениях (1000—1500 раз) в светлом поле и поляризованном свете (+N). Чтобы создать рассеянный белый свет, применяют матовое стекло.

Знание химического состава стали и способа ее получения облегчает исследование включений.

В табл. 10 приведена окраска различных включений при применении светлого поля и поляризованного света (+N).

Для выявления этих включений применяют следующие травители.

Травитель 11 [10 мл HNO_3 ; 90 мл спирта]. Этот раствор в течение 10 с не травит включения. Эвтектика включений II, VII

Таблица 10

ЦВЕТ И ФОРМА РАЗЛИЧНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ
В СТАЛЯХ В НЕТРАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

Вклю- чение	Соединение	Исследование	
		в светлом поле	в поляризованном свете
I	FeS	Серо-коричневые, жел- товатые	Изменяется
II	MnS = FeS *	Белые с точками и штрихами	Не изменяется
III	MnS = FeS **	Светло-серые и желто- коричневые	FeS изменяет цвет
IV	ZrS ₂ = FeS	Желто-коричневые	Изменяется
V	Al ₂ S ₃ = FeS	Желто-коричневые и се- рые	То же
VI	Cr ₂ S ₃ = FeS	Серые	Не изменяется
VII	TiS ₂ = FeS	Серые, игольчатые	То же
VIII	FeO	Серые, круглые	»
IX	MnO = FeO	Серые, различной фор- мы	Изменяется
X	Cr ₂ O ₃ = FeO	Серые, резкоочерченные	Не изменяется
XI	FeO = SiO ₂	Черные, стекловидные	То же
XII	MnO = SiO ₂	Стекловидные	Изменяется
XIII	Al ₂ O ₃ = FeO	Серые, неравномерно расположенные	Не изменяется
XIV	CaO = SiO ₂	Стекловидные	То же
XV	FeO = FeS	Желтые и желто-корич- невые	»
XVI	MnO = FeO = FeS = = MnS *	Серые и желто-корич- невые	»
XVII	MnO = FeO = FeS = = MnS **	Светло-серые и желто- коричневые	»
XVIII	ZrS ₂ = FeS = ZrO ₂ = = FeO	Белые и серые	»
XIX	Al ₂ S ₃ = FeS = Al ₂ O ₃ = = FeO	Светло-серые или желто- коричневые	»
XX	Cr ₂ S ₃ = FeS = = Cr ₂ O ₃ = FeO	Серые и желто-коричне- вые, круглые	»
XXI	FeO = TiO ₂ = FeS = = TiS ₂	Тонкие иглы	»
XXII	TiN	Светло-желтые или ро- зовые	Не изменяется
XXIII	ZrN	Светло-желтые шести- гранники с розовыми включениями	То же

* Богатые Mn включения. ** Бедные Mn включения.

очерчивается по краям; у включений XV, XVII она становится контрастнее. У включения XXIII отчетливее выявляются розовые вкрапления. На остальные включения не оказывает никакого действия.

Травитель 12 [10 г CrO_3 ; 90 мл H_2O]. Этот раствор в течение 5 мин полностью вытравливает включения II и XVI (серые включения). По данным Кастро [1], раствор взаимодействует с включением XX только в кипящем состоянии. Структура едва выявляется.

Травитель 13 [2 г пикриновой кислоты; 25 г NaOH; 75 мл H_2O]. Этот реактив в течение 5 мин вызывает частичное потемнение и растравливание следующих включений: I, III, V, IX, XV, XVI; полностью темнеют включения II, VI, XXI. В течение 10 мин происходит полное растравливание включений I—III, V, VI, XV. Увеличение длительности травления не приводит к каким-либо изменениям.

Травитель 14 [насыщенный спиртовой раствор SnCl_2]. Свежеприготовленный раствор в течение 10 мин полностью вытравливает или вызывает потемнение включений: III, V, VI, VIII, XV—XVII, XXI.

Травитель 15 [50 мл HF; 50 мл H_2O]. Этот реактив полностью вытравливает в течение 10 мин включения: I—IX, XI, XII, XIV, XVIII, XIX, XXIII.

Травитель 16 [15 мл HCl; 85 мл спирта]. Этот реактив в течение 5 мин вытравливает включения: I—III, V, VIII, IX, XII, XV—XVII, XIX, XX. При увеличении продолжительности травления частично растравливаются включения XVIII.

Травитель 17 [1%-ный спиртовой раствор FeCl_3]. Этот реактив вызывает слабое потемнение включений VIII, IX и сильное потемнение включений XV.

Травитель 18 [0,1 г азид натрия; 1,25 г I; 100 мл H_2O]. По данным работы [21], азид натрия готовят следующим образом: в 40 мл метилового спирта растворяют 3,5 г натрия, при 25—35° С добавляют 5 г гидрата гидразина, 18 г амилнитрита и 50 мл эфира. Смесь выдерживают в течение 24 ч. После этого азид натрия отфильтровывают и высушивают при 90° С. Необходимо соблюдать меры предосторожности, так как реактив взрывоопасен.

Этот раствор можно приготовить другим способом: смесь метилового спирта с натрием и гидратом гидразина добавляют по каплям к раствору эфира и амилнитрита. При взаимодействии иода с раствором азид натрия образуется азид иода $\text{NH}_3 - \text{NI}_3$.

Этот реактив, разработанный Фейглем [19] и Нисснером [20], вытравливает только включения II и III.

Травитель 19 [0,6 г KMnO_4 ; 2 г NaOH; 100 мл H_2O]. Свежеприготовленный раствор зачерняет включения I—III и V—VII. Железомарганцевые сульфиды принимают различную окраску

в зависимости от содержания марганца. Шнейдерхен [22] применял этот раствор для исследования руд.

Другие реактивы для идентификации включений можно найти в работе [29].

З а к л ю ч е н и е

После выявления включений в нетравленном материале с помощью различных способов освещения переходят к последовательному ряду способов травления с возрастающей скоростью взаимодействия: микротравление, макротравление, глубокое травление (без промежуточной механической переполіровки). Микротравление невозможно без новой шлифовки и полировки.

Для технических железных сплавов после исследования в нетравленном состоянии можно применить следующий ряд выявления структуры: травление для выявления границ или поверхности зерен; травление на фосфор (светлое или темное); снятие

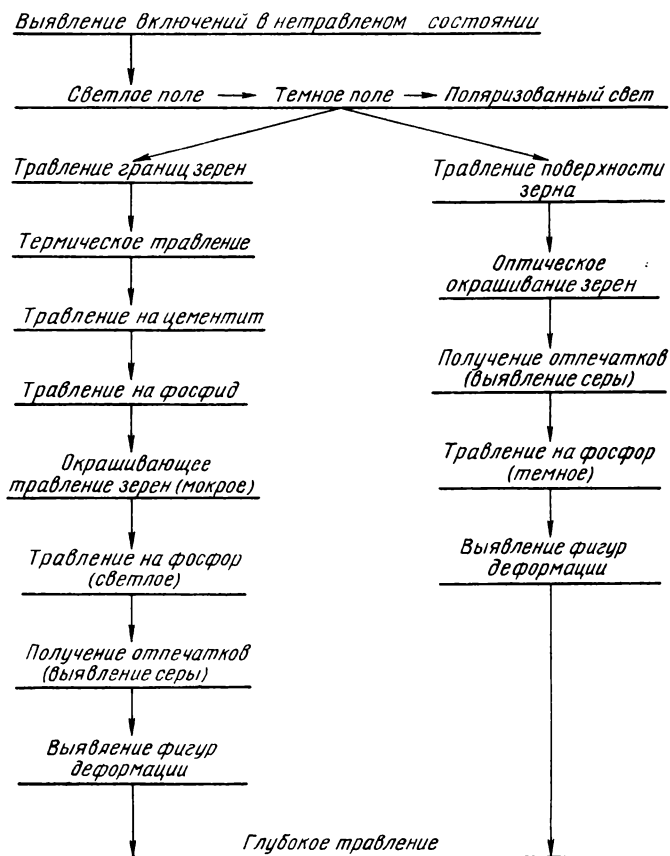


Рис. 66. Схема последовательного травления нелегированных сталей

отпечатков по Бауманну; выявление фигур деформации по Фраю; глубокое травление.

Если последовательное травление начинается с выявления поверхности зерна, то при травлении богатые фосфором участки темнеют. При использовании для выявления фосфора осветляющих реактивов картина травления искажается из-за окрашенной поверхности зерна. Поэтому при использовании светлого травления лучше начинать ряд с выявления границ зерен. При этом предпочтительным является травление тиосульфатом натрия и по способу Мэлитта, а также идентификационное выявление цемента (карбида), нитрида или фосфора.

После травления с образованием осадка проводят обесцвечивание 1%-ным водным раствором соляной кислоты: предшествующая структура вновь восстанавливается.

Окрашивание зерен (мокрое) происходит одновременно или после травления поверхности зерна. Если проводят термическое окрашивание феррита, то лучшие результаты получают после травления границ зерен.

Последовательное комбинирование определенных способов травления можно применять для всех металлов и сплавов.

На рис. 66 показана схема последовательного выявления структуры нелегированных сталей.

Глава XIII

МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ МЕДИ

Наиболее часто для травления меди и ее сплавов применяют реактивы, действующие на отдельные составляющие как окислители. При этом содержащиеся в растворах для травления соединения хлора восстанавливаются, например $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$.

Радон и Лоренц [1] обобщили результаты использования различных реактивов для травления меди и медных сплавов.

1. МАКРОТРАВЛЕНИЕ

Для выявления макроструктуры цветных металлов и их сплавов специальные реактивы используют гораздо реже, чем для сплавов железа.

Макроструктура цветных металлов дает представление о форме кристаллизации, деформации, явлениях рекристаллизации и дефектах (усадочных раковинах, газовых пузырях, трещинах, включениях и др.). В большинстве случаев для выявления макроструктуры применяют те же реактивы, что и для травления микроструктуры. При этом увеличивают либо продолжительность травления, либо концентрацию травителя.

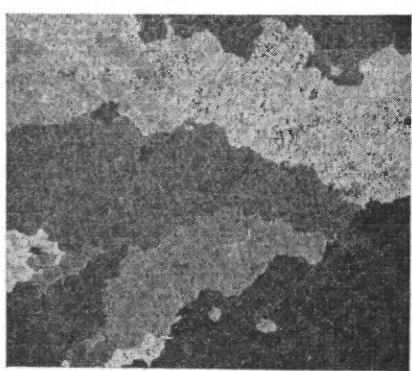


Рис. 67. Медь литая, травление реактивом 3, 30 с, $\times 8$

Травители, применяемые для выявления макроструктуры меди и указанные ниже, используют также для важнейших медных сплавов, таких, как латунь и бронза. Специальные способы травления этих сплавов приведены на с. 198.

Травитель 1 [концентрированный раствор HNO_3]. При травлении неразбавленной азотной кислотой структура меди выявляется за очень небольшой промежуток времени. Учитывая трудность контроля процесса травления, Шрам [2] считает целесообразным нано-

сить несколько капель концентрированной азотной кислоты на установленную наклонно поверхность шлифа и после их быстрого стекания сразу смывать водой.

Однако азотную кислоту применяют редко, так как она не имеет особых преимуществ по сравнению с другими реактивами для травления меди.

Травитель 2а [10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 100 мл H_2O]. *Травитель 2б* [30 мл HCl ; 5 г FeCl_3 ; 100 мл H_2O]. Оба эти раствора описаны Шрадером [3]. Травление проводят либо в равных частях реактивов 2а и 2б, либо в одной части раствора 2а и двух частях раствора 2б, либо поочередно в реактивах 2а и 2б. Во время травления поверхность шлифа необходимо протирать ватным тампоном. Этот способ травления также пригоден для выявления макроструктуры сварных соединений.

Гинцман [4] приводит для раствора 2б другой состав: 0,4 г FeCl_3 , 3 мл HCl и 125 мл H_2O .

Травитель 3 [25 мл HCl ; 8 г FeCl_3 ; 100 мл H_2O или 100 мл спирта]. Солянокислые растворы хлорного железа относятся к самым распространенным реактивам (рис. 67). Их применяют как для травления меди, так и ее сплавов, но в зависимости от способа травления они оказывают различное действие. Травление погружением применяют для выявления поверхности зерен, рассматриваемых затем при малых увеличениях. При больших увеличениях эти поверхности выглядят слишком шероховатыми. При применении спиртового раствора четче проявляется периодическое отражение. Продолжительность травления составляет около 30 с.

Указанный состав травителя можно изменять, повышая содержание хлоридов до 80 г, сильно разбавляя раствор (примерно в 10 раз) водой или спиртом или меняя содержание соляной кислоты.

Травитель 4 [насыщенный раствор FeCl_3]. Шрамм [2] приводит концентрированные нейтральные растворы хлорного железа. При травлении погружением и химическом полировании также применяют 10%-ный нейтральный раствор. Этот реактив особенно пригоден для выявления грубой структуры.

Травитель 5 [8 г $\text{CuNH}_4\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$; 100 мл H_2O]. Аммиачный раствор хлористоаммиачной меди является одним из лучших и наиболее применяемых реактивов для выявления поверхности зерен, несмотря на то, что поверхности зерен в этом случае выглядят не совсем гладкими. В раствор, который, как правило, составляют в соотношении 1 : 12 или 1 : 24, добавляют аммиак до тех пор, пока образовавшийся осадок снова не растворится.

Шрамм [2] рекомендует добавлять 25 мл аммиака.

Травитель 6 [10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NH}_4\text{OH}$; 100 мл H_2O]. Предложенный Чохральским [5] раствор персульфата аммония применяют для травления с окрашиванием зерен структуры. Результат травления иногда можно улучшить, добавив в раствор непосредственно перед травлением несколько капель аммиака. Выявление зерен в значительной мере зависит от их ориентации.

При получении некачественных результатов травления проводят комбинированное травление раствором 6 с раствором 3. Добавка нескольких капель пергидроля (30%-ного) улучшает картину травления.

Травитель 7 [100 мл 3%-ного H_2O_2 ; 5 мл H_2SO_4]. *Травитель 8* [100 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 10 мл H_2SO_4]. *Травитель 9* [100 мл 0,4%-ного KMnO_4 ; 10 мл H_2SO_4]. Эти три серноокислых раствора для травления описаны Берглундом и Майером [6]. Реактив 7 выявляет макроструктуру за 60—90 с. Реактив 8 рекомендуют для выявления структуры литой меди; продолжительность травления составляет 30—60 с. Реактив 9 считают эффективным универсальным травителем для меди; продолжительность травления составляет при этом 60—90 с.

Травитель 10 [20 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 5 мл жидкого мыла, 10 мл HCl ; 5 мл H_2SO_4 ; 10 мл HNO_3]. Реактив 10 служит для травления меди и других металлов (Труитт [7]). При помощи бихромата калия также выявляют структуру меди самой высокой чистоты и сплавов меди, для которых непригодны общепринятые реактивы.

Действие реактивов Адлера, Оберхоффера и растворов подобного состава аналогично действию солянокислого раствора хлорного железа.

10%-ным раствором уксуснокислого аммония можно травить медь электролитически при плотности тока $0,003 \text{ А/см}^2$. Продолжительность травления составляет 30 мин. Этот способ травления предлагают для малых увеличений, так как остающиеся от шлифовки и полировки риски сильно разъедаются, остальная поверхность шлифа также становится шероховатой.

Некоторые реактивы для выявления микроструктуры приведены выше. Часто микроструктуру выявляют макрореактивами, но для этого изменяют подготовку шлифа и продолжительность травления.

Выявление границ зерен

Некоторые химические вещества, в частности аммиак и соляная кислота, отличаются тем, что в реактивах различного состава они выявляют только границы зерен в меди и α -твердых растворах ряда сплавов. Химическая полировка позволяет удалять следы тончайших полировочных царапин, а также остатки деформированных поверхностных слоев. Способы травления с образованием осадка чувствительны к наличию этих слоев, образовавшихся в результате обработки; поэтому выявление границ зерен путем химической полировки часто применяют как предварительное травление.

Травитель 11 [5 г FeCl_3 ; 30 мл HCl ; 100 мл H_2O]. При химической полировке этим раствором выявляют границы зерен (рис. 68) и одновременно удаляют деформированный поверхностный слой, образующийся при механическом полировании. Но химическую полировку вследствие образования многочисленных анизотропных рельефов нельзя осуществлять слишком долго.

Для успешного окрашивающего травления решающее значение часто имеет качество травящего реактива.

Травитель 12 [NH_4OH]. Травление путем промывки шлифа концентрированным раствором аммиака рекомендует Чохральский [8]. Для одновременного с реактивом воздействия кислорода воздуха на поверхность шлифа травитель наносят ватным тампоном. При этом поверхности зерен остаются нетронутыми, в то время как их границы хорошо выявляются.

По возможности реактив распределяют равномерно по всей поверхности шлифа. Возникающие темные пятна осторожно удаляют, мягко протирая поверхность. Светлая металлическая поверхность, имеющая лишь характерное отражение, обусловленное выявлением границ зерен, указывает на достижение требуемой степени травления. Вследствие медленного вытеснения аммиака водой процесс травления прерывается. Его поддерживают, добавляя несколько капель перекиси водорода.

Избыток аммиака препятствует окислению и замедляет действие реактива. При слишком малом количестве аммиака на поверхности образца может образовываться пленка целлюлозы, которую следует удалять, применяя свежий аммиак (реактив Швайцера).

Травитель 13 [50 мл 3%-ного H_2O_2 ; 50 мл NH_3]. Образец для травления погружают в этот раствор. Количество перекиси водорода регулирует порядок выявления структурных составляющих. Для выявления границ зерен требуется до 15 с. При слиш-

ком большом содержании перекиси водорода наряду с травлением границ зерен начинается травление их поверхности.

При травлении литой меди рекомендуют протирать поверхность шлифа раствором, состоящим из 40 ч. концентрированного аммиака и 10 ч. 3%-ной перекиси водорода. Этим раствором можно также осуществлять химическое полирование.

Д'Анс и Лакс [9] приводят также аммиачно-перекисно-водородный реактив: 100 мл воды, 100 мл аммиака и от 20 до 100 мл перекиси водорода.

Травитель 14 [60 г KMnO_4 ; 20 мл NH_3]. *Травитель 15* [150 мл щавелевокислого аммония, 50 мл NH_3]. *Травитель 16* [150 мл насыщенного раствора K_3AsO_4 ; 50 мл NH_3]. Берглунд и Майер [6] рекомендуют этот аммиачный реактив с другими, слабее окисляющими добавками. Реактив 14 более эффективен, если он окрашен в коричневатый цвет вследствие образования пероксида марганца. В невосстановленном растворе на поверхности шлифа возникает осадок, что неблагоприятно влияет на процесс травления. Продолжительность травления составляет 2—3 мин.

Растворы для травления 15 и 16 действуют очень медленно. Травление продолжается около 24 ч.

Все аммиачные реактивы, особенно 16, воздействуют на включения оксида меди (I).

Травитель 17 [3 г AgNO_3 ; 100 мл H_2O]. Травление этим раствором осуществляют в течение 20—30 с. Выпадающий в осадок слой серебра споласкивают водой.

Хольман [10] рекомендует другую технику травления: помещает крупинку нитрата серебра на поверхность шлифа и добавляет каплю воды. Примерно через 3 с образуется серый, становящийся пористым слой серебра. Затем поверхность шлифа немедленно споласкивают из пульверизатора. При тщательном соблюдении этих условий могут быть достигнуты хорошие результаты травления. Этот способ может оказаться пригодным там, где другие реактивы вызывают местную коррозию. Правда, в этом случае, особенно при использовании 2%-ного раствора нитрата серебра, также сильно разъедаются включения оксида меди (I).

Травитель 18 [насыщенная H_2CrO_4]. Насыщенный раствор хромовой кислоты при травлении в течение 60—90 с воздействует преимущественно на границы зерен, а также на закисные включения,

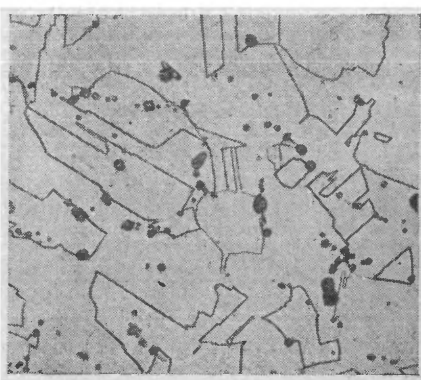


Рис. 68. Медь с включениями оксида меди (I) после травления реактивом 11, 10 с. $\times 300$

Среди реактивов для травления поверхности зерен меди, кроме общепринятых аммиачных растворов с сильными окисляющими добавками, особенно с пероксидом водорода, находят применение также некоторые реактивы для травления зерен феррита с аналогичным эффектом травления.

Описанный раствор 5 наряду с некоторыми реактивами, при травлении которыми образуется осадок, является лучшим и наиболее применяемым травителем для выявления поверхности зерен (рис. 69). Продолжительность травления этим реактивом составляет $\sim 15\text{--}30$ с. Применение спиртового раствора дает неудовлетворительные результаты; но его можно разбавлять водой.

Травитель 19 [50 мл HNO_3 ; 50 мл H_2O]. Разбавленная азотная кислота протравливает медь очень равномерно, так что периодическое отражение проявляется слабо. Контрастность выявления поверхности зерен можно усилить повторным травлением и полированием. Продолжительность травления равна $15\text{--}30$ с. Этот реактив применяют очень редко.

Травитель 20 [11 г FeCl_3 ; 100 мл H_2O]. Нейтральный раствор хлорного железа — надежный и удобный в приготовлении реактива для травления поверхности зерен. Им можно пользоваться без предварительного травления или с предшествующей обработкой раствором 11 и химической полировкой.

Травитель 21 [11 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$]. Действие этого раствора на медь аналогично его влиянию на феррит. Чтобы ослабить действие этого реактива, можно его разбавить (до 0,5%). Добавка нескольких капель аммиака непосредственно перед использованием раствора существенно улучшает травление поверхности зерен. Шоттки [11] рекомендует добавлять в этот раствор 5—20 мл пероксида водорода (3 %-ной) — травление осуществляют свежесоставленным раствором.

Травитель 22 [10 мл NH_4OH ; 200 мл 3 %-ной H_2O_2]. При травлении этим раствором достигают хорошего выявления поверхности зерен при продолжительности воздействия около 10 с.

Травитель 23 [10—15 мл H_2CrO_4 ; 1—3 капли HCl ; 85—90 мл H_2O]. Этот раствор рекомендует Вилелла [12] для травления поверхности зерен. На результат воздействия этим травителем особенно благо-

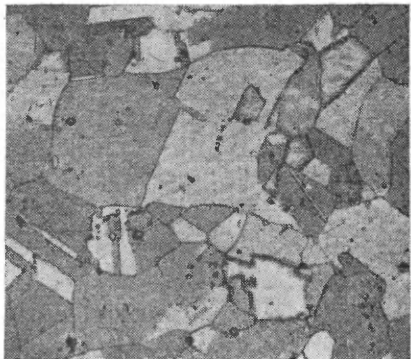


Рис. 69. Медь с включениями оксида меди (I) после травления реактивом 5, 15 с, $\times 300$

приятно влияет чередование травления и полировки. Соляную кислоту добавляют в этот раствор непосредственно перед его использованием.

Травитель 24 [50 мл уксуснокислого амила; 5 г FeCl_3 ; 3 мл HCl ; 50 мл спирта]. Раствор, опробованный Клеммом для α -латуни вследствие своего мягкого действия, является отличным реактивом для выявления поверхности зерен при травлении погружением. Травление может продолжаться несколько минут, так что за ним удобно следить.

Травитель 25a [20 мл H_2CrO_4 ; 6—7 мл HCl ; 100 мл H_2O]. *Травитель 25b* [6 мл 20%-ной NH_4OH ; 2 мл H_2O_2]. Этот раствор, описанный Флахбартом и Пондо [13] (реактив Пондо), рекомендуют для меди, латуни и фосфористой бронзы. Раствор *25a* добавляют в раствор *25b*; при бурно протекающей реакции образуются ядовитые пары. Отожженные образцы лучше всего обрабатывать, промывая поверхность ватным тампоном или очень мягким сукном. Продолжительность травления составляет 30—40 с; холоднодеформированные образцы подвергаются обработке в течение 10 с и дольше, причем в реактив добавляют ~20% воды. Этот раствор нелетуч и его можно хранить несколько дней. После пользования этим раствором необходимо тщательно мыть руки.

Травитель 26 [насыщенный раствор уксуснокислого натрия; 100 мл H_2O]. Травление этим раствором осуществляют методом погружения, его действие аналогично реактиву *20*. Продолжительность травления составляет около 15—30 с.

Окрашивающее травление зерен

Для выявления зерен меди используют некоторые способы окрашивающего травления. Эффект окрашивания основан на интерференции лучей, отраженных от поверхностных пленок различной толщины, а также может вызываться специальными оптическими способами после обычного травления поверхности зерен.

Мартенс [14] рекомендовал способ теплового травления, который позднее был также применен Беренсом [15] и Осмондом [16] для меди и ее сплавов. Различие в цветах побежалости на поверхности зерен становится заметным лучше всего после полного удаления деформированного поверхностного слоя с помощью реактивов для выявления границ зерен, например, травителя *11*.

Оптически окрашивание может осуществляться при рассмотрении шлифа в поляризованном свете с использованием гипса (красного) после качественного выявления поверхности зерен. Тиосульфат натрия также используют для травления меди, на поверхности которой после полирования образовался деформированный слой. При удалении этого слоя эффект от травления более ощутимый. При травлении в течение 18—20 мин в растворе I или 6—8 мин в растворе II поверхности зерен окрашиваются в разные цвета (рис. VI на цветной вклейке). При кратковремен-

ном травлении первоначально зерна окрашиваются в красный цвет. Если травление прерывают на этой стадии, то зерна при выдерживании на воздухе в течение нескольких месяцев становятся различно окрашенными (косвенное окрашивание). Окраска протравленных образцов также сохраняется недолго вследствие окисления сульфида под действием кислорода воздуха. Так как осажденная пленка сульфида неустойчива против механического воздействия, протравленные образцы после промывки в спирте следует сушить только в струе воздуха.

При длительном хранении металла картина структуры с окрашенными поверхностями зерен изменяется в результате локального разложения сульфида.

Применение окрашивающего травления Малетта, введенного только для сплавов железа, для меди и ее сплавов также дает удовлетворительные результаты. Но точных подтверждающих сведений нет.

Выявление фигур травления

Как и в феррите, в меди выявляют фигуры травления, по характерному виду которых можно сделать вывод об ориентации зерен.

Травитель 27 [10 мл концентрированного NH_4OH ; 10 мл 3%-ной H_2O_2]. Берглунд и Майер [6] приводят пример выявления этим реактивом фигур травления на электролитической меди. При этом сталкиваются с теми же трудностями, что и при травлении феррита (рис. 70).

Травитель 28 [несколько крупинок CrO_3 ; HNO_3]. Вследствие способности к очень локальному воздействию этот раствор пригоден для выявления фигур травления (см. Пулсифер [17]). Кроме него, для этой цели можно использовать также концентрированную дымящуюся азотную кислоту.

Штриховое травление с ориентированным осаждением

Способ травления, при котором осажденный поверхностный слой разрушается в направлении ориентации зерен, начали рекомендовать для меди и ее сплавов только в последнее время.

Травитель 29 [11 мл насыщенного на холоде $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 44 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; 100 мл H_2O]. Этот раствор [раствор тиосульфата натрия (III)] Клемм [18] рекомендует для штрихового травления меди (рис. 71). В то время как для обычного окрашивающего травления зерен раствором (II) необходимо около 8 мин, для штрихового травления раствором (III) требуется 90—150 мин. Характер получаемых в результате разрушения пленки сульфида штриховых фигур позволяет определить ориентацию кристаллографических плоскостей, имеющих низкие индексы; (100) — единичные квадратные штриховые фигуры или поверхности зерен, свободные от штрихов; (111) — сетчатые штриховые фигуры и (110) — параллельные штриховые фигуры. На плоскостях с более высо-

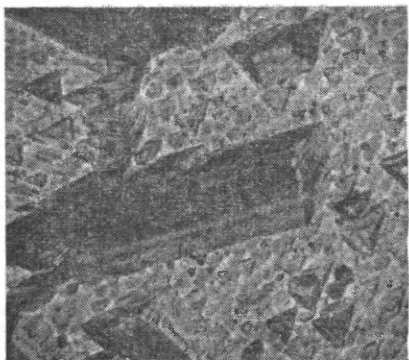


Рис. 70. Фигуры травления на меди после травления реактивом 27, 2 мин, $\times 700$



Рис. 71. Штриховые фигуры на литой меди после травления реактивом 29, 90 мин, $\times 200$

кими индексами обнаруживают разнообразные промежуточные штриховые фигуры.

Раствор, использованный один раз для штрихового травления, повторно применять не рекомендуют, так как в противном случае продолжительность травления значительно удлиняется.

Выявление прожилков

Прожилки в структуре цветных металлов, по данным Норткотта [19], можно выявлять с помощью соответствующих реактивов. Возникновение прожилков объясняют тонкими выделениями окисных составляющих в зернах.

Эта субструктура может быть устранена поступательно от края к сердцевине образца отжигом в струе водорода.

Травитель 30 [10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 90 мл NH_4OH]. Более длительное травление этим раствором приводит к образованию фигур травления. Разбавление же реактива не имеет смысла, так как в этом случае структура выявляется менее четко.

Реактивы для выявления структуры холоднодеформированной меди

Если в результате холодной деформации неупорядоченная структура зерен становится определенным образом ориентированной, то травимость меди изменяется. В литературе описаны реактивы, применяемые для травления холоднодеформированной меди.

Травитель 31a [10 мл 3%-ной H_2O_2 ; 40 мл NH_4OH]. *Травитель 31b* [8 г FeCl_3 ; 25 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Холоднодеформированную медь предварительно протравливают в растворе *31a*, а затем на несколько секунд помещают в раствор *31b*.

Травитель 32 [насыщенная H_2CrO_4 ; H_2O]. Насыщенный раствор хромовой кислоты особенно пригоден для выявления пре-

имуущественно границ зерен холоднодеформированной меди (см. реактив 18) и включений закиси меди. Продолжительность травления составляет 60—90 с.

В этом случае можно также применять уже упоминавшийся реактив Пондо. Продолжительность травления составляет 10 с и более.

3. ВЫЯВЛЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕДИ

Неметаллические включения

Из включений, обусловленных металлургическим процессом ее получения, медь, в основном, содержит оксид меди (I) (Cu_2O), сульфид меди (I) (Cu_2S) и арсенид меди; другие включения встречаются реже. Собственная окраска оксида и сульфида меди (I) почти не позволяет различить их. Оксид меди (I) химически менее стоек, чем сульфид меди (I). Поэтому нужно знать реактивы, которые воздействуют на сульфиды, а также располагать другими способами для определения включений.

Как известно, раствор оксида меди (I) и оксида меди (II) в аммиаке является единственным растворителем (реактив Швайцера) для целлюлозы. Для исследования включений уже в полировальную жидкость можно добавить аммиак. Полировальный круг нельзя вращать слишком быстро, чтобы скорость механического воздействия на поверхность не была больше скорости травления включений. При полировании аммиаком включения закиси меди чернеют и частично растворяются, в то время как включения сульфида меди (I) остаются серо-голубыми. Другими реактивами, которые воздействуют на закись меди или растворяют ее полностью, являются все растворы, содержащие хлорное железо.

При наблюдении в темном поле и в поляризованном свете оксид меди (I) выглядит рубиново-красным (см. Бернхард и Вистер [20]), в то время как сульфид меди (I) кажется черным. Чем меньше включений закиси и сульфида меди (I) в образце, тем тщательнее должна быть подготовлена поверхность шлифа.

Применяя способ травления Оберхоффера, выявляют включения сульфида меди (I), которые, как и при сульфидном травлении Кункеля, окружены характерным светлым ободком.

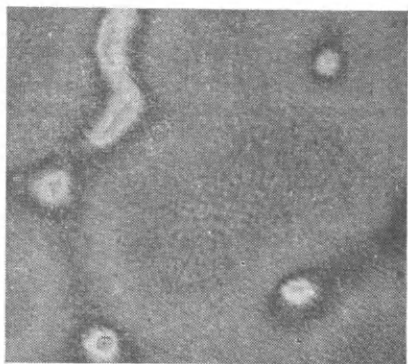


Рис. 72. Медь с включениями сульфида меди (I) после травления реактивом Оберхоффера, 30 с, $\times 300$

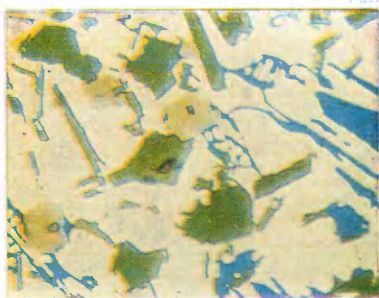


Рис. I. Цветное травление на фосфор сварочной стали тиосульфатом натрия (1), 45 с, $\times 5$

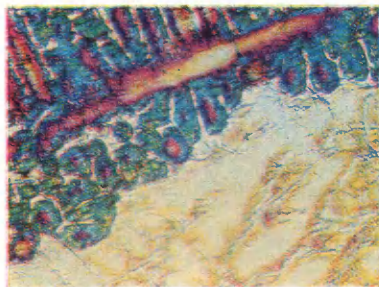


Рис. II. Оптическое цветное травление малоуглеродистой стали (зерен феррита) при погружении в реактив 4 (гл. VI), $\times 100$

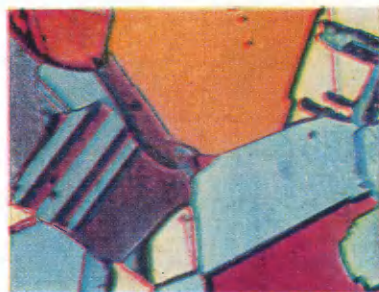


Рис. III. Цветное травление доэвтектоидной стали реактивами 58a и 58b (гл. VI), 30 с, $\times 100$



Рис. IV. Цветное травление марганцовистого аустенита в марганцевой стали (1.06% C; 13.6% Mn) тиосульфатом натрия (III), 20с, $\times 250$

Рис. V. Аустенит в аустенитной хромоникелевой стали после оптического цветного травления 1%-ным раствором царской водки в спирте, $\times 100$



Рис. VI. Медь с включениями оксида меди (I) после травления реактивом 5 (гл. XIII), 15 с. Цветное травление тисульфатом натрия 11,8 мин, $\times 200$



Рис. VII. Твердый раствор на основе алюминия Al—Si-сплава «Нюраль 122» после травления 10%-ным водным раствором плавиковой и молибденовой кислот, 10 с, $\times 50$

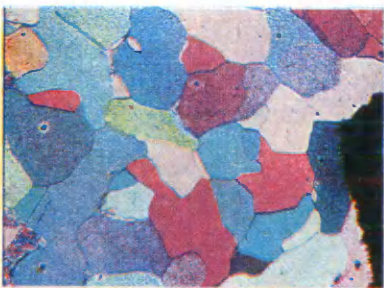
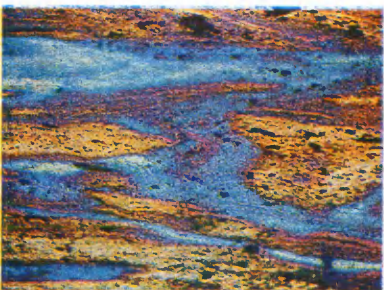


Рис. VIII. Литейный сплав легких металлов после травления реактивами 58a и 58b (гл. VI), 3 мин (фаза Si зеленая), $\times 200$



В то же время включения оксида меди находятся в равномерно протравленном окружении. Достаточная продолжительность травления составляет около 5—10 с (рис. 72).

С помощью концентрированной азотной кислоты можно различить закись и арсенат меди. Арсенат меди удаляют с поверхности растворением.

Металлические включения (внедрения)

Металлические включения (внедрения) появляются главным образом в сплавах меди, в которых легирующий элемент вследствие незначительной растворимости в главном компоненте выделяется в элементарном виде, например свинец в системе медь—свинец (свинцовистая бронза).

Свинец обнаруживают даже на нетравленном шлифе, так как медь при обработке хорошо отполировывается, в то время как свинец покрывается темно-серо-голубым шероховатым налетом.

Дальнейшая (окончательная) полировка вручную на мягком сукне с глиноземной или с алмазной пастой устраняет этот налет на свинце, так что в конце концов свинец с незначительным серо-голубым блеском выявляется в качестве тонких выделений в меди.

Включения (внедрения) кремния также можно заметить на полированных и нетравленных шлифах.

Глава XIV

МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ МЕДНЫХ СПЛАВОВ

Способы травления, выявляющие структуру меди, можно применять также для всех богатых медью сплавов, которые состоят только из α -твердого раствора. Условия травления этих сплавов аналогичны условиям травления меди, с той лишь разницей, что с увеличением легирующих элементов сокращается его продолжительность.

Поведение при травлении многофазных сплавов, например $(\alpha + \beta)$ -латуни или $(\alpha + \delta)$ -оловянистой бронзы, отличается от поведения однофазных. Причина этого заключается в различной скорости растворения вследствие разности потенциалов между различными фазами твердого раствора.

1. МАКРОТРАВЛЕНИЕ

Макрореактивы для травления меди большей частью пригодны и для медных сплавов, например травление Адлера, которым особенно часто пользуются при исследованиях сварных соединений.

Не принимая во внимание химический фазовый состав сплава, методами травления, указанными ниже (реактивы 1—7), выявляют общую структуру α -, ($\alpha + \beta$)-, β -латуней, α -, ($\alpha + \delta$)-оловянистых бронз, алюминиевых бронз и других как литейных, так и деформируемых сплавов.

Реактив 5 (гл. XIII) имеет очень многостороннее применение. Его используют для травления латуни, оловянистой бронзы, алюминиевой бронзы, монель-металла, нейзильбера и других медных сплавов. С его помощью хорошо обнаруживается ликвация, особенно в литом металле. Чтобы ослабить действие реактива, его можно разбавлять водой.

Реактивы 2а и 2б (гл. XIII) выявляют поверхности зерен в α -латуни и в сварных швах медных сплавов.

Травление алюминиевой бронзы вызывает трудности вследствие образования на ней поверхностной пленки, содержащей оксиды алюминия. Рекомендуют предварительно или после травления обрабатывать ее 10%-ным раствором соляной кислоты.

Раствор Труитта (реактив 10, гл. XIII) и другие подобные реактивы пригодны также для травления медных сплавов, структуру которых нельзя выявить другими способами. Часто для достижения лучшей контрастности необходима последующая обработка одним из принятых для исследуемого сплава реактивов.

Травитель 1 [HNO_3]. Предварительно грубо отшлифованные образцы латуни можно подвергать глубокому травлению концентрированной технически чистой азотной кислотой. При этом уменьшаются следы от пилы и шлифовального круга. При травлении оловосодержащей латуни полезно добавлять 10%-ную техническую соляную кислоту, чтобы в растворе образовывалась оловянная кислота (оксид олова).

Для глубокого травления этот раствор можно применять в различных концентрациях. Обычное соотношение с дистиллированной водой равно 1 : 1. Этим реактивом хорошо выявляются дендриты твердого раствора в литых бронзах.

Травитель 2 [5 г FeCl_3 ; 30 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Растворы хлорного железа рекомендуют для травления технической латуни, оловянистой бронзы, алюминиевой бронзы, монель-металла, нейзильбера и других специальных медных сплавов.

Этот раствор для травления можно также вместо воды разбавлять спиртом.

Травитель 3 [11 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 100 мл H_2O]. Этот реактив особенно рекомендуют для α -латуни, α -алюминиевой бронзы и медно-никелевых сплавов (монель-металла).

Травитель 4 [5—20 мл 3%-ной H_2O_2 ; 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 70—85 мл H_2O]. Смесь персульфата аммония и пероксида водорода, рекомендованная Берглундом и Майером [1], оказывает меньшее

травящее действие, чем реактив 3. Различная степень активности реактива определяется количеством пероксида водорода (5—20%). Раствор используют для выявления границ и поверхности зерен при макро- и микроисследованиях. Поэтому он особо эффективен для травления однофазных сплавов, таких как α -латунь, катаная бронза, α -алюминиевая бронза, медноникелевые сплавы, а также многофазных алюминиевых бронз в литом и ковшем состояниях.

Травитель 5 [25 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 10 мл H_2O]. Этот макрореактив рекомендует Жиллет [2] для кобальтовой латуни. Его действие на другие медные сплавы пока не установлено. Травление осуществляют в кипящем растворе.

Травитель 6а [34 мл HNO_3 ; 66 мл HCl ; 100 мл H_2O]. *Травитель 6б* [10 мл H_2CrO_4 ; 100 мл H_2O]. *Травитель 6в* [10 мл этилового спирта; 10 г FeCl_3 ; 30 мл HCl]. Этот вид макротравления медных сплавов приводит Шрадер [3]. В растворе 6а осуществляют травление при температуре 60—70° С в течение 2—4 мин. Без промежуточной промывки образец помещают в раствор 6б и затем споласкивают его водой.

В хромовой кислоте, применяемой в растворе 6б, не должно быть следов серной кислоты.

Кибула [39] рекомендует комбинацию растворов 6а и 6в, что позволяет выявлять ($\alpha + \delta$)-эвтектид и определять нетравящуюся δ -фазу (ее количество, размер, форму). При наблюдении советуют применять малые увеличения.

Травитель 7 [11 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 44 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$; 100 мл H_2O]. Раствор тиосульфата натрия (III) рекомендуют специально для выявления зон твердых растворов в α -литой латуни и α -литой бронзе, а также для определения ликвации твердого раствора в литой структуре медноникелевых сплавов.

Ликвационные зоны твердого раствора и любой иначе ориентированный его дендрит окрашиваются в разные цвета. Для α -литой бронзы продолжительность травления составляет около 3—5 мин; литая структура монель-металла с содержанием никеля 20% выявляется примерно через 8 мин. Для травления меди и однофазных сплавов этот раствор применять трудно, так как он слишком быстро на них действует. Непригоден реактив и для монель-металла с содержанием никеля более 20%, а также для алюминиевой бронзы. Стабильность пленки сульфида, возникающей при травлении, по отношению к кислороду различная для разных сплавов. При недостаточной продолжительности травления (нетравливании) окрашивание может быть косвенным — при последующем хранении, или — при достаточной продолжительности травления — прямым (во время травления).

В жидкости для травления, как правило, окраска поверхности шлифа кажется бледнее. Блестящие цветовые контрасты возникают только при сушке, которую следует осуществлять после промывки спиртом в струе воздуха.

Тури и Христ [37] с помощью микроисследований пытались объяснить виды и причины дефектов на отливках из литой оловянистой бронзы и красного (бронзового) литья. Исходя из результатов рассмотрения образцов в нетравленном состоянии, они применяли различные реактивы для макроанализа. Руководствуясь работой Чикеля и Клемма [38] по выявлению хода кристаллизации, они выделяли раствором тиосульфата натрия (II) в течение 5—15 мин богатые контрастами дендриты.

Реактивы для выявления напряжений

Деформированные и находящиеся под напряжением области ведут себя по отношению к агрессивным средам иначе, чем ненарушенные (недеформированные) зоны. Как правило, деформированные зоны легче окисляются. Под действием специальных реактивов они темнеют сильнее, чем недеформированные зоны. Но они могут также интенсивно разъедаться под действием реактива в результате сегрегации, являющейся следствием преимущественного старения деформированных участков. Это вызвано разностью потенциалов между основой сплава и сегрегирующей фазой, как и для линии напряжений по методу Фри.

Травитель 8а [1 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; 100 мл H_2O]. *Травитель 8б* [1 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. При испытании в азотнокислой ртути на латуни по наличию трещин обнаруживают напряжения. При определенных степенях деформации вследствие диффузии осадка ртути, возникающего при травлении вдоль границ зерен, образуются линии напряжений. Линии, появившиеся поперек направления деформации, например в проволоке, позволяют определить степень деформации, равную $\sim 8\%$, а в продольном направлении $\sim 15\%$. При деформации в этих направлениях выше 15 и ниже 8% воздействие азотнокислой ртути не дает результатов.

Исследуемые образцы погружают в смесь реактивов 8а и 8б (1 : 1). При этом они покрываются металлической ртутью. В местах, где образуются и раскрываются трещины, ртуть всасывается, вследствие чего возникают желтые линии латуни. Но очень часто они невидимы невооруженным глазом, так что для их обнаружения необходимо примерно 50-кратное увеличение. Чтобы удалить с образца вредную для здоровья жидкую ртуть, его после споласкивания перемещают в слабоокисляющем пламени горелки Бунзена. При этом ртуть испаряется без остатка или амальгамирует с латунью. Трещины выявляются в виде темных линий на желтой латунной основе. Время до появления трещины определяет степень интенсивности напряжений.

Мур, Бекинзал и Маллисон [4] рекомендуют протравливать образцы сначала в 40%-ном растворе азотной кислоты (40 мл HNO_3 + 60 мл воды), затем быстро и тщательно промывать их и немедленно погружать в 0,1%-ный раствор азотнокислой ртути. Травление избавляет от механической подготовки поверхности шлифа. Воздействие азотнокислой ртути является очень силь-

ным [5]. Свободные от напряжений отожденные или рекристаллизованные образцы латуни обрабатывать в растворах 8а и 8б не имеет смысла.

Травитель 9 [50 мл 10%-ной H_2CrO_4 , насыщенной $NaCl$]. Этот реактив Клемм [6] рекомендует для выявления локально деформированных областей. Они окисляются сильнее, чем недеформированное окружение, и в зависимости от степени деформации темнеют с различной интенсивностью. Потемнение деформированных областей происходит сразу же после погружения образца в реактив.

Недеформированные, свободные от напряжений отожденные или рекристаллизованные области, несмотря на длительное травление, остаются светлыми (сохраняют цвет латуни). Несмотря на то что все известные для латуни реактивы обнаруживают деформированные зоны после длительного глубокого травления, раствор 9 особенно выявляет деформированные зоны вследствие сильного контрастного действия (рис. 73).

Компоненты раствора рекомендуют держать отдельно и смешивать только непосредственно перед применением в соотношении, указанном для реактива 9. Образцы протравливают погружением. Макрокартина деформации появляется после 10 с травления и постепенно становится ярче. Перетравливание образцов исключено. Реактив можно применять для любого сплава, например α -, $(\alpha + \beta)$ - и β -латуни. Вполне возможно при помощи этого раствора выявлять деформированные участки и напряжения во всех других медных сплавах, так как реактив пригоден как макрореактив для выявления общей структуры.

2. МИКРОТРАВЛЕНИЕ

Радон и Лоренц [7] собрали и испытали ряд микрореактивов. Для большинства медных сплавов можно считать пригодными солянокислые растворы хлорного железа. Для выявления микроструктуры медных сплавов нет универсальных правил. Способы микротравления зависят от химического состава отдельных сплавов и их состояния (холодная, горячая деформация и другие виды горячей обработки). Поэтому описанные реактивы можно видоизменять, чтобы обнаружить способ травления, который даст наилучшие результаты.

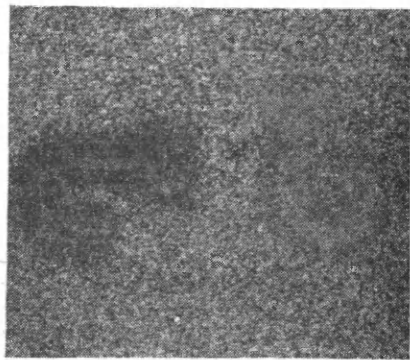


Рис. 73. $(\alpha + \beta)$ -латунь (слева — напряжения, справа — зона, свободная от напряжений) после травления реактивом 9, 5 мин, $\times 5$

α -латунь

Микрореактивы для выявления различных структурных составляющих меди можно применять для α -латуни почти с одинаковым эффектом. Кроме приведенных ниже специально разработанных для α -латуни реактивов, следует отметить травители, приведенные в гл. XIII и наиболее пригодные для α -латуни. Так, для травления границ зерен используют химическую полировку с реактивом 4 (гл. XIV), причем применяют слабую H_2O_2 . Для выявления поверхности зерен применяют травление погружением в тот же реактив, но с использованием концентрированной H_2O_2 . Окрашивание зерен определяют оптически. Фигуры травления выявляют с помощью травления погружением, используя раствор 28 (гл. XIII), штриховые фигуры — тем же способом, но с применением реактива 29 (гл. XIII).

Субструктуру протравливают погружением с помощью реактива 30 (гл. XIII). Холоднодеформированные сплавы травят погружением или протиранием, используя растворы 31а и 31б. Ликвацию твердого раствора в литых сплавах выявляют с помощью травления погружением в реактив 7 (гл. XIV).

Не рекомендуют строго придерживаться этих способов травления, а использовать обычные реактивы для выявления структуры α -твердого раствора латуни.

Травитель 10 [0,3 г FeCl_3 ; 2,4 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Состав этого реактива для α -латуни рекомендуют Шрадер [3] и авторы работы [8]. При химической полировке этим реактивом выявляются границы зерен, а при травлении погружением — их поверхности.

Травитель 11а [газообразный H_2S]. *Травитель 11б* [11 г AgNO_3 ; 100 мл H_2O]. Двойное травление для ряда медных сплавов рекомендуют Радон и Лоренц [9], причем иногда лучший результат получают при первом травлении сероводородом, а иногда — раствором азотнокислого серебра. Например, травление α -латуни, содержащей 67% меди, 32% цинка и 1% свинца, лучше всего удастся, если образец сначала помещают в сосуд, наполненный газообразным сероводородом, на дне которого находится капля соляной кислоты. Там он остается до образования тонкой пленки сульфида. Затем его травят раствором 11б. При таком способе травления получают очень контрастное изображение.

Травитель 12 [100 мл NH_4OH ; 40 мл H_2O_2 ; 100 мл H_2O]. Смесь аммиака с перекисью водорода по ASTM в качестве реактива описывают Берглунд и Майер [1] и Ханке [10].

Травитель 13 [6,25 мл H_2SO_4 ; 12,5 мл $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 100 мл H_2O]. Травление бихроматом натрия Шрадер [3] рекомендует для выявления микроструктуры. Для увеличения контраста поверх-

ности зерен советуют проводить последующее травление реактивом 10.

Травитель 14 [100 мл NH_4OH ; 200 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 100 мл H_2O]. Раствор для травления, указанный Д'Ансом и Лаксом [11], служит вообще для химической полировки меди и ее сплавов. Он пригоден для выявления границ зерен в α -латуни.

Висшер и Шнайдер [40] сообщают о потенциостатических исследованиях с одновременным микроскопическим наблюдением электрохимического процесса. Они исследовали α -латунь при следующих условиях: при потенциале 150 мВ α -твердый раствор хорошо протравлялся (немного были выявлены поверхности зерен); при 900 мВ местами обнаружено лишь незначительное протравливание границ зерен; при 1200 мВ металл едва травленный и, наконец, при потенциале 1500 мВ поверхность остается полированной без всяких признаков травления. Раствором в исследованиях служила 20%-ная ортофосфорная кислота.

$(\alpha + \beta)$ - л а т у н ь

Преимущественное разъедание α - или β -твердого раствора зависит от состава реактива. Как экспериментально установили Радон и Лоренц [9], в аммиачных реактивах, предназначенных преимущественно для меди, β -твердый раствор остается светлым, а выделяется окрашенная основа α -твердого раствора, реактивы с сильно растворяющим действием, например концентрированная азотная кислота, сильно разъедает β -твердый раствор. В результате такого глубокого травления β -твердый раствор кажется темным (почти черным), в то время как в α -твердом растворе выявляются поверхности зерен. Травление реактивами со слабо растворяющим действием, например раствором хлорного железа или персульфата аммония, на α - и β -твердые растворы оказывает выравнивающее действие. При этом β -твердый раствор в зависимости от вида травления окрашивается или делается шероховатым.

Ниже приведены особенно эффективные для $(\alpha + \beta)$ -латуни способы травления.

Травитель 15 [5 г FeCl_3 ; 30 мл HCl ; 30 мл H_2O]. Солянокислый раствор хлорного железа является хорошим реактивом для $(\alpha + \beta)$ -латуни (рис. 74). Этим реактивом можно идентифицировать β -твердый раствор на всех этапах травления (от легкоокрашенной до очень темной картины структуры), в то время как α -твердый раствор

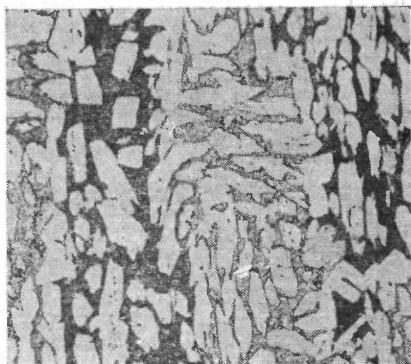


Рис. 74. $(\alpha + \beta)$ -деформированная латунь после химического полирования (травящей полировки) реактивом 15, 5 с, $\times 300$

после химической полировки остается светлым, а на границах зерен кажется травленным. Кроме того, существует возможность прерывать травление и повторять его до достижения требуемой степени протравливания. Раствор 15 особенно эффективен для сплавов, химический состав которых находится на границе $\alpha/(\alpha + \beta)$ -твердых растворов по диаграмме состояния.

Травитель 16a [10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 5—20 мл 3%-ной H_2O_2 ; 70—85 мл H_2O]. *Травитель 16b* [10 г FeCl_3 ; 1 мл H_2CrO_4 ; 1 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Уже известный реактив 16a разъедает α -твердый раствор сильнее, чем β -твердый раствор. Последний вследствие этого при кратковременном травлении очерчивается и кажется светлее, чем α -фаза, в которой только после более длительного травления реактивом 16a выявляются границы зерен и двойники. Потемнение β -твердого раствора наблюдают после короткого дополнительного травления раствором 16b, реактивом Пульсифера [12], а также раствором 15 или подобными реактивами.

Для потемнения β -твердого раствора и связанного с этим усиления контраста после бихроматного травления реактивом 13, и аналогично действующими реактивами 14 (гл. XIII) и 12 (гл. XIV) рекомендуют дополнительную обработку солянокислыми растворами хлорного железа Грарда [13] № 1 (100 мл воды, 50 мл соляной кислоты и 5 г хлорного железа) или № 2 (100 мл воды, 6 мл соляной кислоты и 19 г хлорного железа).

Раствор 16a можно также применять в кипящем состоянии без добавки пероксида водорода.

Травитель 17 [10 мл H_2CrO_4 ; 100 мл H_2O]. 10%-ный свежий раствор хромовой кислоты (без примеси серной кислоты), по данным Бауэра и Хансена [14], окрашивает β -твердый раствор в лимонно-желтый цвет, а α -твердый раствор — в цвет охры. Реактив 17 можно также применять 20%-ным. Миллер [15] при травлении хромовой кислотой рекомендует добавку пероксида водорода и отмечает этот реактив как пригодный для травления сварных соединений.

Если хромовая кислота не чистая (например, содержит серную кислоту), травление получается пятнистое или по меньшей мере неравномерное. Раствор 17 также нельзя загрязнять восстанавливающими веществами, например спиртом и др. Его нужно всегда применять свежесоставленным. Во время травления образцы следует покачивать, а для споласкивания использовать горячую воду.

Травитель 18 [100 мл NH_4OH ; 10 мл H_2O_2]. Этот реактив для травления $(\alpha + \beta)$ -латуни приводит Ханке [10]. Продолжительность травления составляет 15 с. Чтобы сделать β -раствор хорошо различимым, необходимо провести дополнительное травление. Для $(\alpha + \beta)$ -латуни также пригоден аммиачный раствор хлористоаммиачной меди. Он вызывает потемнение β -твердого раствора, если последний имеется в большом количестве и занимает обширную площадь. При его использовании четко выявляются литая структура и ликвационная неоднородность $(\alpha + \beta)$ -латуни.

Растворами (I) и (II) тиосульфата натрия ($\alpha + \beta$)-латунь можно протравливать как медь, но вследствие присутствия цинка продолжительность травления значительно сокращается. Поэтому β -твердый раствор протравится быстрее, чем α -твердый раствор (продолжительность травления в растворе (I) составляет 60 с, в растворе (II) — 30 с), но для β -латуни время травления может достигать 3 мин и в зависимости от ориентации зерен окрашивается по-разному, в то время как α -твердый раствор остается почти совсем нетравленным. Он окрашивается в растворе (I) примерно за 18—20 мин, в растворе II за 5—8 мин так же, как медь. Тогда β -твердый раствор в результате глубокого травления темнеет и располагается глубже, чем α -твердый раствор. Следовательно, раствор (I), а также раствор (II) можно использовать специально для травления с окрашиванием в латуни β - и α -фаз.

Аммиачный раствор хлористоаммиачной меди также оказался пригодным для травления ($\alpha + \beta$)-латуни. Он вызывает потемнение β -твердого раствора, если последний составляет большую часть структуры. При его применении четко выявляются литая структура и зоны ликвации ($\alpha + \beta$)-латуни.

β - л а т у н ь

Для выявления структуры β -латуни пригодны реактивы 15—18, приведенные выше. Радон и Лоренц [16] применили для литого сплава с содержанием 53,9% меди и 45,7% цинка, который располагается в β -области системы медь—цинк близко к α -границе, описанные ниже растворы для выявления границ и поверхности зерен. Для травления границ зерен Радон и Лоренц рекомендуют бромную воду. Продолжительность травления составляет 20 с. Кроме того, в этом случае пригодны реактивы 15 и 16 (гл. XIII).

Для выявления поверхности зерен Радон и Лоренц рекомендуют приведенные выше растворы: реактив 8 (гл. XIII), продолжительность травления 30 с; реактив 14 (гл. XIII), продолжительность травления 90 с и реактив 18 (гл. XIV), продолжительность травления 15 с.

Особенно хорошо структура β -твердого раствора выявляется способом травления с применением тиосульфата натрия. Окрашивание зерен осуществляется растворами (I) и (II) соответственно в течение 60 или 30 с, а для выявления поверхности зерен используют раствор (III) (см. реактив 7). При этом пленка сульфида на шлифе не образуется, так как реактив (III) действует на β -твердый раствор чисто растворяюще, так что по результатам это травление похоже на обычное выявление поверхности зерен. Реактив 7 также можно применять как для макро-, так и для микротравления β -латуни. Продолжительность травления при этом составляет около 10—15 с.

Для малых увеличений травление в растворах (I) и (II) следует проводить в течение 3 мин.

Богатая цинком латунь почти не имеет практического применения. Радон и Лоренц [16] рекомендуют для травления ее границ зерен уже приведенные выше реактивы 26, 7 и 18 (гл. XIII). Для этих же целей можно применять раствор персульфата аммония.

Ш т р и х о в о е т р а в л е н и е с о р и е н т и р о -
в а н н ы м о с а ж д е н и е м н а α -, ($\alpha + \beta$)-
и β - л а т у н и

В качестве реактива для штрихового травления меди указывается раствор III способа с применением тиосульфата натрия. Аналогичные результаты получают при травлении α -твердого раствора латуни в течение 60 мин. Для ($\alpha + \beta$)-латуни после различной продолжительности травления можно определить ориентацию кристаллов сначала в β -, а затем в α -твердом растворе. Продолжительность травления, необходимая для выявления штриховых фигур, составляет для β -фазы около 6 мин [в растворе (II)] и для α -фазы 60 мин [в растворе (III)]. У ($\alpha + \beta$)-деформируемой латуни также можно обнаружить текстуру (Клемм [17]), у α -латуни в поперечном сечении появляются преимущественно сетчатые штриховые фигуры (111), а в продольном шлифе — параллельные штрихи (110). Для β -латуни, напротив, характерно преобладание в поперечном сечении параллельных, а в продольном шлифе — сетчатых штриховых фигур.

В растворе (II) однофазная β -латунь протравливается в течение 30—60 мин, β -фаза наряду с α -фазой вследствие разности потенциалов травится только 6 мин.

Так как раствор (III) разъедает β -твердый раствор без образования пленки и штриховые фигуры не возникают, для травления богатых цинком твердых растворов используют сульфидообразующий раствор (II). При перетравливании штрихи вследствие усадки слишком толстого слоя сульфида становятся очень грубыми, причем можно наблюдать выпадение отдельных пластинок (ламелей) пленки с поверхности шлифа, в результате чего нарушается картина штриховых фигур.

Меднооловянные сплавы

α - б р о н з а

Оловянистая бронза менее химически активна, чем медноцинковые сплавы. Несмотря на это, большинство указанных для травления латуни реактивов рекомендуют для выявления структуры бронзы.

Из приведенных в литературе для α -бронзы реактивов, свойства которых уже указаны, ниже будут описаны лишь некоторые, применение которых требует отдельных рекомендаций.

Раствор тиосульфата натрия (III) особенно советуют применять для травления α -литой бронзы, выявления ликвации твердого

раствора и различия в ориентации зерен. Дендриты в этом случае, так же как после теплового травления, окрашиваются различно. Раствор (II) служит для травления гомогенизированной, деформированной в горячем состоянии α -бронзы (катаной бронзы). Продолжительность процесса в обоих растворах равна 6—8 мин.

Для травления бронзы с содержанием 88% меди, 10% олова и 2% цинка Радон и Лоренц [9] советуют применять реактивы 11а и 11б. Химическая обработка начинается в растворе азотнокислого серебра, причем картина получается очень четкой. Пленка сульфида, образующаяся при дополнительной обработке реактивом 11а, независимо от химического состава должна вызывать такой же эффект, как и оксидная пленка при термическом травлении.

Персульфат аммония и перекись водорода (реактив 4) используют для травления литейных и деформируемых сплавов и, по данным Берглюнда и Майера [1], также пригодны для бронз, обработанных фосфором.

Реактив Пондо (25а и 25б, гл. XIII) применяют для раскисленных фосфором бронз (фосфористые бронзы). Реактивы хромовой кислоты: реактивы 18 и 23 (гл. XIII) рекомендуют для выявления поверхности зерен в бронзе.

Для специальных сталей Клемм разработал опытное травление, которое также можно применять для выявления структуры оловянистых бронз. Поверхности зерен в литых и деформируемых сплавах выявляются постепенно, так что удобно наблюдать структуру на любой требуемой стадии травления. Во время процесса выявления структуры шлифы следует передвигать. Состав реактива следующий: 100 мл H_2O ; 100 мл спирта; 10 мл соляной кислоты; 2 г пикриновой кислоты; 20 г хлористого аммония и 20 г азотнокислого аммония.

Раствор для травления 23 (гл. XIII) действует почти аналогично. Реактив Оберхоффера, рекомендованный для стали, и спиртовые растворы хлорного железа подобного состава оказались также пригодными для оловянных бронз.

$(\alpha + \delta)$ - б р о н з а

Часто однофазно затвердевшие оловянистые бронзы вследствие сильного замедления равновесия обнаруживают ликвацию твердого раствора. При этом по краям богатого оловом закристиализовавшегося в последнюю очередь жидкого металла (остаточного расплава) выделяется $(\alpha + \beta)$ -эвтектид. Все до сих пор указанные реактивы для травления меди, латуни и α -бронзы можно использовать для травления богатых оловом бронзовых сплавов, причем δ -фаза в значительной степени химически устойчива.

По наблюдениям Кемпбелла [18], дендритная структура в литой бронзе хорошо выявляется с помощью раствора, состоящего из 50 мл воды и 50 мл азотной кислоты. Но при этом эвтектид так сильно растворяется и чернеет, что нельзя определить, состоит ли он из δ -фазы (вырожденный) или из $(\alpha + \delta)$ -фазы.

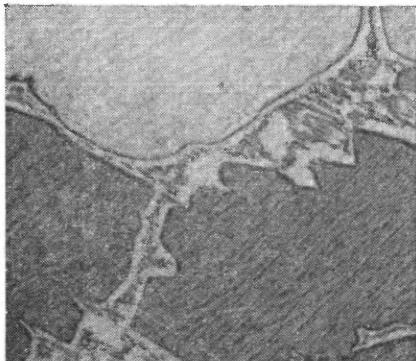


Рис. 75. Оловянистая бронза (10% олова) $\alpha + (\alpha + \delta)$ после травления реактивом 16 (Гл. VI), 2 мин, $\times 700$

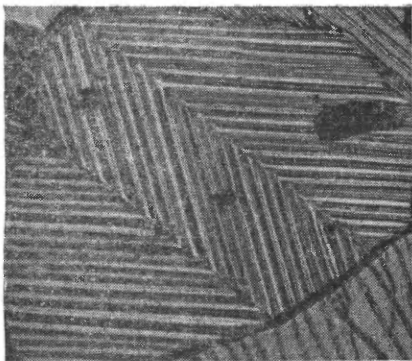


Рис. 76. α -оловянистая бронза после обжига и рекристаллизации, двойники в плоскости додекаэдра, $\times 400$

При протирании поверхности шлифа раствором, состоящим из 50 мл воды и 50 мл перекиси водорода (3%-ной), преимущественно протравливаются богатые медью области дендритов твердого раствора (осевые полосы). При этом эвтектоид остается светлым и очень слабо выделяется на фоне едва протравленного, богатого оловом твердого раствора. После дополнительного травления реактивом Грарда № 1 (реактив 16) или подобными реактивами твердые растворы темнеют, так что $(\alpha + \delta)$ -эвтектоид выглядит очень отчетливо. Чтобы обнаружить эвтектоид, достаточно также простого травления одним из солянокислых растворов хлорного железа.

В растворах хромовой кислоты цвет δ -фазы в зависимости от продолжительности травления изменяется от коричневого до черного, в то время как α -твердый раствор не протравливается. У катаной бронзы границы зерен и двойников выявляются отчетливо. Для травления сварных соединений, в частности марганцовистой бронзы, Миллер [15] рекомендует хромовую кислоту, так как в этом случае раствор хлорного железа малопригоден.

Клемм наблюдал, что реактив, состоящий из пикриновой кислоты, очень хорошо выявляет $(\alpha + \delta)$ -эвтектоид при одновременном мягком травлении поверхности зерен α -твердого раствора (рис. 75).

Штриховое травление с ориентированным осаждением на α -оловянной бронзе в литом и деформированном состоянии

Так же как медь и латунь, α -оловянная бронза протравливается раствором тиосульфата натрия (III) с образованием аналогичных штриховых фигур на плоскостях (100), (111) и (110). Продолжи-

тельность травления составляет 60 мин [17]. Для литых сплавов в результате штрихового травления можно установить дендритные прорастания (дендритную структуру), принадлежность ячейки к определенной области ориентации; для деформируемых сплавов — преимущественную ориентацию (текстуру) и явления рекристаллизации на деформированном материале (рис. 76).

Выявление добавок свинца в латуни и оловянной бронзе

Ниже приведены некоторые способы травления, которые особо реагируют на металлические включения (внедрения), в частности свинец.

Книгт [19] указывает два реактива. При применении раствора, состоящего из воды и сероводорода, продолжительность травления составляет 5 с. При этом включения свинца темнеют вследствие образования сульфида свинца.

Также можно использовать раствор, состоящий из 100 мл воды и 11 г сульфида натрия. В этот реактив может входить также другой сульфид щелочного металла. Для травления богатой свинцом латуни, а также бронз с высоким содержанием олова Болтон [20] рекомендует азотную кислоту. Аммиак и пероксид водорода (реактив 13, гл. XIII) или раствор хлорного железа (реактив 11, гл. XIII), по данным Жиллигана и Куррана [21], вызывают потемнение включений свинца. Полезно комбинировать травление обоими реактивами.

Медноалюминиевые сплавы (алюминиевая бронза)

α - и $(\alpha + \delta)$ -алюминиевая бронза

Алюминиевые бронзы протравливать легче, чем холоднодеформированные или закаленные сплавы. Для них используют обычные для меди и ее сплавов способы травления. Пленка, возникающая на алюминиевой бронзе при травлении реактивом 13 (гл. XIII), удаляется раствором Ггарда (реактивы 16a и 16b). После травления раствором бихромата для усиления контраста также необходимо дополнительное травление солянокислым раствором хлорного железа. Применение реактива 4, по указанию Майера, очень рационально для всех алюминиевых бронз (одно- и многофазных) в литом и деформированном состоянии.

Ниже приведены реактивы, разработанные специально для травления алюминиевых бронз. При травлении в окисляющих реактивах, таких как хлорное железо, азотная и хромовая кислоты, которые используют преимущественно для деформируемых сплавов, часто возникает пассивирующая поверхностная пленка. Образование этой пленки можно избежать путем предварительной обработки в 10%-ном водном растворе соляной кислоты [реактивы 2a и 2b (гл. XIII)]. Штраус [22], который специально опро-

бывал различные способы травления алюминиевых бронз, рекомендует предварительную обработку в течение 2—5 с, промывку в холодной воде и немедленное травление

Травитель 19 [67 г H_2CrO_4 ; 167 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. *Травитель 20* [27 г H_2CrO_4 ; 7 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. *Травитель 21* [8 г FeCl_3 ; 17 мл HCl ; 100 мл H_2O]. *Травитель 22* [43 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. *Травитель 23* [10 мл NH_4OH]. Штраус [22] для выявления границ зерен использовал эти пять реактивов.

При травлении реактивами 19 и 20 рекомендуют в 10%-ном растворе плавиковой кислоты удалять пассивирующую оксидную пленку, образовавшуюся при полировании.

Реактивом 20 можно успешно протравливать сплавы, которые наряду с α -фазой содержат γ' -фазу или ($\alpha + \gamma'$)-эвтектоид (например, сплав, состоящий из 88% меди, 9% алюминия и 3% железа). При этом γ' -твердый раствор выявляется очень четко. В зависимости от продолжительности травления железосодержащая фаза может изменять свой цвет от серо-голубого до темно-коричневого (рис. 77).

Реактив 23 вызывает слабое травление поверхности зерен, причем пластинки (ламели) двойников протравливаются меньше.

Очень хороших результатов достигли Радон и Лоренц [9] при введении во время травления аммиаком кислорода; продолжительность травления составила 30 мин.

Травитель 24 [HCl ; H_2O]. Слабо разбавленной кислотой можно выявить структуру литой алюминиевой бронзы в течение 15 мин. Получаемая картина структуры не очень качественная.

Травитель 25a [3 г FeCl_3 ; 2 мл HCl ; 100 мл спирта]. *Травитель 25b* [10 г CuCl_2 ; 20 г MgCl_2 ; 20 мл HCl]. *Травитель 26a* [100 мл иода; 100 мл KI ; 100 мл H_2O]. *Травитель 26b* [11 мл HNO_3 ; 100 мл спирта]. Эти комбинированные способы травления рекомендует для алюминиевых бронз с содержанием 70—80% меди Хицацуне [23]. При этом реактив 26a служит для предварительного, а реактив 26b для последующего травления.

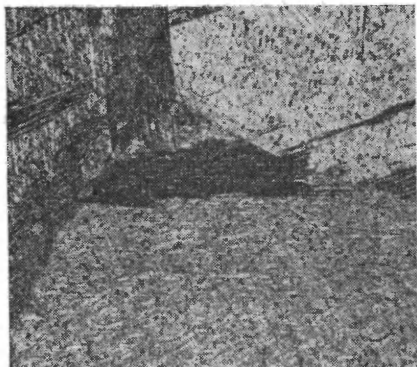
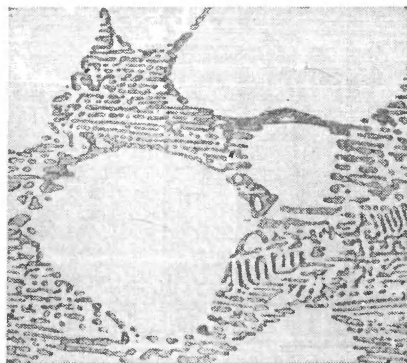


Рис. 77. Алюминиевая бронза (10% алюминия). Закалка с 500°C в воду. Травление реактивом 20, 5 с, $\times 200$

Травитель 27 [6,6 мл HF ; 13 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Пансери [24] рекомендует этот раствор, с помощью которого можно избежать пассивации, легко наступающей при травлении алюминиевых бронз. Его можно использовать для плохо протравливаемых сплавов.

Медносурьмянистые сплавы

Для травления сплавов меди с сурьмой лучшими являются реактивы, содержащие пикриновую кислоту. Образец может подвергаться химической полировке или травлению погружением. При этом хорошо выявляются различия в ориентации соединений (рис. 78).



Меднобериллиевые сплавы

Для травления границ зерен этих сплавов служат солянокислые растворы хлорного железа.

Аммиачный раствор хлористоаммиачной меди (реактив 5, гл. XIII) выявляет структуру сплавов с содержанием 2—2,4% Be.

Раствор для травления, приведенный Д'Ансом и Лаксом [11], и состоящий из 100 мл воды, 8 мл серной кислоты, 4 мл насыщенного раствора хлористого натрия и 2 мл бихромата калия, по указанию Базетта [25], хорошо протравливает α -сплавы меди с бериллием. Как и при других бихроматных травлениях (см. реактив 10, гл. XIII и реактив 13, гл. XIV), для потемнения γ -фазы в $\alpha + (\alpha + \gamma)$ -сплавах используют последующее травление реактивами хлорного железа или электролитическую обработку в течение 10—15 с раствором сернокислого железа (II) следующего состава: 1900 мл воды; 100 мл серной кислоты; 0,4 г едкого натра и 50 г сернокислого железа [II]. Этот реактив служит, кроме того, для выявления структуры сплавов меди с марганцем, кремнием, никелем и цинком (нейзильбер), бронз и т. д.

Эвтектоид в богатых γ -фазой сплавах, например $\gamma + (\alpha + \gamma)$, выявляется при более длительном травлении аммиаком и перекисью водорода (см. также реактив 13, гл. XIII).

Медногаллиевые сплавы

Ниже приведены реактивы, рекомендованные Юм-Розери и Рейнером [26] для сплавов меди с галлием.

Травитель 28 [8 мл HCl; 25 мл HNO₃; 100 мл H₂O]. *Травитель 29* [2 мл H₂O₂; 10 мл NH₄OH]. *Травитель 30* [11 г (NH₄)₂S₂O₈; 100 мл H₂O]. *Травитель 31* [71 г CrO₃; 114 мл HNO₃; 100 мл H₂O]. Эти растворы для травления различно влияют на α -, β - и γ -фазы в сплавах меди с галлием, что видно из следующей таблицы.

Рис. 78. Сплав меди с сурьмой (10% меди) Sb + (Sb + Cu₂Sb) после травления реактивом 16 (гл. VI), 1 мин, $\times 300$

Ре- актив	Травле- ние сплава	Фаза	Цвет после травления	Ре- актив	Травле- ние сплава	Фаза	Цвет после травления
28 *	$(\alpha + \beta)$	α β	светло-желтый темно-коричне- вый	30	$(\alpha + \beta)$	α β	светлый темный
29	$(\alpha + \beta)$	γ α β γ	белый темный светлый белый	31	$(\beta + \gamma)$	γ α β γ	белый светло-желтый светло-желтый темно-коричне- вый

* Реактив 28 разбавлен двойным количеством чистого спирта.

Меднопалладиевые сплавы

Травитель 32 [1 мл брома; 100 мл спирта]. 1%-ный спиртовый раствор брома, по данным Тейлора [27], пригоден для травления сплавов с содержанием более 30% палладия.

Травитель 33 [5,5 мл KCN; 5,5 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Предложенный Визе [28] раствор при одинаковых результатах травления, которые зависят от выбранной концентрации кислоты, действует медленнее, чем реактив 32.

Медносеребряные сплавы

Эти сплавы имеют практическое значение как монетный металл.

Травитель 34 [4—5 г пикриновой кислоты; 100 мл спирта]. Раствор для травления, предложенный Клеммом, очень хорошо выявляет структуру. Богатая медью фаза (β -твердый раствор) темнеет.

Травитель 35 [10 г KCN; 100 мл H_2O]. Раствор для травления, предварительно выпаренный для удаления свободной (синильной) кислоты (пользоваться осторожно!), также приводит к потемнению β -твердого раствора.

Травитель 36 [насыщенный раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 400 мл спирта; 100 мл H_2O]. Этот реактив особенно следует использовать для травления эвтектических сплавов.

Травитель 37 [19 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 7,5 мл NH_4OH ; 100 мл H_2O]. Раствор для травления, указанный Смитом и Линдлифом [29], позволяет выявить локальные обогащения серебросодержащей фазы (α -твердый раствор) в форме тонких выделений (сегрегат $\beta_{\alpha\pm\beta}$). При этом на твердом растворе меди (β) не образуется пленки, в то время как α -твердый раствор выглядит темным.

Травитель 38 [8 г хлористоаммиачной меди; 100 мл H_2O]. При чередовании полировки и травления этим раствором можно выявить очень тонкие следы α -фазы (серебросодержащей). В за-

каленных с высокими температур образцах при травлении этим раствором или персульфатом аммония без добавки гидрата окиси аммония на богатом медью твердом растворе возникает темная пленка, в то время как богатый серебром твердый раствор остается светлым.

Меднокремнежелезные сплавы

При травлении этих сплавов по возможности следует избегать водных растворов.

Для выявления богатой медью основы и твердых растворов меди с кремнием служат, например, 10%-ная соляная кислота и уже указанные растворы: реактив 3 и 23 (гл. XIII).

При травлении промывкой с несколькими каплями плавиковой кислоты соединения железа окрашиваются в темный цвет.

Для микроскопических исследований сплавов меди Радон и Лоренц [9] рекомендуют следующие реактивы (гл. XIII): для травления поверхности зерен — воздействие реактивом 12 в течение 15—30 с (часто полезно травление промывкой) или травителем 21 при продолжительности травления 20 с — 5 мин (спиртовой раствор не обеспечивает хорошего травления, но иногда его применяют, так как перекись водорода замедляет разъедание и, применяя ее в определенных количествах, выявляют границы или поверхности зерен). Кроме этих реактивов, для травления поверхности зерен используют раствор 18, 10—30 с; травитель 7, от 30 с до 2 мин, но с десятью частями 3%-ной H_2O_2 реактив 1, 1—4 с; водный раствор 3, от 20 с до 2 мин и этот же, но спиртовой раствор, 30—90 с; травитель 17, 20—30 с.

Для выявления границ зерен используют реактив 5, от 20 с до 1 мин.

Действие очень слабого реактива часто, по рекомендации Радона и Лоренца [16], ускоряется введением в раствор кислорода. Струю кислорода вводят с помощью тонкой трубки и направляют ее на поверхность шлифа. При применении этого метода требуется очень продолжительное травление (см. с. 185, травитель 5). Для многих сплавов меди эту обработку можно проводить гидратом окиси аммония, разбавленной серной кислотой или 10%-ным раствором хлористого аммония.

Реактив 23 (с. 188) особенно пригоден для выявления силицидов никеля, хрома и кобальта в Корзон-сплавах (высокопрочный сплав меди с содержанием 0,6—9% кремния + никель, хром, кобальт и железо). Продолжительность травления составляет около 5—10 с.

Марехаль и Доукет [30] разработали приспособление для микроскопического исследования металлических материалов в вакууме при температурах свыше $800^{\circ}C$. Они применяют прибор для сплавов меди и сообщают о возможности травления наблюдаемых образцов газами.

Выявление субструктуры медных сплавов

Ниже приведены специальные реактивы для выявления субструктуры.

Травитель 39 [90 мл 50%-ного NH_4OH ; 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$]. Реактив для выявления субструктуры, указанный для меди (см. травитель 30, гл. XIII) и сплавов меди с цинком, пригоден и для сплавов меди с фосфором и с мышьяком, причем целесообразно осуществлять легкое дополнительное травление реактивом 40.

Кроме того, этот реактив служит для травления сплавов меди с кремнием. Травление осуществляют промывкой сильно разбавленным раствором плавиковой кислоты. Для сплавов, содержащих до 1% кремния, предпочтительно травление кислым раствором персульфата аммония (например, реактивами 40 или 41).

Травитель 40 [12,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 12,5 г HCl ; 100 мл H_2O]. Кислый раствор персульфата аммония, рекомендованный Норткоттом [31] для выявления субструктуры нержавеющей сталей, при длительном травлении выявляет субструктуру сплавов меди с алюминием. Медные сплавы с алюминием, кремнием, а также оловом склонны к образованию при травлении пленки, которую иногда можно принять за субструктуру. Эта пленка может быть легко устранена последующей обработкой в разбавленной соляной кислоте или сильно кислом растворе персульфата аммония.

Травитель 41 [90 мл 30%-ной H_2SO_4]. Этот раствор особенно рекомендуют для травления богатых оловом медных сплавов; для богатых медью сплавов применяют травитель 1.

Травитель 42 [FeCl_3 ; спирт]. *Травитель 43* [5,5 мл HNO_3 ; 100 мл спирта]. Для меднобериллиевых сплавов пригодны спиртовой разбавленный раствор хлорного железа или раствор азотной кислоты.

Окрашивающее травление

Используя термическое травление, травление погружением с образованием осадка и оптическое окрашивание, выявляют структуру меди и ее сплавов с окрашиванием зерен.

Ниже указаны способы окрашивающего травления и области их применения с рекомендацией соответствующих реактивов.

Термическое травление применяют для меди и всех ее сплавов. Окрашивающее травление более эффективно после предварительного травления, в результате которого выявляются границы зерен (например, химической полировкой реактивом 11, гл. XIII).

С помощью тиосульфата натрия (II) осуществляют травление меди и α -латуни, 6—8 мин; ($\alpha + \beta$)-латунь протравливают раствором тиосульфата натрия (I), 60 с и (II), 30 с, а также травителем 7 (гл. XIV). Для травления β -латуни используют раствор (II), 30—60 с, и травитель 7 (гл. XIV). α -оловянную бронзу протравливают раствором (III), 3—5 мин и реактивом 7 (гл. XIV),

Сu—Ni-сплав (80% Сu) — тоже раствором (III), 6—8 мин и реактивом 7 (гл. XIV).

Оптическое окрашивание с использованием поляризованного света (+N) и гипса возможно после любого обычного травления поверхности зерен всех медных сплавов, особенно α -твердых растворов.

Окрашивающее травление Малетта осуществимо на всех одно- и многофазных сплавах, причем опытным путем необходимо устанавливать, с каким реактивом, в зависимости от состава подвергаемого травлению сплава, нужно комбинировать окрашивающее средство (молибдат аммония).

Глава XV

МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ НИКЕЛЯ И НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Химическая стойкость никеля затрудняет выявление его структуры, особенно никеля высокой степени чистоты. Даже для микротравления необходимы сильно концентрированные кислоты, так что специальных способов макротравления очень мало. Но сильные растворы при травлении вызывают, как правило, преимущественное разъедание включений. Кроме того, при обработке на никеле образуется тонкий деформированный слой, который может быть удален только при многократном чередовании полирования и травления.

1. НИКЕЛЬ

При травлении с целью наблюдения структуры невооруженным глазом или при малых увеличениях используют те же реактивы, что и для микроисследований, но с более длительной выдержкой.

Выявление границ зерен

Кроме указанных ниже реактивов, для никеля можно применять способы травления, приведенные для никелевых сталей. С помощью большинства реактивов у никеля выявляют только границы зерен вследствие плохой окисляемости.

Травитель 1 [HCl]. Для травления никеля пригодна концентрированная соляная кислота (см. также Радон и Лоренц [1]). Однако продолжительность травления при частом покачивании шлифа или раствора для травления составляет около 1 ч; для разбавленных спиртового или водного растворов время травления увеличивается еще больше. Шуман [2] рекомендует 10%-ный водный раствор соляной кислоты (рис. 79).

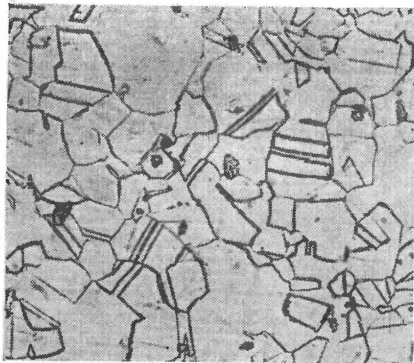


Рис. 79. Никель (грош 1879г.) после травления реактивом 1, 3 мин, $\times 400$

Концентрированная соляная кислота является активно действующим реактивом для выявления границ зерен. Ее рекомендуют для литого и холоднодеформированного никеля. Можно применять также дымящуюся соляную кислоту.

Травитель 2 [8 г FeCl_3 ; 25 мл HCl ; 100 мл H_2O]. *Травитель 3* [10 г FeCl_3 ; 20 мл HCl ; 20—30 мл H_2O]. Солянокислые растворы хлорного железа также являются отличными реактивами для никеля. В работе [3] рекомендуют оба эти раствора для травления. Реак-

тив 2 используют для катаного никеля, продолжительность травления составляет около 2 мин.

Травитель 4 [40 мл глицерина; 20 мл HNO_3 ; 60 мл HCl]. Реактив Вилелла также служит для выявления структуры никеля.

Травитель 5а [2 мл HCl ; 100 мл спирта]. *Травитель 5б* [2 мл HNO_3 ; 100 мл спирта]. Для травления никеля рекомендуют спиртовой раствор царской водки, причем реактив смешивают из трех частей раствора 5а и двух частей раствора 5б. Растворы 5а и 5б приводят также в работе [4], Ханке [5], Д'Анс и Лакс [6] и Шуман [2], причем раствор 5б указан как водный.

Травитель 6 [4 г пикриновой кислоты; 8 капель HCl ; 10 мл спирта]. Действие спиртового раствора соляной и пикриновой кислот на никель аналогично действию раствора 1. Так же как и при использовании травителя 1, требуется длительное травление.

Травитель 7 [11 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 100 мл H_2O]. Этот известный реактив особенно эффективен для травления литого никеля. При его использовании хорошо выявляется структура.

Травитель 8 [HNO_3]. Неразбавленная азотная кислота годится для травления никеля, в том числе электролитического и холоднодеформированного. Продолжительность травления составляет около 5 с.

Разбавленные растворы азотной кислоты вследствие более высокой степени их диссоциации вокруг включений могут вызывать местную коррозию, окруженную цветовыми кругами.

Травитель 9 [50 мл 70%-ной HNO_3 ; 50 мл 50%-ной уксусной кислоты]. *Травитель 10* [20—40 мл HNO_3 ; 30—40 мл ацетона; 30—40 мл 75%-ной уксусной кислоты]. Эти реактивы, по данным Мерики [7], действуют лучше, чем раствор 8. По указанию Мудже [8] они наиболее пригодны для выявления границ зерен. Шрамм [9] приводит следующие составы, мл: 80 уксусной кислоты +

+ 20 соляной кислоты или 50 азотной кислоты + 25 уксусной кислоты + 25 воды.

Травитель 11 [106 мл ледяной уксусной кислоты; 382 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор для травления содержится почти во всех подборках реактивов.

Травитель 12 [100 мл 3%-ной H_2O_2 ; 10 мл H_2SO_4], *Травитель 13* [50 мл насыщенного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 10 мл H_2SO_4]. Оба этих реактива серной кислоты с окисляющими добавками приводят Радон и Лоренц [1]. Раствор 12 применяют для травления литого никеля (продолжительность травления 30 с), раствор 13 — для электролитического никеля (время травления 4 мин).

Травитель 14 [18 мл H_2O_2 ; 34 мл H_2SO_4 ; 100 мл H_2O]. Этот реактив для выявления структуры никеля рекомендован в работе [3]. Для чистого никеля можно применять также электролитическое травление в растворах 19а и 19б.

Травитель 15а [8 мл 36%-ной уксусной кислоты; 12 мл HNO_3]. *Травитель 15б* [12,5 г CuNH_4Cl_2 ; 12,5 мл 26%-ной NH_4OH ; 100 мл H_2O]. Этот реактив Флахбарта и Пондо [10] служит специально для травления никеля. Раствор 15б вливают в раствор 15а. Способ травления (протирание, химическое полирование) подобен травлению реактивом Пондо (реактивы 25а и 25б, гл. XIII). Продолжительность травления отожженных образцов составляет около 20 с, холоднодеформированных — меньше. Раствор можно хранить в течение нескольких недель в закрытой бутылки. При этом он не теряет своего действия.

Травитель 16 [6 мл 36%-ной уксусной кислоты; 3 мл HF ; 9 мл HNO_3]. Этот раствор, указанный Флахбартом и Пондо [10], применяют для травления сплавов с высоким содержанием никеля. Его можно использовать для чистого никеля. С помощью этого реактива выявляют границы зерен.

Травитель 15а добавляют в раствор 16, в котором плавиковая кислота замещена уксусной, а затем прибавляют азотную кислоту. В смесь растворов 16 и 15а добавляют еще 0,6 г бихромата натрия. Продолжительность травления отожженных образцов составляет около 20 с, холоднодеформированных — около 10 с.

Реактив 16 дает возможность обнаружить распределение пластической деформации в металле, так как зоны значительной холодной деформации, особенно у никелевых сплавов, довольно сильно темнеют. Этот способ служит только для макрооценки (приблизительной).

Венш [11] рекомендует как надежное следующее электролитическое травление: раствор 53 мл 85%-ной ортофосфорной кислоты на 100 мл дистиллированной воды, плотность тока 0,015 А/см², продолжительность травления 1—4 мин.

После этого поверхность шлифа обрабатывают при следующих условиях: электролитом служит раствор 390 мл концентрированной серной кислоты + 280 мл дистиллированной воды; в качестве катода используют никель; плотность тока равна 0,4 А/см²; про-

должительность травления 4—6 мин; максимальная температура 20° С.

Этот способ является видоизменением метода, опубликованного уже в 1940 г. Хотерзалом и Хаммондом.

Травление поверхности зерен

Ниже приведены способы травления для выявления поверхности зерен никеля.

Травитель 17 [6 мл ледяной уксусной кислоты; 12 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор рекомендует Мудже [8] в качестве электролита для так называемого контрастного травления никеля и некоторых его сплавов. Продолжительность травления (напряжение 1,5 В) при применении в качестве катода платиновой проволоки составляет 20—60 с. При более длительном травлении возникает местная коррозия.

Этот раствор может быть использован при определении размера зерен. При травлении им образуется меньше пятен, чем при травлении реактивом 9.

Травитель 18 [3 г CrO_3 ; 3 г NH_4Cl ; 11 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот монель-контрастный раствор служит для определения величины зерна, так как он выявляет их поверхности. Шлифы травят 10—60 с погружением в раствор или промыванием им.

2. НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ

Макротравление

Из способов травления, приведенных выше, для всех никелевых сплавов пригодны растворы 6, 9 и 16, а для сплавов с содержанием никеля менее 25% — ацетонсодержащий реактив 10. В литом состоянии для никелевых сплавов характерна ярко выраженная дендритная структура твердого раствора, что приводит к возникновению в катаном состоянии волокнистой структуры. Ликвация, подобная ликвации фосфора в стали, обнаруживается сильно окисляющими реактивами.

В качестве реактива для травления погружением никелевых сплавов приводят 30%-ный водный раствор азотной кислоты.

Рекомендуют для выявления макроструктуры никеля, особенно никелевых сплавов, следующие реактивы: концентрированную азотную кислоту; раствор Марбле (см. с. 116, реактив 30) и концентрированную царскую водку ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$).

Раствор азотной кислоты служит для выявления общей структуры никельмедных сплавов. С его помощью обнаруживают трещины (поры), дендриты в литых сплавах и фронт литья. При легком травлении выявляют включения сульфидов, а у монель-сплавов — сварные соединения.

Чтобы предотвратить образование пятен, следует применять чистую бесцветную азотную кислоту. Травление осуществляют

погружением. Для выявления структуры достаточно 3—5 мин. Более длительное травление приводит к образованию язв.

Раствор Марбле применяют для выявления макроструктуры сплавов никель—хром—железо. Шлифы погружают в него на 3—10 мин. При этом становятся заметными усадочные раковины (пористость) и трещины.

Раствор царской водки является общим макрореактивом для травления сплавов никель—хром и никель—хром—железо; образцы протравливают, погружая их на 3—10 мин. При более длительном травлении образуются язвы.

Микротравление

С п л а в ы н и к е л ь—м е д ь

Используя реактивы, приведенные для меди и медных сплавов, можно также выявлять структуру богатых медью никелевых сплавов. Богатые никелем сплавы, такие как монель-металл (67% никеля, 28% меди, 5% марганца и железа), можно обрабатывать всеми реактивами, рекомендованными для выявления границ зерен никеля, но особенно реактивами 11 и 15.

Приведенные ниже растворы применяют специально для этих сплавов.

В качестве общего микрореактива для травления никелевых сплавов рекомендуют растворы, известные для выявления структуры благородных металлов (см. реактивы 6а и 6б, гл. XX). Следует использовать только свежесоставленные растворы. Травление осуществляют погружением или промыванием поверхности шлифа реактивом.

Структура выявляется без растворения тонко распределенных включений, таких как графит и сульфид никеля. Смешивая раствор, нужно соблюдать особую осторожность, так как при этом образуются ядовитые пары (синильная кислота). Необходимо включить тягу. Для литого монель-металла Кемпбелл [12] рекомендует уже приведенные выше реактивы Мерика 9 и 10, гл. XV. А уже указанный раствор Ггарда служит для травления поверхности зерен катаного и отожженного монель-металла. Также пригодны другие реактивы, например описанный реактив 196 (гл. XI) Норбери [13] выявляет структуру сплава никеля с медью химическим полированием на пергаменте с персульфатом аммония и добавкой гидрата окиси аммония. Раствор для травления, состоящий из 99 мл этилового спирта, 2 мл соляной кислоты и 5 г хлорного железа, называют реактивом Карапелла. Он служит для травления монель-металла, но его также применяют для никеля. Продолжительность травления колеблется от 2 до 3 с при легком втирании реактива или погружении образца в раствор.

В результате четкого воспроизведения границ зерен и отдельных компонентов структуры этот реактив контрастно выяв-

ляет зерна, особенно в гомогенизированных монель-сплавах. Холоднодеформированные зоны располагаются легкими ступенями.

Реактив следует хранить в закрытой посуде, так как он легко испаряется.

С п л а в ы н и к е л ь — х р о м

Для этих сплавов можно применять все способы травления, используемые для выявления структуры хромистых и хромоникелевых сталей и сплавов никель—железо (кроме приведенных на с. 80—82).

Травитель 19a [11 г NaOH или 10 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 100 мл H_2O].
Травитель 19b [11 мл HCl; 100 мл H_2O]. При осуществлении этого электролитического способа травления, по указанию Вельгута [14], образец в растворе *1a* сначала подсоединяют в качестве катода на 5—10 с при плотности тока около $0,24 \text{ А/см}^2$ и напряжении 10 В (чтобы предупредить быструю пассивацию). Затем образец, еще покрытый раствором *1a*, погружают в раствор *1b* с переменной полярности, т. е. дальше он электролитически обрабатывается в качестве анода 10 с при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$.

Используя переключатель полюсов и реостат, снабженный фиксированным положением для получения требуемой в данный момент плотности тока, можно легко осуществить комбинированное электролитическое травление. Способ Вельгута, испытанный для сплавов никель—хром, можно также успешно применять для чистого никеля.

По результатам экспериментов Берглунда, реактивы *1a* и *1b* превосходят реактив Вилелла (царская водка + глицерин). Для жаропрочных хромоникелевых сплавов электролитический способ травления дает отличные результаты.

Травитель 20 [132 мл уксусной кислоты; 429 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот реактив Грубер [15] использует для жаропрочных (жаростойких) и стойких против серной коррозии литейных сплавов состава 61% никеля, 20% железа, 15% хрома, 10% алюминия и 4% марганца.

Травитель 21 [10 мл HF; 6 мл HCl; 100 мл спирта]. Этот раствор Бюкле и Полижнир [16] применяют как окрашивающий реактив для изучения структуры жаропрочных сплавов с содержанием 80% никеля и 20% хрома без отжига и отожженных при $t = 750^\circ \text{C}$ в течение 1400 ч. Травление проводят в кипящем растворе, причем на структурных составляющих образуются окрашивающие покрытия.

Травитель 22 [11 г щавелевой кислоты; 100 мл H_2O]. 10%-ный водный раствор щавелевой кислоты служит для электролитического травления с целью выявления границ зерен в никельхромовых сплавах. Шлиф подсоединяют в качестве анода, напряжение 6 В, продолжительность травления 5—15 с. При травлении могут быть использованы сухие гальванические элементы (бата-

рейки электрического карманного фонарика, соединенные последовательно).

Травитель 23 [11 г NaCN; 100 мл H₂O]. Электролитическое травление для выявления карбидов в никельхромовых сплавах осуществляют при комнатной температуре. Образец, подсоединенный в качестве анода, протравливают при напряжении 5—6 В в течение 3 мин. При более длительном травлении (до 20 мин) выявляется общая структура. Но для подробного исследования структуры предпочтительнее использовать реактив 4.

Для травления следует применять свежесоставленный раствор, так как в противном случае поверхность шлифа вследствие образования язвин выглядит изъеденной.

С п л а в ы н и к е л ь — б е р и л л и й

Эту смесь рекомендуют для травления сплавов с 2% бериллия.

Травитель 24 [50 мл глицерина; 50 мл HNO₃].

С п л а в ы н и к е л ь — ц и н к

Для выявления α - и β -фаз этого сплава можно использовать реактивы 1 (гл. XIII) и 196 (гл. XI).

С п л а в ы н и к е л ь — м е д ь — ц и н к (н е й з и л ь - б е р)

Растворы 25а и 25б (гл. XIII), 196 (гл. XI), реактив 11 (гл. XIII) наиболее пригодны для травления богатых медью сплавов нейзильбер.

Травитель 25 [5,2 г KCN и несколько капель H₂O₂; 100 мл H₂O]. *Травитель 26* [15 мл H₂O₂ и 58 мл NH₄OH]. Этими растворами при травлении погружением выявляют структуру сплавов нейзильбер с низким содержанием цинка. Для сплавов нейзильбер с высоким содержанием цинка применяют только раствор 8.

С п л а в ы н и к е л ь — х р о м — ж е л е з о

Травитель 27 [20 мл HNO₃; 100 мл HCl].

Эту смесь царской водки следует применять непосредственно после изготовления (5—30 с). При изготовлении необходимо всегда использовать свежую бесцветную азотную кислоту. Реактив применяется для сплавов инконель (80% никеля, 14% хрома и 6% железа). С его помощью выявляют границы зерен и карбиды. Несвежий раствор вызывает появление язв травления.

С п л а в ы н и к е л ь (к о б а л ь т) — х р о м — т и т а н — а л ю м и н и й (г р у п п а н и м о н и к)

Жаропрочные сплавы нимоник 75, 80, 80А, 90, 95 и 100 применяют для лопаток газовых турбин, воздушно-реактивных двига-

телей самолетов и т. д. По своему назначению это особая группа сплавов. Поэтому выявлению их структуры уделяют соответствующее внимание.

Травитель 28 [9 мл глицерина или H_2PO_4 ; 3—8 мл уксусной кислоты]. *Травитель 29* [42 мл уксусной кислоты; 33 мл HNO_3 ; 25 мл HCl]. *Травитель 30* [9 мл глицерина или H_2PO_4 ; 42 мл уксусной кислоты; 33 мл HNO_3 ; 16 мл HCl]. *Травитель 31* [8 мл глицерина или H_2PO_4 ; 38 мл уксусной кислоты; 30 мл HNO_3 ; 24 мл HCl]. *Травитель 32* [8 мл глицерина или H_2PO_4 ; 40 мл уксусной кислоты; 31 мл HNO_3 ; 21 мл HCl]. Меак [17] приводит эти пять растворов для травления нимоника 75, 80А и 90. Эти реактивы были испытаны при температуре 15—80° С с различной продолжительностью воздействия, после чего было определено, что при травлении нимоника 75 раствор 29 вызывает местную коррозию (образование питтингов). Разбавление раствора 29 водой, глицерином и солями щелочного металла приводит к незначительному улучшению его действия. Только использование раствора 30 дает удовлетворительные результаты. Кроме того, было установлено, что вместо фосфорной кислоты можно с аналогичным результатом применять глицерин. Наилучшие показатели были получены при температуре травления 70° С и продолжительности 10 с.

Предварительная активация разбавленной серной кислотой в этом эксперименте не дала видимой разницы в действии реактива. Показано, что для травления сварных образцов нимоника 75 требуется более высокая концентрация соляной кислоты. Хорошего качества травления раствором 31 достигают при $t = 70^\circ \text{C}$ и продолжительности травления 6 с.

Травление образцов нимоника 80А и 90 растворами 30 и 31 не дало удовлетворительных результатов.

Уменьшая содержание соляной кислоты, получают пригодный для обоих сплавов реактив 32. Однако оптимальные условия травления этих сплавов различны. Для нимоника 80А $t = 30^\circ \text{C}$, продолжительность травления 135 с, а для нимоника 90 $t = 45^\circ \text{C}$, продолжительность травления 95 с.

Названные смеси кислот следует составлять непосредственно перед их использованием и применять только один раз, так как они очень нестабильны.

Травитель 33 [реактив Адлера спиртовой или многократно разбавленный]. Клемм успешно применяет реактив Адлера, разбавленный спиртом. Микротравление можно проводить погружением — травление поверхности зерен (рис. 80), а также протиранием — выявление границ зерен.

Кроме того, неразбавленный раствор Адлера очень хорошо выявляет макроструктуру этих сплавов

Травитель 34 [спиртовой солянокислый раствор пикриновой кислоты]. Раствор, состоящий из одной части спиртового раствора 2%-ной пикриновой кислоты, двух частей концентрированной

соляной кислоты и двух частей спирта, по указанию Клемма, также очень эффективен для выявления макроструктуры. Продолжительность травления составляет $\sim 1-2$ мин.

Щелочной раствор ферроцианида калия (реактив Мураками) при комнатной температуре окрашивает в темный цвет карбид Me_6C и частично окрашивает карбид $Me_{23}C_6$.

Этим реактивом окрашивают также смешанные карбиды и WC.

Щелочной раствор перманганата калия окрашивает в коричневый цвет Me_6C вследствие его окисления, карбиды $Me_{23}C_6$ и MeC остаются белыми, а Cr_3C_2 не разъедается.

Соляная кислота + вода (1 : 1, кипящий раствор) разъедает основной твердый раствор и растворяет карбиды $Me_{23}C_6$ и $Cr_{23}C_6$.

Серная кислота + вода (1 : 1 или 1 : 10, кипящий раствор) растворяет $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 и не растворяет Cr_3C_2 .

Травитель 35 [карбидный реактив]. Растворы для травления 28—34 выявляют лишь границы или поверхности зерен. При этом прочие структурные составляющие: карбиды, карбонитриды титана и др., окантовываются. От карбидных реактивов эти составляющие более или менее окрашиваются. Некоторые карбиды растворяются в кипящей соляной или серной кислотах, разбавленных водой 1 : 1.

Травитель 36 [50 мл насыщенного раствора $CuSO_4$; 100 мл HCl]. Этот реактив рекомендуют для жаропрочных материалов, например сплавов на никелевой основе. Образцы перед травлением нагревают до $75^\circ C$ [23].

Выявление субструктуры никеля и его сплавов

Для выявления субструктуры никеля, по данным Норткотта [18], пригодна царская водка.

Травитель 37 [8 г $FeCl_3$; 25 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Этот солянокислый раствор хлорного железа предназначен для травления богатых никелем никельмедных сплавов.

Травитель 38 [90 мл 20%-ного NH_4OH ; 10 г $(NH_4)_2S_2O_8$]. Для травления бедных никелем медноникелевых сплавов служит 10%-ный раствор персульфата аммония в 20%-ном растворе гидрата окиси аммония или раствор хлорного железа.

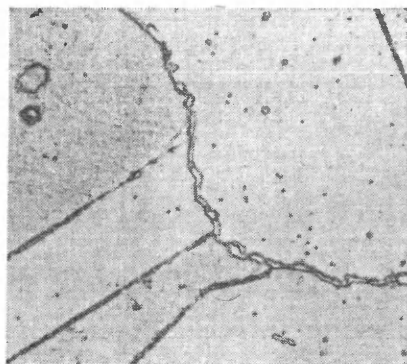


Рис. 80. Нимоник 80А после травления реактивом 33, 2 мин, $\times 1000$

МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ ЦИНКА И ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ

1. ЦИНК

Вследствие своего положения в ряду напряжений металлов цинк травится даже очень сильно разбавленными кислотами. Реактивы для более благородных металлов и сплавов не могут быть использованы для выявления структуры цинка, так как он при этом покрывается темным осадком.

Макротравление

Реактивы, приведенные ниже, могут быть применены для травления как вторичного и первичного цинка, так и рафинированного (нелегированного).

Травитель 1 [HCl]. Макроструктура образцов чистого цинка может быть выявлена концентрированной соляной кислотой за 1—3 с. Бауер [1] приводит в качестве макрореактива для нелегированного цинка 25%-ный водный раствор соляной кислоты, в который добавлено небольшое количество хлората калия.

Травитель 2 [1,5 мл HNO_3]. Хаес [2] считает пригодной для травления цинка дымящуюся азотную кислоту. Продолжительность травления составляет около часа. Образец после травления необходимо немедленно промыть водой и просушить горячим воздухом.

Травимость цинка растворами 1 и 2 зависит почти исключительно от степени его чистоты. Незначительные количества примесей могут вызвать реакции в концентрированных кислотах.

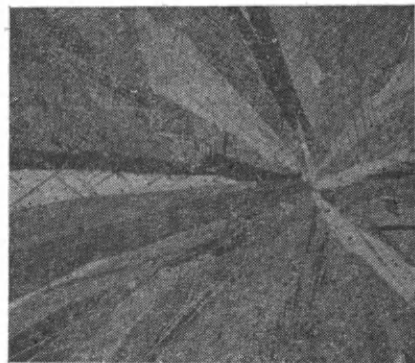


Рис. 81. Чистый цинк после травления раствором тиосульфата натрия (III), 45 с, $\times 8$

Травитель 3 [20 г H_2CrO_4 ; 1,5 мл Na_2SO_4 ; 100 мл H_2O]. Пальмертон-реактив в данном составе применяют в качестве макрореактива. Продолжительность травления составляет 15—20 с.

Травитель 4 [5 г H_2CrO_4 ; 100 мл H_2O]. Такой раствор, действующий подобно Пальмертон-реактиву, приводит Шоттки [3]. Возникающий желтый осадок устраняют 10%-ным раствором винной кислоты.

Травитель 5 [0,7 мл концентрированной лимонной кислоты; 6,6 мл насыщенного

в холодном состоянии раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 13,5 г KOH ; 8 г KCN ; 100 мл H_2O]. Во время этого травления, как отмечает Шрамм [4], цинк одновременно с выявлением структуры покрывается коричневато-черным осадком (цементная медь). Продолжительность травления составляет 10—20 с.

Кислый раствор тиосульфата натрия (III) пригоден как очевидный реактив для макро- и глубокого травления цинка, особенно для выявления грубой структуры (рис. 81). Продолжительность травления может составлять от нескольких секунд до минут.

Травитель 6 [0,5 г KClO_3 ; 100 мл HCl]. Продолжительность травления этим реактивом должна быть по возможности короткой, образец после травления необходимо промывать сильной струей воды. Вследствие появления паров хлора при травлении необходимо пользоваться тягой.

Микротравление

Выявление границ зерен

Для всех реактивов, приведенных ниже, характерно чисто растворяющее действие. Они служат для выявления границы зерен цинка.

Травитель 7 [HNO_3 ; вода или спирт]. Концентрация спиртового раствора азотной кислоты может быть различной: например, 0,5; 1,0 и 10%. Продолжительность травления в этих растворах составляет около 1 ч.

Спиртовой раствор соляной кислоты при травлении цинка действует подобно спиртовому раствору азотной кислоты. Соляная кислота также может быть очень разбавленной: 0,5%-ная и менее, например 0,1%-ная.

Травитель 8 [атмосфера или пары HCl]. По наблюдениям Бингама [5], хранение шлифа цинка в течение продолжительного времени (вплоть до 3 дней) на воздухе приводит к отличному травлению границ зерен. Этот процесс может быть ускорен путем нагрева шлифа. При температуре 100°С время травления составляет не более 15 мин.

Однако, как считает Хаес [2], этот способ пригоден больше для литого, чем для катаного цинка.

Герман [6] травлением в парах соляной кислоты выявил базисные плоскости в кристаллах цинка и кадмия. В то время как при травлении в растворе примеси цинка (мышьяк, кадмий и др.) осаждаются в виде темного слоя, при травлении в парах соляной кислоты структура получается очень четкой.

Эксперименты по выявлению структуры этим методом должны были подтвердить пригодность ее для микроисследования. Кристаллы цинка, травленого в парах кислоты, выглядят иначе, чем при травлении в жидкостях, — серебристыми.

Для микроисследования выделяют растворы тиосульфата натрия. Наряду со свинцом, оловом и железом цинк травится бы-

стрее других металлов. В растворе (I) структура может быть выявлена за 1—3 мин. Сравнительно тонкий деформированный поверхностный слой вследствие очень высокого электрического сродства цинка к реактиву удаляется самостоятельно. Однако лучших результатов травления достигают, если слой обработки устраняют, многократно чередуя полировку и травление образца. При длительном травлении (3 мин и более) может начаться легкое выявление поверхности зерен.

Насыщенный на холоду раствор гидроксида калия или натрия также выявляет границы зерен цинка. В результате структура выявляется равномерно. Необходимо осуществлять травление этим реактивом с нагревом.

Травление поверхности зерен

Поверхности зерен в цинке выявляют окисляющими растворами. В основном это реактивы, которые выделяют кислород. Вследствие взаимного окисления компонентов реактива (например, азотной и хромовой кислот) его травящее действие ухудшается. Поэтому эти реактивы неустойчивы.

Травитель 9 [0,75 г Na_2SO_4 ; 10 мл H_2CrO_4 ; 100 мл H_2O]. Пальмертон-реактив (хромовую кислоту + серноокислый натрий) Андерсон и Родда [7] считают наиболее пригодным травителем для цинка. Разбавленный вдвое водой этот реактив служит для микротравления. Длительность травления составляет несколько секунд. Химикаты должны быть чистыми; хромовый ангидрид свободным от серной кислоты и иметь степень чистоты не менее 99,95%. Состав реактива должен быть точным.

Для получения хороших результатов образцы следует травить сразу после полирования, а долго лежавшие на воздухе образцы перед травлением необходимо немного пополировать. Рекомендуемая продолжительность травления для увеличения 100 — около 15 с, а для увеличения 1000 — около 1 с.

Чтобы избежать пятнистого выявления структуры, образцы после травления необходимо промывать в 20%-ном водном растворе хромовой кислоты.

Травитель 10 [5 мл H_2CrO_4 ; 2 мл H_2SO_4 ; 100 мл H_2O]. Действие этого реактива подобно действию травителя 4. Чтобы получить четкую картину травления, необходимо дополнительно обработать образец 10%-ным раствором винной кислоты.

Травитель 11 [несколько капель H_2CrO_4 ; 0,3 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Реактив этого состава рекомендуют в работе [8], для травления поверхности зерен цинка.

Травитель 12а [11 мл H_2CrO_4 ; 100 мл H_2O]. *Травитель 12б* [5 мл HCl ; 100 мл H_2O]. При травлении смесью соляной и хромовой кислот на поверхности зерен цинка образуется коричневый оксидный слой. Поэтому Клемм предлагает погружать и вынимать образцы до тех пор, пока не будет достигнута требуемая степень травления. Раствор 12б растворяет оксидный слой.

Травитель 13 [H_2CrO_4 без примеси H_2SO_4 ; H_2O]. По данным Чохральского [9], при травлении 10%-ным водным раствором хромовой кислоты проявляется периодическое отражение, но только в том случае, если хромовая кислота химически не очень чистая или цинк обладает низкой степенью чистоты.

Для выявления фигур травления Чохральский предлагает концентрированный раствор [100 мл воды + 100 г кристаллической хромовой кислоты].

Хромовая кислота является самым лучшим реактивом для чистого цинка. Травленая поверхность должна быть блестящей. Для удаления желтой, достаточно прочной оксидной пленки, возникающей при травлении шлифов цинка и состоящей, очевидно, из окислов низшей валентности, шлиф следует погрузить в разбавленный калийный щелок.

Более эффективным является травление с применением растворов тиосульфата натрия. При травлении раствором (II) структура разъедается спонтанно и через 30—60 с выявляется также отчетливо, как при растворе (I). Возникающая при этом пленка сульфида плотно покрывает поверхность шлифа после протравливания, предотвращая дальнейшее растворение металла реактивом, так что выявление структуры прекращается. Поверхности зерен окрашиваются в коричневый цвет разнообразных оттенков (рис. 82).

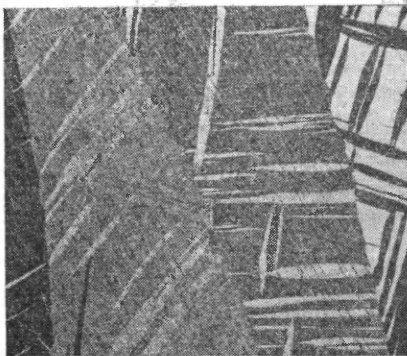


Рис. 82. Чистый цинк после травления раствором тиосульфата натрия (II), 30 с, $\times 100$

2. ЦИНКОВЫЕ СПЛАВЫ

Макротравление

Выявление макроструктуры цинковых сплавов по сравнению с макроструктурой чистого цинка более сложно. Кроме реактивов, указанных ниже, можно применять также реактивы 1—13.

Травитель 14 [5 мл HNO_3 ; 100 мл спирта]. *Травитель 15* [5 мл HCl ; 100 мл спирта]. По данным Д'Анса и Лакса [10] и Бауэра [1], оба спиртовых раствора кислот служат для выявления макроструктуры сплавов, богатых цинком. Продолжительность травления составляет 2—3 с.

Травитель 16 [11 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 1 г лимонной кислоты; 100 мл H_2O]. Этим реактивом можно обнаружить волокнистую структуру прессованных полуфабрикатов из цинковых сплавов.

Выявление малых добавок
легирующих компонентов
в цинке

В качестве общих травителей для цинка и цинковых сплавов, состоящих главным образом из богатого цинком твердого раствора η , можно рекомендовать следующие реактивы.

Травитель 17 [40 мл $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, насыщенной на холоду; 50 г KCN; 5 мл концентрированной лимонной кислоты; 100 мл H_2O]. Этот реактив разработан Шраммом [11]. При его приготовлении смешивают три основных компонента (воду, калийный щелок и азотнокислую медь), затем, постоянно перемешивая, добавляют порошок цианистого калия. Образующийся осадок отфильтровывают и добавляют в раствор концентрированную лимонную кислоту. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры. При охлаждении часто выделяется осадок, состоящий из длинных остроконечных кристаллов, которые, однако, не мешают травлению и их целесообразно оставлять в посуде для хранения реактива. При травлении шлиф на 10—20 с погружают в раствор. Вследствие выделения меди из реактива цинковая фаза при этом окрашивается в коричневый цвет (до черного). Затем образцы промывают сначала водой, потом спиртом. Протирать шлиф сукном не следует, так как можно легко повредить возникший на поверхности осадок меди.

Если шлиф при погружении остается светлым или не принимает желаемой окраски, то это значит, что раствор слишком кислый или спиртовой. При добавке нескольких капель калийного щелока или лимонной кислоты этот недостаток быстро устраняется. Раствор неограниченно устойчив и вследствие его высокой концентрации почти не изменяется даже при очень частом применении.

Этот реактив позволяет распознать цинковую фазу в гетерогенных двойных или многокомпонентных системах, особенно в богатых цинком сплавах. Кроме того, с его помощью можно установить незначительные количества гетерогенно распределенных примесей, которые обычными травителями определить очень трудно.

Шрамм [11] доказывает возможность выявления этих примесей в сплавах цинка с железом с увеличивающейся добавкой железа (0,03; 0,05; 0,09 и 0,10%). В то время как богатая цинком η -фаза выглядит темной, богатая железом δ -фаза представляет собой тонкие светлые включения. Этот способ травления надежен при микроисследовании эвтектики, которая расположена ближе к цинку. Такие добавки, как, например, медь, магний и олово, особенно их распределение, обнаруживают также в первичном цинке с 98,30% цинка и 1,3% свинца.

Травитель 18 [16 г H_2CrO_4 ; 94 мл HNO_3]. Этот разработанный Тимофеевым [12] реактив, по данным Деша [13], также пригоден для выявления в цинке незначительных количеств других компонентов. Непосредственно перед употреблением на 10 мл воды добавляют несколько капель ранее приготовленного раствора. Известен несколько видоизмененный этот реактив. Он состоит из 32 мл азотной кислоты, которую добавляют в 1000 мл воды; 0,206 г хромового ангидрида и 1 мл воды.

Аналогично составленный реактив 11 также применяют для травления сплавов цинка.

В отличие от реактива 17 картина травления растворами азотной и хромовой кислот получается богатой контрастами.

С п л а в ы ц и н к а с м е д ь ю

Травитель 19 [KOH, насыщенный на холоду]. По указаниям Гоеренса [14] и в работе [18], насыщенный на холоду калийный щелок пригоден для травления сплавов цинка с медью при содержании цинка более 70%.

Травление осуществляют с нагревом и получают очень равномерное выявление структуры.

Травитель 20 [20 г H_2CrO_4 ; 100 мл H_2O]. 20%-ный водный раствор хромовой кислоты применяют для электролитического травления сплавов цинка с медью, содержащих ϵ - и γ -фазы. γ -твердый раствор при плотности тока около $2,5 \text{ А/см}^2$ протравляется раньше ϵ -твердого раствора, в то время как при более низкой плотности тока сначала травится последний.

Для успешного травления решающим фактором является степень распределения обеих фаз.

Травитель 21 [несколько капель H_2O_2 ; 3 г KCN, 100 мл H_2O]. Этот раствор Шрадер [19], а также Д'Анс и Лакс [10] предлагают для выявления микроструктуры сплавов цинка с медью. Продолжительность травления составляет несколько минут.

Приведенный выше реактив 3 применяют для травления границ зерен медьсодержащих сплавов цинка, но при этом в раствор добавляется 0,75 г сернокислого натрия.

С п л а в ы ц и н к а с ж е л е з о м

Реактив Шрамма [15] (травитель 17) пригоден для сплавов цинк—железо с фазами δ и γ . Богатая цинком η -фаза становится темной, а δ -фаза остается светлой.

Используя для травления сплавов цинка с железом спиртовой раствор пикрата натрия, Шрамм [15] рекомендует пятикратно разбавлять его водой. Этот раствор служит для определения фаз δ , ($\delta + \Gamma$) и ($\Gamma + \gamma$). В присутствии ($\delta + \Gamma$) δ -фаза темная, а Γ -фаза остается светлой; при наличии Γ -фазы наряду с богатыми железом фазами (α или γ) Γ -фаза становится темной, а богатые железом фазы остаются светлыми. Травление осуществляют при температуре $80\text{—}100^\circ \text{C}$.

Травитель 22a [25 г KCN; 5 или 15 мл $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, насыщенной на холоду; 40 г KOH; 100 мл H_2O]. *Травитель 22b* [10 г металлического Mn; 60 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Для травления сплавов цинка с марганцем необходимо несколько изменять составы ранее описанных Шраммом реактивов для травления цинка (раствор 5 или 17). Это вызвано тем, что указанные реактивы при травлении таких сплавов оказывают обратное действие, т. е. цинк (η -фаза) остается светлым, а ξ -фаза темнеет. Темную окраску богатой марганцем ξ -фазы можно объяснить растворением при травлении марганца наряду с цинком. Шрамм рекомендует добавлять в этот состав марганец, чтобы его повышенное содержание в реактиве препятствовало переходу этого элемента из сплава в раствор.

Приготовление реактива 22b: в 50 мл воды и 30 мл азотной кислоты растворяют 10 г марганца (по Гольдшмидту). Реактив 22a изготавливают растворением 40 г едкого кали и 25 г цианистого калия в 100 мл воды с последующей добавкой 5 мл насыщенного на холоду раствора азотнокислой меди. Фильтрат 22b при постоянном перемешивании вливают в реактив 22a. Возникающий при этом осадок удаляют и фильтрат используют для приготовления реактива. Перед травлением его пяти-, десятикратно разбавляют водой и полученный раствор подогревают до 30—40° С.

Травление осуществляют до сильного потемнения шлифа (в течение 2—3 мин).

Другой раствор, который можно использовать для травления при комнатной температуре и без разбавления, готовят точно также, но с добавкой 15 мл насыщенной на холоду азотнокислой меди.

Если приведенный Оберхоффером раствор для травления разбавляют в 40-кратном количестве спиртом, он оказывается пригодным для травления всех сплавов с содержанием марганца более 6,5%. Недостатком этого реактива является то, что он может оказывать обратное действие, особенно в случае применения слишком старого раствора. Часто применяют еще более разбавленный или, наоборот, менее разбавленный раствор.

Кроме того, для выявления общей структуры используют 3—5%-ный спиртовой раствор азотной кислоты.

С п л а в ы ц и н к а с к о б а л ь т о м

Ниже описаны реактивы, специально разработанные Шраммом [16] для этих сплавов.

Реактив 196 (гл. XI) рекомендуют для сплавов с ($\gamma + \beta$)- и ($\gamma + \beta_1$)-фазами (~40—50% цинка). γ -твердый раствор остается светлым, богатая цинком фаза β или β_1 окрашивается от желтого до коричневого цвета. На некоторые сплавы реактив действует

слишком сильно, поэтому его следует разбавлять водой или спиртом.

0,5%-ный спиртовой раствор азотной кислоты пригоден для сплавов, лежащих в области ($\beta_1 + \Gamma$) и ($\Gamma + \delta_1$) (около 50—90% цинка).

У сплавов с ($\Gamma + \delta_1$) (около 86—88% цинка) Γ -фаза становится светло-голубой, светло-желтой или светло-розовой, δ_1 -фаза — изменяется от желтой до коричневой. У сплавов с ($\beta_1 + \Gamma$)-фазой (около 59—76% цинка) β_1 остается светлой, Γ становится голубой.

Приведенный выше реактив 5 используют для травления всех сплавов с богатой цинком η -фазой. Она окрашивается в темный цвет, в то время как богатые кобальтом фазы остаются светлыми.

Смешивая 15 мл реактива 196 (гл. XI) с 30 мл реактива 27 (гл. XV) и разбавляя 100 мл воды, получают раствор для травления всех сплавов с ($\delta_1 + \xi$)-фазой (около 60—92% цинка). Этот реактив вызывает у ξ -фазы очень сильные линии двойникования, в то время как на богатую кобальтом δ_1 -фазу он не действует.

С п л а в ы ц и н к а с х р о м о м

Травитель 23 [10 г $K_4[Fe(CN)_6]$; 10 г KOH; 100 мл H_2O].

Этот известный состав реактива Хонда и Мураками [17] рекомендует Ханеманн [18], а также приводит Шрадер [19]. Перед употреблением готовят свежий раствор. Реактив позволяет различить обе фазы. Гексагональная фаза с приближительным составом, определенным Ле Шателье [20], $Zn_{10}Cr$ (обозначенная β -фазой и содержащая около 7,3% Cr) темнеет, в то время как другие фазы, в которых имеется металлический хром, остаются неокрашенными. Из работы Ханеманна [18] можно также сделать вывод, что для травления сплавов цинка с хромом можно использовать спиртовой раствор азотной кислоты.

С п л а в ы ц и н к — м е д ь — а л ю м и н и й

Особое практическое значение в этой группе сплавов имеют сплавы для литья под давлением с содержанием около 1—4% меди и 1—4% алюминия.

Травитель 24a [1,5 г Na_2SO_4 ; 2 г NaF; 20 г CrO_3 ; 100 мл H_2O].
Травитель 24б [0,4 г Na_2SO_4 ; 5 г CrO_3 ; 100 мл H_2O]. Для сплавов, используемых для литья под давлением, реактив Пальмертона менее пригоден, так как богатая алюминием γ -фаза им не растворяется. По данным Эдмундса и Бартоломью [21], этот компонент структуры вытравливается при добавке в реактив фтористого натрия. Если при травлении образуются пятна, особенно у сплавов, содержащих медь, следует образец немедленно (без споласкивания) дополнительно обработать раствором 24б. Продолжительность травления в растворе 24a составляет 2 с, в реактиве 24б — 1 с. После этого образцы окончательно протравливают обычным

Пальмертон-реактивом 3 или 9, промывают и сушат. По данным Бингама [5], наряду с этим способом возможно использовать электролитическое травление в растворе, состоящем из 50 мл этилового спирта и 20 капель концентрированной соляной кислоты.

Травитель 25 [20 мл H_2SO_4 ; 12 мл насыщенного водного раствора NaCl ; 6 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 30 мл H_2O]. Борчерс и Майер [22] используют этот реактив для травления сплавов цинк—олово—мышьяк. При этом фаза ZnSnAs_2 выглядит серой, Sn_3As_2 — белой, а Sn-фаза очень темной.

Выявление субструктуры цинка и его сплавов

Для выявления субструктуры цинка служит 10%-ный водный раствор серной кислоты с добавкой 1—2 кристаллов хромового ангидрида на 100 мл воды. Не исключено, что этот раствор также пригоден для богатых цинком сплавов.

Глава XVII

МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ КАДМИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

1. РЕАКТИВЫ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ОБЩЕЙ СТРУКТУРЫ

По химическим свойствам кадмий подобен цинку, поэтому для кадмия и его сплавов можно применять те же реактивы, что и для травления цинка. Рекомендуемые дополнительно реактивы приведены ниже.

Для выявления структуры листов из чистого кадмия Клемм указывает спиртовой раствор азотной кислоты (98% амилового спирта, 2% азотной кислоты). Продолжительность травления составляет от нескольких секунд до нескольких минут (рис. 83).

Для сплавов, богатых кадмием или цинком, рекомендуют реактив, состоящий из 100 мл воды, 10 г иода и 30 г иодистого калия. Для той же цели приводят 1%-ный спиртовой раствор иода.



Рис. 83. Чистый кадмий после травления 20%-ным спиртовым раствором азотной кислоты, 20 с, $\times 300$

Дарран [1] советует для выявления структуры сплавов кадмий—серебро раствор хромовой и серной кислот, аналогичный, например, реактиву 4 (гл. XVI). Разбавленный раствор хромовой кислоты рекомендует Чохральский [2] для кадмия и кадмиевого припоя.

2. ВЫЯВЛЕНИЕ СУБСТРУКТУРЫ КАДМИЯ

Образец сначала протравливают 1%-ным спиртовым раствором азотной кислоты, затем смесью 90 мл гидроксида аммония + 10 г персульфата аммония и подвергают легкой последующей обработке разбавленным спиртовым раствором хлорного железа, чтобы сделать видимой субструктуру.

Глава XVIII

МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ ОЛОВА И ЕГО СПЛАВОВ

Олово имеет большее значение как сырье, чем как технический материал. Особую роль играет олово как металл для покрытий самых различных металлов и сплавов, а также как компонент мягких припоев. Поэтому часто необходимы металлографические исследования.

Олово относится к металлам, на которых в результате пластичности образуется довольно плотный деформированный слой. Поэтому очень редко сразу можно выявить реальную структуру. В большинстве случаев сначала пользуются обычными способами (чередованием полирования и травления) для устранения этого слоя. Для металлографического микроскопического исследования, особенно для цветного травления, эти операции обязательны.

1. ОЛОВО

Для исследований с помощью лупы и при других малых увеличениях удалять слой обработки не обязательно, так как он под действием концентрированных кислот, применяемых для выявления макроструктуры, все равно уничтожается.

Макротравление

Концентрированная соляная кислота вообще служит для удаления деформированного слоя, образующегося в результате обработки. После его стравливания с ее помощью можно выявлять реальную общую структуру. Для литой структуры особенно характерно периодическое отражение, при этом картина травления



Рис. 84. Чистое олово после травления концентрированной соляной кислотой, 1 ч, $\times 2$

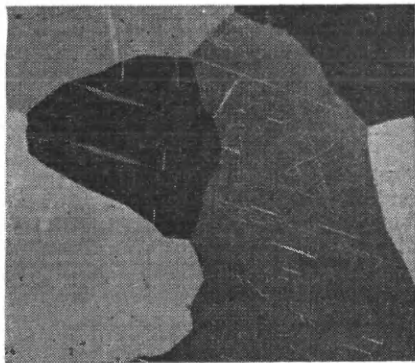


Рис. 85. Чистое олово после травления раствором 1 тиосульфата натрия, 60 с, $\times 100$

с увеличением длительности травления вследствие образования террасообразной структуры, всегда выглядит блестящей (рис. 84).

Микротравление

Подробные сведения о травлении олова и его сплавов приводит Таффс [1].

Травление границ зерен

Травитель 1 [1—5 мл HCl ; 95—98 мл H_2O]. В зависимости от концентрации реактива продолжительность травления составляет от нескольких секунд до 3 мин.

Травление поверхности зерен

Травитель 2 [1 мл HNO_3 ; 100 мл спирта]. Спиртовой раствор азотной кислоты наиболее пригоден для выявления общей структуры. Вследствие мягкого контрастного действия его можно применять также для травления листового олова.

Травитель 3 [0,1 г KCl ; 100 мл HCl]. Раствор, предложенный Чохральским [2], является отличным реактивом для травления поверхности зерен. Продолжительность травления составляет 5—10 мин и более.

Если этот реактив содержит свободный хлор, то он окрашен в желтый цвет. Если желтая окраска отсутствует, следует добавить хлорат калия.

Концентрированную соляную кислоту с незначительной добавкой хлората калия применяют Маккеехан и Хоге [3] для выявления фигур травления на олове.

Травитель 4 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8; 100 \text{ мл } \text{H}_2\text{O}]$. Этот реактив используют также для предварительного травления или для травления в чередовании с полированием для устранения тонких деформиро-

ванных слоев, образующихся в результате обработки. Таффс [1] предложил 5%-ный водный раствор. Поверхности зерен при травлении в целом несколько темнеют.

Раствор тиосульфата натрия (II) выявляет структуру лучше, чем раствор (I), так как в этом случае процесс травления проходит только до определенной степени, а затем приостанавливается без значительного перетравливания (рис. 85). Прямой процесс травления в растворе (II) прекращается после 60 с. Можно считать, что образование сульфида и травление поверхности зерен проходят параллельно и что сульфидное покрытие достигает только определенной толщины. Этим покрытием олово защищается от дальнейшего воздействия реактива. По сравнению с медью на поверхности зерен олова образуется более тонкий сульфидный слой и вследствие интерференции зерна кажутся окрашенными. Картина структуры олова получается однообразной.

Кроме окрашивающего травления раствором тиосульфата натрия (II), возможно штриховое травление раствором (III) продолжительностью около 120 мин. Однако эти способы еще недостаточно разработаны.

Травитель 5 [6,6 г FeCl_3 ; 1,6 мл HCl ; 198 мл спирта; 100 мл H_2O]. Этот спиртовой раствор хлорного железа также вызывает некоторое потемнение поверхности зерен.

Травитель 6 [3 мл ледяной уксусной кислоты; 1 мл HNO_3 ; 5 мл глицерина]. Этот раствор рекомендуют для травления чистого олова. Шоттки [4] предлагает травитель из пяти частей глицерина, одной части азотной кислоты и трех частей ледяной уксусной кислоты; температура травления 40°C , продолжительность от 30 с до 10 мин.

2. СПЛАВЫ ОЛОВА

Для богатых оловом и не содержащих свинца сплавов рекомендуют реактивы 1, 4 и 5. Наряду с ними можно применять азотную кислоту, разбавленную водой или спиртом, и раствор тиосульфата натрия. При травлении реактивом 4 олово или богатая оловом основа чернеет, а бедные оловом фазы остаются светлыми.

Макротравление

Ниже описаны способы макротравления богатых оловом сплавов. Можно также применять реактивы, ранее указанные для олова.

Драке [5] рекомендует специально для богатых оловом подшипниковых сплавов полипентасульфид аммония. Травление осуществляют в холодном растворе в течение 20—30 мин. Возникающий коричневый осадок удаляют ватой под струей воды.

Если проводить дополнительное травление свежей смесью гидрата окиси аммония с перекисью водорода (1 : 1), то эти реактивы можно применять также для подшипниковых сплавов, богатых оловом и медью. Полисульфид аммония можно легко при-

готовить, вводя сероводород в 10%-ный раствор гидрата окиси аммония, содержащий несколько кристаллов серы.

Водный или спиртовой раствор азотной кислоты (до 20%-ного) также находит широкое применение в качестве макрореактива. При его использовании у подшипниковых сплавов химически более активные компоненты или фазы темнеют, так что металлографическая картина травления получается контрастной.

Нельсон [6] для травления богатых оловом подшипниковых сплавов рекомендует 25%-ный водный раствор азотной кислоты. При этом эвтектическая структура после травления в течение ~5 с выглядит темной, а меднооловянные и сурьмянооловянные фазы — светлыми. Иногда шлифы полезно дополнительно обрабатывать кипящим спиртовым раствором пикрата натрия. Для этого не требуется тщательной полировки. Описанный способ травления пригоден для фотографирования макроструктуры.

Микротравление

С п л а в ы о л о в о — с в и н е ц

Травитель 7 [100 мл 50%-ной уксусной кислоты; 1 капля H_2O_2]. Реактив рекомендуют для травления сплавов олова, содержащих свинец, и, прежде всего, для соединения сплавов, паянных оловянно-цинковым припоем.

Травитель 8 [6 мл HNO_3 ; 12 мл HCl ; 100 мл спирта]. По рекомендации Гаргравеса [7], этот раствор служит для травления эвтектических сплавов олова со свинцом.

Травитель 9 [12,5 мл ледяной уксусной кислоты; 2 мл HNO_3 ; 100 мл глицерина]. Растворы различных кислот в глицерине используют для сплавов олова со свинцом при температуре травления 38—42° С и продолжительности от 30 с до 10 мин.

Травитель 10 [5,5 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Водный раствор азотной кислоты также позволяет выявить микроструктуру сплавов олова со свинцом. Богатая свинцом фаза растворяется значительней.

С п л а в ы о л о в о — м е д ь

Травитель 11 [10 мл ледяной уксусной кислоты; 2 мл HNO_3 ; 100 мл глицерина]. Этот реактив рекомендуют для травления сплавов олова с медью.

С п л а в ы о л о в о — к а д м и й

Травитель 12 [2—5 мл HNO_3 ; 95—98 мл спирта]. *Травитель 13* [водный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; HCl]. Для сплавов Sn—Cd приведены спиртовой раствор азотной кислоты и подкисленный разбавленный раствор бихромата калия. Этот реактив применяют для травления протиранием или погружением. Продолжительность травления составляет несколько минут.

Травитель 14 [0,2 г KCl; 100 мл HCl; 100 мл H₂O]. Кеехан и Хогс [3] рекомендуют этот раствор для травления сплавов с 1% кадмия или галлия.

С п л а в ы о л о в о — с у р ь м а

Травитель 15 [водный раствор KCl; HCl]. Для сплавов с содержанием сурьмы до 0,6%, по данным Кеехана и Хогса [3], пригодна разбавленная соляная кислота с добавкой хлората калия.

Травитель 16 [0,1 г FeCl₃; 100 мл спирта]. *Травитель 17* [11 г FeCl₃; 100 мл H₂O]. По данным Шуберта и Фрике [8], эти реактивы пригодны при микроскопическом исследовании сплавов олова с сурьмой. Оловянная фаза раствором 24 (гл. XVI) окрашивается в черный цвет, SnSb-фаза протравливается в различные тона с желтоватым оттенком, а Sb-фаза остается светлой.

С п л а в ы о л о в о — в и с м у т

Висмут даже при очень малой добавке в олово (около 0,0035%) предотвращает «оловянную чуму» (самопроизвольный переход олова в α -модификацию). Но если вследствие сильного нарушения равновесия образуются ликвационные зоны, в которых часть твердого раствора в начале затвердевания состоит почти из чистого олова, несмотря на добавку висмута, этот переход может произойти.

Травитель 18 [5,5 мл HNO₃; 100 мл спирта]. Масон и Форгент [9] рекомендуют этот способ травления для выявления ликвации твердого раствора олово—висмут так же, как травление Оберхоффера применяют для выявления ликвации фосфора в сплавах железа.

Раствором протирают поверхность шлифа до тех пор, пока не будет удален деформированный слой, образующийся в результате обработки. Ликвация выявляется тем яснее, чем чаще попеременно полируют и травят шлиф. Необходимо применять чистый спирт, так как содержащий воду 96%-ный спирт или помещенный в этот реактив влажный шлиф не дают возможности обнаружить ликвацию.

Этот способ травления не только пригоден для изучения литой и общей структуры, но также является важным для исследования явлений, которые ведут к самопроизвольному переходу олова в α -модификацию.

С п л а в ы о л о в о — с у р ь м а — м е д ь (о л о в я н н ы й б а б б и т)

К этим сплавам относят подшипниковые сплавы, например 80% олова, 15% сурьмы и 5% меди или 80% олова, 8% сурьмы и 12% свинца.

Травитель 19a [10 г (NH₄)₂S₂O₈; 100 мл H₂O]. *Травитель 19b* [30 г винной кислоты; 100 мл H₂O]. Реактив для травления под-

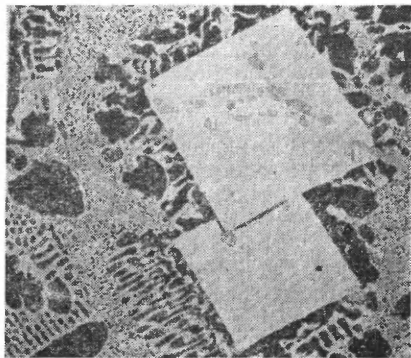


Рис. 86. Подшипниковый сплав (68% Sn, 15% Pb, 11% Sb, 3% Cu) после травления раствором тиосульфата натрия (II), 5 мин, $\times 100$

шипниковых сплавов, богатых оловом, составляют из пяти частей раствора 19а и двух частей раствора 19б (см. Шрадер [10], Шоттки [4], Ханке [11], Д'Анс и Лакс [12]). Раствор 19б рекомендуют с содержанием 41 г винной кислоты на 150 мл воды или 150 мл воды + 10 г персульфата аммония + 10 г винной кислоты (Шуман [13]).

Основа сплава темнеет, в то время как другие фазы остаются нетравленными.

Травитель 20 [10,5 г FeCl_3 ; 2,5 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Солянокислый раствор хлорного же-

леза Шоттки [4] рекомендует для выявления микроструктуры подшипниковых сплавов, богатых оловом. Продолжительность травления при комнатной температуре составляет от 30 с до 5 мин.

Травитель 21 [2 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Спиртовой раствор азотной кислоты приводит к потемнению эвтектической основы, в то время как SbSn , а также кристаллы Cu_2Sb остаются светлыми.

Последняя фаза после дополнительного травления спиртовым раствором перманганата калия может окрашиваться.

Уже неоднократно упоминалось травление с применением тиосульфата натрия [растворы (I) и (II)], который представляет собой отличный реактив для этих сплавов. Выявление основной структуры при этом получается таким мягким, что отдельные эвтектические компоненты, особенно тонкие сегрегатные фазы, можно определить очень четко (рис. 86).

С п л а в ы о л о в о — с у р ь м а — к а д м и й

Ниже приведены растворы для травления сплавов олово—сурьма—кадмий, богатых оловом, предложенные Хансоном и Пол-Валполом [14]. Богатая оловом основа сплава 2%-ным спиртовым раствором азотной кислоты окрашивается в черный цвет, δ - и ϵ -фазы не разъедаются.

Кислый раствор хлорного железа окрашивает γ -фазу в черный цвет, β -фазу в коричневый. Если фазы α , β и ϵ встречаются одновременно, выявление структуры не совсем удастся.

Другой пригодный реактив — разбавленный раствор бихромата калия. Лучше всего он выявляет структуру сплавов с (α + γ)-эвтектоидом.

Разделение δ - и ϵ -фаз возможно спиртовым раствором ферроцианида калия. Он окрашивает в желтый цвет ϵ -фазу, в то время как δ -фаза остается нетравленной.

Распознавание отдельных структурных составляющих в отожженных и закаленных сплавах Хансон и Пол-Валпол [14] рекомендуют проводить следующим образом:

при воздействии кислым раствором хлорного железа в присутствии α - и γ -фазы как третий компонент может выявляться только ε -фаза. В случае использования спиртового раствора азотной кислоты ε -фаза не вытравливается. В сплавах без β -фазы 2%-ный спиртовой раствор HNO_3 указывает на наличие ε - или δ -фазы, не различая их. При применении спиртового раствора ферроцианида калия без полировки образец протравливается в течение 2 мин. В случае наличия β -фазы она окрашивается в коричневый или голубой цвет.

Медленно охлажденные или закаленные с температуры ниже линии эвтектоидного превращения сплавы содержат вместо β -фазы ($\alpha + \gamma$)-эвтектоид. Он становится видимым при травлении разбавленным раствором бихромата калия. Чтобы различить ε - и δ -фазы, руководствуются вышеуказанными описаниями.

С п л а в ы о л о в о — в и с м у т — с у р ь м а

Травитель 22 [11 г FeCl_3 ; 100 мл спирта]. Указанный Фогелем и Апелем [15] реактив 22 применяют для исследования этой тройной системы.

Этим, а также более сильным раствором для травления удастся достаточно удовлетворительно различать α - и β -фазы при визуальном (субъективном) микроскопическом исследовании. На фотографии эти фазы отличить друг от друга нельзя, они одинаково серые.

Темноокрашенная основа сплава с содержанием 70% олова, 10% висмута и 20% сурьмы состоит из γ -твердого раствора, тройной висмутсодержащий β -твердый раствор кубической формы выглядит светлым, α -твердый раствор выявляется в виде светлого сегрегата в γ -основе.

Г л а в а X I X

МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ

Из всех металлов свинец труднее всего подготовить к металлографическим исследованиям. Реактивы для травления свинца, приведенные ниже, были опробованы Бассеттом и Снайдером [1], Шумахером и Баунтоном [2].

1. СВИНЕЦ

Макротравление

Травитель 1а [15 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; 100 мл H_2O]. *Травитель 1б* [139 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Эти реактивы для макротравления

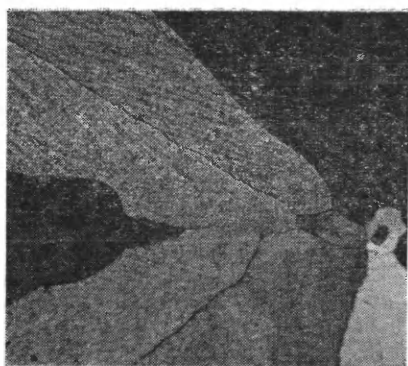


Рис. 87. Черновой свинец после травления реактивом 2, 12 мин, $\times 8$

используют также для удаления толстых деформированных слоев, образующихся после обработки. Для макроскопического выявления зерен растворы 1а и 1б смешивают в равных частях. Продолжительность травления при постоянном перемещении образца составляет 10 с и более. После этого шлиф быстро промывают водой. Возникающий осадок осторожно промокают ватой под струей проточной воды, промывают спиртом и сушат в струе воздуха.

В инструкции по подготовке шлифов свинца Джонес [3] рекомендует химическое полирование в растворе молибдата аммония с целью достижения равномерного протравливания после обезжиривания образцов бензином.

Структура при этой обработке выявляется постепенно. По достижении требуемой степени травления образец споласкивают и просушивают.

Травитель 2 [24 мл ледяной уксусной кислоты; 24 мл HNO_3 ; 100 мл глицерина]. Этим раствором при травлении свинца выявляют поверхности зерен за несколько часов (рис. 87).

Травитель 3 [25 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Реактив служит для выявления общей макроструктуры. Продолжительность травления составляет 10 мин. Д'Анс и Лакс [4] рекомендуют для травления чистого свинца переменное погружение в концентрированную азотную кислоту и в проточную воду, введенное Джонстоном [5]. Если кислота слишком разбавляется водой, внесенной образцом, следует ее заменить. После травления образец промывают проточной водой; затем спиртом и сушат в струе воздуха. Д'Анс и Лакс [4] приводят также 5%-ный раствор азотной кислоты.

Микротравление

Г р а н и ц ы з е р е н

Раствор для травления Вилелла (реактив 2) используют для выявления микроструктуры и границ зерен при продолжительности травления в несколько секунд.

Травитель 4 [42 г MoO_3 ; 29 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Молибденовую кислоту тщательно перемешивают с дистиллированной водой, прибавляют гидрат окиси аммония, фильтруют и добавляют азотную кислоту. Этот раствор после охлаждения смешивают с холодным раствором, состоящим из 400 мл азотной кислоты и 960 мл воды.

Такой реактив служит для быстрого травления и пригоден для удаления слоев обработки большой толщины, образующихся в результате изготовления шлифа (см. Бринкли [6]). Образец попеременно протирают травителем и смывают проточной водой, причем нужно следить, чтобы поверхность шлифа не окрашивалась в коричневый цвет.

По данным Рассела и Гринвуда [7], 7%-ный раствор молибдата аммония в азотной кислоте пригоден как реактив для травления зерен. Продолжительность травления составляет 10 с.

Травитель 5 [10 мл 30%-ной H_2O_2 ; 30 мл ледяной уксусной кислоты]. Лукас [8] рекомендует этот раствор для выявления границ зерен чистого свинца.

Травитель 6 [11 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Водный раствор азотной кислоты Лиллпопп [9] приводит как хороший реактив для травления чистого свинца. Продолжительность травления равна 10—25 с. В зависимости от нее и температуры реактива осуществляют и травление поверхности зерен.

Травление поверхности зерен

Травитель 7 [9 мл ледяной уксусной кислоты; 9 мл HNO_3 ; 100 мл глицерина]. Разбавленный реактив Вилелла приводят Ханеманн и Шрадер [10] для выявления особенно дисперсных структурных составляющих, например выделений. Продолжительность травления составляет от нескольких секунд до нескольких минут (рис. 88).

Травитель 8 [25 мл ледяной уксусной кислоты; 25 мл HNO_3 ; 100 мл глицерина]. Этот вид травления Вилелла и Берегекофф [11] называют общим. Раствор при травлении должен быть свежим; его следует применять при температуре 80°C и после использования выливать. Продолжительность травления составляет 10—15 с.

Однако вследствие очень низкой температуры рекристаллизации свинца по возможности следует применять травление при комнатной температуре.

Реактив этот пригоден также для удаления деформированного слоя, образующегося при обработке в случае чередования полировки и травления. Для наблюдения мельчайших структурных составляющих Ханеманн и Шрадер [10] рекомендуют разбавлять реактив двумя частями глицерина и осуществлять травление очень быстро.

Травитель 9 [16 мл ледяной уксусной кислоты; 25 мл HNO_3 ; 100 мл глицерина]. Этим обязательно свежим раствором, также

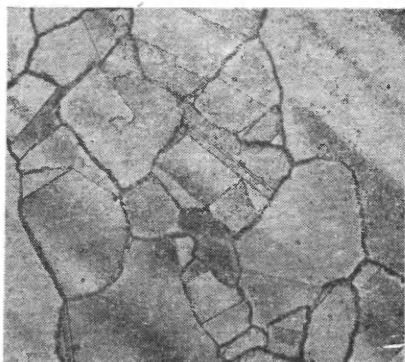


Рис. 88. Черновой свинец после травления реактивом 7,5 мин, $\times 100$

рекомендованным Вилелла и Берегекоффом [11], травят при температуре 40—42° С в течение 4—30 мин в зависимости от толщины образующегося при обработке слоя. После травления образец следует промыть проточной водой с помощью ватного тампона. В некоторых случаях полезно предварительно протравить образец раствором до отчетливого выявления структуры. Затем около 6 мин проводят дополнительное травление реактивом 9.

Травитель 10 [10 мл 9%-ной H_2O_2 ; 30 мл ледяной уксусной кислоты]. *Травитель 11* [25 мл 30%-ной H_2O_2 ; 75 мл ледяной уксусной кислоты]. *Травитель 12* [10 мл 30%-ной H_2O_2 ; 20 мл ледяной уксусной кислоты]. Три смеси ледяной уксусной кислоты и пероксида водорода очень хорошо пригодны для свинца. Раствор 10 приводит Рутерфорд [12]. Продолжительность травления около 10—30 мин в зависимости от толщины слоя обработки.

Продолжительность травления реактивами 11 и 12 составляет соответственно 6—15 и 8—15 с.

При определенных обстоятельствах после травления этими реактивами требуется дополнительная обработка концентрированной азотной кислотой, перед которой образец высушивают спиртом. При последующем погружении образца в большое количество воды кислота быстро смывается.

Реактивы 10—12 можно с успехом применять для травления образцов, поверхность которых срезана микрономом.

Травитель 13 [5,5 мл уксусной кислоты; 100 мл спирта]. 5%-ный спиртовой раствор уксусной кислоты рекомендует Чохральский [13] как реактив для травления поверхности зерен. Растворение осуществляется медленно. Действие уксусной кислоты можно ускорять добавкой веществ, которые легко отдают кислород, например перекиси водорода.

Травитель 14 [5,5 мл HNO_3 ; 100 мл спирта]. 5%-ный спиртовой раствор азотной кислоты с продолжительностью травления 1 ч описывает Баук [14]. Более сильные растворы могут вызывать легкую местную коррозию.

Травитель 15 [CrO_3 ; 11 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. 10%-ный водный раствор азотной кислоты, для которого может быть полезной добавка хромового ангидрида, пригоден, по рекомендации Бекинзала и Ватерхауза [15], для травления свинца. Разбавленные смеси хромового ангидрида и азотной кислоты (например, 1 : 1) можно использовать для выявления поверхности зерен свинца. Но эти растворы теряют активность после их восстановления вследствие взаимного окисления. Поэтому их следует составлять непосредственно перед травлением.

Травитель 16 [15 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_4$; 100 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор также представляет собой хороший реактив для выявления поверхности зерен.

Травитель 17 [раствор пикриновой кислоты в ацетоне]. Осмонд [16] для травления свинца рекомендует пикриновую кислоту. Реактив, состоящий из 10%-ного раствора персульфата

аммония и 150 мл воды и 41,4 г виннокаменной кислоты, указывают для травления свинца в справочнике «Hütte».

Реактив составляют из пяти частей раствора персульфата аммония и двух частей второго раствора.

Так же как раствор надхлорной кислоты в дистиллированной воде (60 мл надхлорной кислоты + 40 мл дистиллированной воды), рекомендованная Жаке [17] смесь 650—750 мл ледяной уксусной и 250—350 мл надхлорной кислоты служит электролитом при анодном полировании свинца.

Структуру свинца можно выявлять после обычного для него полирования в течение нескольких секунд, при незначительной плотности тока после более длительной обработки или путем кратковременного окисления на воздухе.

Свинец вследствие образования на нем после обработки толстого и очень трудноудаляемого деформированного слоя можно также травить растворами тиосульфата натрия. В результате довольно быстро образуется сульфид свинца, а уже после нескольких секунд травления, особенно в растворе (II), поверхность шлифа может стать черной. Реальное зерно свинца можно выявить лишь после повторного, по меньшей мере десятикратного, удаления бесструктурного слоя сульфида, а с ним и поверхностного слоя, возникшего в результате обработки, с помощью мягкой замши или полирования образца с алмазной пастой. При этом возможно перетравливание, так как, вероятно, параллельно с образованием сульфида самопроизвольно выявляется поверхность зерен, а слой сульфида примерно после травления в течение 1 мин может стать таким плотным, что поверхности зерен равномерно, подобно деформированному слою после обработки, покроются черным осадком.

На хорошо выявленной зернистой структуре после одного дня вылеживания появляются черные пятна, местами с матовым оттенком. Поверхность шлифа на этих местах, рассмотренная методом «косого освещения», выглядит серо-белой, а выявленные поверхности зерен расположены уступами. Продолжительность травления в растворе I составляет около 3 мин, в растворе II — 30—60 с.

Дополнительно можно рекомендовать реактивы следующих составов: азотная кислота, смеси царской водки, органические кислоты, смешанные в различных концентрациях с уксуснокислым натрием. В последнем случае, вероятно, на образец действует освобождающаяся уксусная кислота, причем структура при этом выявляется очень отчетливо.

2. СПЛАВЫ СВИНЦА

Макротравление

Для выявления общей структуры сплавов свинца применяют уже приведенные выше реактивы 1а, 1б, 2 и 3.

Реактивы 8, 10, 11, 14 и 17, способ с применением тиосульфата натрия и кислый раствор уксуснокислого натрия можно применять для травления всех сплавов свинца. Ниже приведены реактивы, пригодные для отдельных сплавов.

Травитель 18 [2 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. *Травитель 19* [раствор 11 г FeCl_3 в 100 мл H_2O , насыщенный уксуснокислым натрием]. Некоторые реактивы вызывают потемнение богатой свинцом основы, в то время как первичные и эвтектические кристаллы сурьмы остаются светлыми (непротравленными).

Травитель 20a [10 мл H_2O_2 ; 30 мл ледяной уксусной кислоты]. *Травитель 20б* [30 мл H_2O_2 ; 10 мл ледяной уксусной кислоты]. Бассетт и Снайдер [1], а также Шумахер и Баунтон [2] указывают, что соотношение уксусной кислоты и перекиси водорода в приведенных выше реактивах зависит от степени распределения сурьмы. Если при травлении на поверхности шлифа образуется черный осадок, то нужно увеличить количество перекиси водорода и, наоборот, если появится белый осадок, то нужно добавить уксусную кислоту. Образцы травят в растворе 20a 10—15 с, промывают и с помощью раствора 20б удаляют возникший черный осадок. Переменное травление в двух растворах осуществляют до тех пор, пока структура не выявится отчетливо, причем после каждого отдельного травления образцы споласкивают водой.

Шлифы свинца очень легко тускнеют от влаги воздуха. Если образец погрузить в разбавленный мыльный раствор, то на поверхности шлифа после споласкивания остается прозрачная пленка, которая предотвращает дальнейшее воздействие этой влаги. В то же время эта пленка не мешает микронаблюдению.

Слишком концентрированные мыльные растворы или растворы гидроокиси щелочного металла удаляют не только пленку окислов, возникающую во влажном воздухе, но и тонкие частицы сурьмы.

Травитель 21 [10 г FeCl_3 ; 30 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Этот солянокислый раствор хлорного железа рекомендуют Берглунд и Майер [18] в качестве реактива для сплавов свинец—сурьма.

Травитель 22 [спиртовой раствор HCl]. Шрамм [19] приводит для травления свинцовосурьмянистых сплавов соляную кислоту, разбавленную спиртом, или дымящуюся соляную кислоту.

С п л а в ы с в и н е ц — к а л ь ц и й

Для этих сплавов указывают реактивы 10—12 из ледяной уксусной кислоты и перекиси водорода. Продолжительность травления в зависимости от толщины деформированного поверхностного слоя составляет 10—30 мин и 8—15 с соответственно.

Травленные образцы промывают сначала в этиловом спирте, а затем в воде, так как свежетравленная поверхность шлифа при смывании водой легко тускнеет вследствие недостаточно полного удаления реактива.

При травлении в смеси уксусной кислоты и перекиси водорода становятся видимыми тончайшие включения и компоненты структуры. Чтобы выявить границы зерен в сплавах свинца с кальцием, для предварительного травления применяют также реактивы 10 и 12. Для последующего травления используют раствор, состоящий из 50 мл воды и 50 мл азотной кислоты.

С п л а в ы с в и н е ц — о л о в о и с в и н е ц — к а д м и й

Травитель 23 [20 мл ледяной уксусной кислоты; 10 мл HNO_3 ; 100 мл глицерина]. Этот способ травления Вилелла «экстра» Шрадер [20] приводит для выявления микроструктуры сплавов свинец—олово и свинец—кадмий.

Рекомендуемый Вилелла и Берегекоффом [11] раствор 9 пригоден также для сплавов свинца с содержанием олова до 3%. При этом применяют описанную выше технологию травления. Этот способ позволяет четко воспроизводить структуру на микрофотографии.

Травитель 24 [концентрированный раствор NaOH]. *Травитель 25* [бромная вода]. Гуертлер [21] рекомендует этот способ травления для сплавов свинца с оловом. Существует возможность использовать электролитические способы травления, например, раствором азотнокислого свинца или, по данным Бекинзала и Ватерхауза [15], азотнокислого или уксуснокислого аммония.

Раствор, состоящий из 30 мл надхлорной кислоты и 270 мл воды, по данным Хугеса [22], советуют применять для выявления структуры при плотности тока около 90 мА/см^2 , напряжении 2 В и расстоянии между электродами 4,5 см. Продолжительность травления составляет 5—10 с. При продолжительности травления 20 мин выявляются фигуры травления. Этот способ можно также осуществлять без электрического тока; но растворение в этом случае проходит значительно медленнее и менее надежно.

Для сплавов свинца с низким содержанием олова пригодны также электролитическое травление с использованием 60%-ной надхлорной кислоты.

С п л а в ы с в и н е ц — н а т р и й

Травитель 26 [раствор уксусной кислоты и H_2O_2]. Чохральский [13] приводит картину структуры сплавов свинца с натрием (содержание натрия 1,28; 1,59 и 2,9%) после травления их уксусной кислотой, смешанной с пероксидом водорода.

С п л а в ы с в и н е ц — с у р ь м а — о л о в о (б а б б и т ы , с т а н д а р т н ы й м е т а л л д л я п о д ш и п н и к о в , т и п о г р а ф с к и й с п л а в — г а р т , г а р т б л е й)

Травитель 27 [1 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Как сообщает Шрамм [19], наряду с соляной кислотой спиртовой раствор соляной

кислоты также используют в качестве реактива для травления свинца и олова и подшипниковых сплавов.

Травитель 28 [50 мл 80%-ной уксусной кислоты; 12 г NaOH; 20 мл HNO_3]. Этот раствор при использовании его для травления приводит к потемнению основы сплава, в то время как SbSn-кристаллы и кристаллы Ca_2Sb остаются светлыми.

Травитель 29 [раствор 25 мл спирта в 100 мл H_2O , полунасыщенный иодом]. Этот реактив для травления особенно рекомендуют для выявления и характеристики эвтектической структуры.

Травитель 30 [5—10 г AgNO_3 ; 90—95 мл H_2O]. 5—10%-ный раствор азотнокислого серебра используют для травления подшипниковых сплавов. Структура выявляется при протирании поверхности шлифа травителем. Этот раствор пригоден также для травления свинца, олова, сурьмы и висмута.

Травитель 31 [1 мл HNO_3 ; 100 мл спирта]. 1%-ный спиртовой раствор азотной кислоты Шрадер [20] рекомендует для выявления микроструктуры богатых свинцом баббита и типографского сплава (гарта). Образец после травления на короткое время помещают под водопроводную воду. Богатая свинцом основа при этом темнеет.

Травитель 32a [раствор ледяной уксусной кислоты и HNO_3]. *Травитель 32b* [100 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 100 мл H_2O]. Травление этими двумя растворами Вегнер [23] предлагает для подшипниковых сплавов свинца, содержащих мышьяк.

Фазы SbSn, имеющие обычно форму куба, под влиянием мышьяка становятся игольчатыми и таким образом предотвращают сегрегацию. После предварительного травления раствором 32a фаза SbSn становится равномерно светлой. После дополнительного травления в растворе 32b в течение 15—30 с выявляется окрашенная в темный цвет богатая мышьяком средняя зона игл.

Травитель 33 [раствор уксусной кислоты и H_2O_2]. Шрамм [19] для травления типографского сплава, состоящего из 55—80% Pb; 12—26% Sb; 0—22% Sn; возможно 0—0,3% C + 0—0,6% As, предлагает смесь уксусной кислоты с перекисью водорода.

Растворы тиосульфата натрия (I) и (II) выявляют тонкие сегрегации в баббитах: богатая свинцом основа покрывается сульфидом, в то время как пассивные фазы SbSn и Cu_2Sb остаются светлыми. При длительном хранении (несколько месяцев) последняя фаза становится желто-коричневой, так что легче отличить SbSn от Cu_2Sb . Для этого возможно использовать микрофотографию. Для окрашивания фазы Cu_2Sb можно применять щелочной реактив, например, щелочной раствор перманганата калия. Раствор (III) тиосульфата натрия действует как контрастный травитель для того, чтобы различить SbSn, Cu_2Sb и основу. Этот реактив служит также для макротравления.

10%-ный насыщенный на холоду раствор хлорного железа с уксуснокислым натрием приводит к почернению основы баббита,

в то время как SbSn-кристаллы и кристаллы Cu_2Sb остаются светлыми.

Травитель 34a [50 мл молочной кислоты; 20 мл H_2O_2 ; 30 мл HNO_3]. Родес и Шпуртинг [25] рекомендуют для α -богатых сплавов реактив 34a, а для ϵ -богатых сплавов — реактив 34b.

Глава XX

МИКРОТРАВЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

При шлифовании и полировании благородных металлов образуется деформированный поверхностный слой, который для четкого выявления структуры следует удалять.

Макротравление маленьких образцов этих сплавов не имеет смысла. Кроме того, структура большинства благородных металлов и их сплавов чаще всего мелкозернистая. Крупнозернистую структуру следует выявлять одним из микрореактивов при малых увеличениях.

Способы травления благородных металлов приводят Аткинсон и Рапер [1], а также Рауб [2].

Структурные составляющие, как правило, выявляют одинаковыми реактивами. Эффект зависит только от продолжительности травления. Выявление поверхности зерен требует более длительного травления.

Структуру благородных металлов с окрашиванием можно выявлять оптическим методом после травления поверхности зерен.

1. ЗОЛОТО И СПЛАВЫ ЗОЛОТА

Травитель 1 [1мл HNO_3 ; 10 мл HCl]. Этот реактив для травления золота приводит Шрадер [3]. Образцы после тщательного обезжиривания следует травить при температуре 30°C . При этом можно получить хорошие результаты.

Травитель 2 [10 мл HNO_3 ; 30 мл HCl]. Концентрированная царская водка является слишком сильным растворителем для золота. Ее рекомендуют для исследований при малых увеличениях. Еще не доказано, можно ли этим реактивом выявлять фигуры травления, но такую возможность вполне допускают.

Травитель 3 [1 мл HNO_3 ; HCl]. Этот реактив содержит незначительную добавку азотной кислоты и действует не так агрессивно, как раствор 2. Поэтому травление проходит не так быстро и его легче контролировать. Этот реактив следует применять в горячем виде.

Травитель 4 [16,5 мл HNO_3 ; 82,5 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Водный раствор царской водки рекомендуют в разных работах, в том числе Д'Анс и Лакс [4] и Ханке [5], в качестве реактива для травления золота и всех богатых золотом сплавов. Полученные результаты травления различны. Часто структура выявляется неравномерно.

Травитель 5 [HCl с бромом]. Структуру золота успешно можно протравливать раствором, приведенным Урасовым [6]. Этот же раствор упоминают Чохральский [7], Шрамм [8], Берглунд и Майер [9]. Реактив действует мягче, чем раствор 2.

Травитель 6а [11 г KCN ; 100 мл H_2O]. *Травитель 6б* [11 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 100 мл H_2O]. Такой раствор чаще других применяют для химического (неэлектролитического) травления золота. Его составляют из равных частей растворов 6а и 6б. Раздельно эти растворы устойчивы; смесь же должна быть использована в течение нескольких минут после изготовления. Работать с этим реактивом следует под вытяжкой, так как при его использовании образуются ядовитые пары. Реактив протравливает быстро, но, несмотря на это, действует мягко. Продолжительность травления составляет от 30 с до 3 мин.

Как указывают Д'Анс и Лакс [4], химическое растворение ускоряется при добавке 2—3% иодистого калия.

Травитель 7 [водный раствор KCN ; несколько капель H_2O_2]. Д'Анс и Лакс [4] приводят для золота и его сплавов водный раствор цианистого калия с несколькими каплями перекиси водорода. Этот раствор быстро разлагается. Особых преимуществ при его использовании по сравнению с другими реактивами не установлено.

Травитель 8 [водный раствор иодистого калия; иод]. 50%-ный раствор иода и иодистого калия рекомендуют для травления сплавов золота. Возникающую во время травления на поверхности сплавов золота с серебром пленку иодида серебра можно удалить раствором цианистого калия. При этом получается четкое, чистое изображение структуры.

Травитель 9 [водный раствор KCN , KI , HCl]. Разбавленный раствор соляной кислоты, цианистого калия или цианистого калия с иодистым калием используют для электролитического травления золота. При правильно выбранных условиях травления получают хорошие результаты.

Травитель 10 [K_2SO_3]. Для травления сплавов золота с никелем рекомендуют сульфид калия. Реактив следует применять в горячем виде. Картина травления при использовании этого травителя получается в общем бесконтрастной и бледной.

Травитель 11 [32 г FeCl_3 ; 100 мл 3%-ной H_2O_2 ; 100 мл воды]. По данным Пикуса [10], 25%-ный раствор хлорного железа пригоден для 14-кратного сплава золото—медь—серебро. В реактив добавляют равное количество 3%-ной перекиси водорода. Использование этого раствора приводит к потемнению выделений (ве-

роятно, сегрегация неблагородной фазы), в то время как основа не растворяется.

Рауб, Цвикер и Баур [11] в качестве реактива для отделения AuMn_3 -фазы от γ -твердого раствора марганца в сплавах золота с марганцем рекомендуют царскую водку и спиртовой раствор азотной кислоты. В то время как AuMn_3 , а также богатые золотом фазы растворяются лишь царской водкой, твердый раствор марганца можно травить спиртовым раствором азотной кислоты.

2. СЕРЕБРО И СПЛАВЫ СЕРЕБРА

Серебро

Серебро и богатые серебром сплавы очень чувствительны к присутствию даже незначительных количеств хлора — под его влиянием на поверхности образуется легкая пленка хлорида серебра. Поэтому при полировании и травлении серебра и его сплавов следует применять дистиллированную воду. Образующуюся пленку можно удалять либо раствором тиосульфата натрия (фиксирующая ванна), либо раствором цианида щелочного металла.

Травитель 12 [240 мл 25%-ной NH_4OH ; 60 мл 3%-ного H_2O_2 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор, применяемый для выявления микроструктуры чистого серебра, приводят Глокер и Видман [12], Шрадер [3], Берглунд и Майер [9] и Шоттки [13]. Травление обеспечивает четкую картину структуры, но требует тщательной подготовки шлифа.

Травитель 13 [100 мл NH_4OH ; 20—60 мл H_2O_2]. Смесь используют для травления серебра погружением. Картина после травления получается четкой, но не контрастной.

Травитель 14a [5,5 г KCN ; 100 мл H_2O]. *Травитель 14b* [$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 100 мл H_2O]. Растворы, указанные ранее как реактивы 6a и 6b для золота, можно также применять для травления поверхности зерен серебра.

Травитель 15 [11 г KCN ; 100 мл H_2O]. Этот реактив применяли для травления серебра. При этом были получены хорошие результаты.

Травитель 16a [20 г CrO_3 ; 100 мл H_2O]. *Травитель 16b* [10 г NH_4NO_3]. Комбинированный раствор для травления приводят Шрадер [3], Берглунд и Майер [9], а также Ханке [5]. Шлифы обрабатывают поочередно растворами 16a и 16b в холодном состоянии или раствором 16a при температуре 50°C , последующее травление осуществляют в растворе 16b.

Травитель 17 [H_2O_2 ; CrO_3]. Этот реактив для травления серебра рекомендуют Берглунд и Майер [9]. Особые его преимущества не установлены.

Травитель 18 [16,6 мл HNO_3 ; 16,6 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Этот раствор также рекомендуют для травления серебра. Четкое



Рис. 89. Чистое серебро после травления реактивом 22, 30 с, $\times 300$

выявление структуры может быть получено при тщательной подготовке поверхности шлифа, освобождении ее от слоя, образующегося при обработке.

Травитель 19 [HNO_3]. Шрамм [8] и Чохральский [7] приводят этот предложенный Вюстом [14] реактив для травления серебра. В настоящее время реактив применяют редко, так как он не имеет особых преимуществ.

Травитель 20 [5,5 г иода; 100 мл спирта]. 5%-ный раствор настойки иода указывают Берглунд и Майер [9] и Д'Анс и Лакс

[4]. Продолжительность травления составляет от 45 до 150 с. Образовавшуюся при травлении поверхностную пленку удаляют, по рекомендации Жиллета и Корнота [15], теплым раствором гипосульфита натрия (NaHSO_2).

Травитель 21a [раствор, насыщенный $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 100 мл H_2O]. *Травитель 21b* [10 мл H_2SO_4]. Смесь из трех концентрированных химических веществ при использовании разбавляется девятикратным количеством воды. Реактив пригоден для выявления структуры чистого (самородного) серебра и серебра высокой чистоты.

Травитель 22 [CrO_3 ; 11 мл H_2SO_4 ; 100 мл H_2O]. Этот 10%-ный раствор серной кислоты с 1—2 кристаллами хромовой кислоты Норткотт [16] рекомендует для выявления субструктуры серебра. Этот раствор также надежный реактив для травления зерен (рис. 89).

Сплавы серебра

Для выявления общей структуры серебра рекомендуют реактивы 16a, 16b, 17 и 18. Специальные способы травления описаны ниже.

Сплавы серебра с медью

Для сплавов, которые содержат в основном богатую медью фазу, применяют реактивы 30—38 (гл. XIV). Два следующих реактива предназначены специально для выявления структуры богатых серебром сплавов.

По данным Лича и Гатфильда [17], реактивы, состоящие из 100 мл H_2O , 100 мл азотной кислоты и 2,4 мл бихромата калия (I) и 100 мл H_2O , 20 г хромового ангидрида и 1,5 г сернокислого натрия (II), пригодны для выявления структуры подвергнутых гомогенизации сплавов с содержанием до 5% меди. Раствор (I) раз-

бавляют водой (1 : 20); к смеси добавляют равное количество раствора (II). Поверхность шлифа покрывается не прилипающим к ней красным осадком хромата серебра. Если последний прочно сцеплен с поверхностью и имеет зернистое строение, нужно еще добавить раствор I. Раствор II следует добавлять в том случае, если хромат серебра не образуется. При травлении шлиф протирают мягкой щеткой или ватным тампоном (травление протиранием).

Для приготовления реактива, состоящего из 100 мл H_2O , 0,2 г хромового ангидрида и нескольких капель серной кислоты, который применяют специально для сплавов серебра с медью, Норбури [18] предложил следующее: «Нужно растворить лишь столько хромового ангидрида (сколько необходимо), чтобы возникла слабо-желтая окраска. Затем добавить несколько капель концентрированной серной кислоты». Шоттки [13] на 1 л раствора для травления рекомендует добавлять 2 г хромового ангидрида и 1 мл серной кислоты. Слишком высокое содержание хромовой кислоты приводит к образованию на поверхности шлифа пленки хромата серебра. При малой добавке хромовой кислоты травление сопровождается образованием желтых пятен. Раствор втирают ватным тампоном. Продолжительность травления составляет 1 мин. Скорость растворения серебра повышается после холодной деформации. В работе [13] описаны способы травления, которые Смит [19] применяет для разделения твердых растворов как в холоднокатаных, так и в отожженных сплавах, так как, несмотря на отжиг, продольная ориентация эвтектики сохраняется. При малом увеличении трудно определить состояние образца.

Травление аммиачным раствором хлористоаммиачной меди дает возможность исследовать процессы рекристаллизации на 80%-ных сплавах серебра с медью (Глокер и Видман [12]), четко выявлять твердый раствор, содержащий медь. Этот способ позволяет проводить микроисследования с использованием иммерсионных объективов. Богатая медью фаза уменьшается в объеме только при температурах отжига немного ниже точки плавления.

С п л а в ы с е р е б р о — с у р ь м а

Рейнольдс и Юм-Розери [20] рекомендуют для выявления α -структуры этих сплавов смесь хромовой и серной кислот. β -Сплавы лучше протравливать смесью хромовой и азотной кислот; эта смесь годится также для микроскопического определения границы растворимости $\beta/(\beta + \gamma)$.

Смесь гидрата окиси аммония и перекиси водорода Рейнольдс и Юм-Розери [20] указывают для выявления остаточного расплава (жидкого металла, застывшего в последнюю очередь) в закаленных сплавах (α -фаза протравливается медленно, остаточный расплав быстро). В ($\alpha + \beta$)-сплавах β -фаза становится коричневатой или синеватой, в то время как α -фаза остается светлой.

Сплавы серебро—свинец,
серебро—кадмий, серебро—олово
и серебро—сурьма—сера

Реактив 20 (5%-ный раствор иода), по данным Гуэртлера [21], пригоден как раствор для сплавов серебро—свинец, серебро—сурьма—сера, а также, по данным Жиллета и Корнота [15], для сплавов серебро—олово и серебро—кадмий.

Для сплавов серебра с оловом, содержащих более 73% серебра, в качестве электролитического реактива рекомендуют 1%-ный раствор плавиковой кислоты с незначительной добавкой дихлорида олова.

Цвингманн [28] для травления сплавов серебра со свинцом советует применять реактив 12.

Сплавы серебро—бериллий

По данным Шломана [22], структуру сплавов серебра с бериллием можно наблюдать в полированном состоянии без травления.

Сплавы серебро—медь—цинк
(например, серебряный припой,
состоящий из 4—45% серебра;
30—50% меди и 25—52% цинка)

Структура сплавов для пайки (серебра и золота, а также аустенитных сталей) лучше всего выявляется обычным водным раствором хлорного железа, смешанным с соляной кислотой.

3. МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Платина и платиновые сплавы

Травитель 23 [10 мл HNO_3 ; 30 мл HCl]. Этот реактив рекомендуют для травления платины Чохральский [7], Берглунд и Майер [9], Д'Анс и Лакс [4], Шоттки [13] и Ханке [5]. Продолжительность травления в кипящем растворе составляет несколько минут (рис. 90).

Для выявления структуры родия, рутения, иридия и осмия или сплавов платины с высоким содержанием этих металлов реактив не пригоден.

В работе [23] приведен спиртовой раствор царской водки (3 ч. 2%-ного спиртового раствора соляной кислоты и 2 ч. 2%-ного спиртового раствора азотной кислоты), рекомендованный для выявления микроструктуры платины. Но выявить структуру можно только при очень длительном травлении.

Для травления чистой платины приведены следующие растворы царской водки (продолжительность травления 5 мин): немного разбавленный, концентрированный, с глицерином, одна часть HNO_3 + пять частей HCl + шесть частей H_2O ,

Травитель 24 [Br, HCl]. Концентрированная соляная кислота с добавкой брома, рекомендуемая к употреблению Юрасовым для выявления структуры золота, указывается Чохральским [7] и Шраммом [8] для травления платины.

Травитель 25 [5,5 г NaCN; 100 мл H₂O]. *Травитель 26* [раствор, насыщенный NaCl; 25 мл HCl; 100 мл H₂O]. *Травитель 27* [25 мл H₂SO₄; 100 мл H₂O]. Эти три реактива рекомендуют для травления платины и ее сплавов.

5%-ный раствор цианистого натрия (реактив 25) служит для электролитического травления (переменный ток плотностью 0,5—1,5 А/см², продолжительность травления 1—2 мин для чистой платины). Напряжение составляет 1—5 В, причем шлиф служит в качестве анода, а платина — в качестве катода. Напряжение устанавливается низковольтным трансформатором с небольшим диапазоном регулирования.

Реактив 26 пригоден для травления большинства металлов платиновой группы, вплоть до родия (Рауб и Бусс [24]). Реактив 5 также является хорошим травителем для родия.

Палладий и палладиевые сплавы

Для выявления структуры годится царская водка, разбавленная спиртом или глицерином (например, травитель Вилелла: три части глицерина + две части соляной кислоты + одна часть азотной кислоты).

Для травления палладия и сплавов, применяемых в зубо-врачебной технике, в качестве мягкодействующих реактивов рекомендуют 80 мл воды и 10 г цианистого калия, 80 мл воды и 20 г персульфата аммония. Продолжительность травления составляет от 30 с до 30 мин.

Отмечают, что этот реактив всегда следует приготавливать непосредственно перед употреблением.

Реактив 13, составленный из гидрата окиси аммония и перекиси водорода и рекомендуемый для травления серебра, приводят также для выявления структуры сплавов серебра с палладием.

По данным Берглунда и Майера [9], для сплавов палладия с серебром и других легко протравливаемых сплавов благородных металлов используют смеси гидроксида аммиака и царской водки. Самая большая продолжительность травления составляет около 5 мин. Кроме того, при травлении используют нагрев, при котором

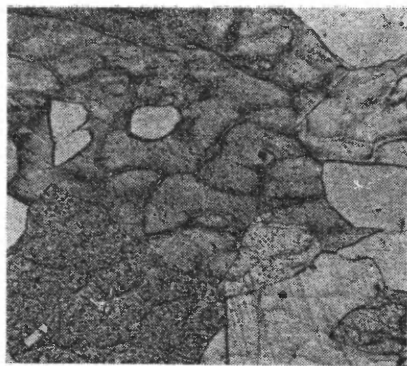


Рис. 90. Платиноиридиевый сплав (94% платины) после травления реактивом 23 с нагревом, 5 мин, $\times 100$

родные фазы (сегрегаты) в термообработанных (гомогенизированных) сплавах. В зависимости от вида материала температура травления колеблется от 400 до 700° С.

Чистый палладий и его сплавы можно травить концентрированной азотной кислотой, в которую добавляют хлорид (1 каплю насыщенного раствора хлорида на 20 мл кислоты).

Электролитическое травление металлов платиновой группы

Выявление структуры в расплавах солей используют для широкого травления сплавов платины с труднопротравливаемыми благородными металлами. Этот вид травления рекомендуют Берглунд и Майер [9], Д'Анс и Лакс [4], Шоттки [13] и Ханке [5]. Для сплавов платины, содержащих иридий и родий, Бек [25] рекомендует расплавленный хлористый натрий, который расплавляют в крытой платиновой посуде и переливают в одновременно сильно разогретый графитовый тигель. При этом выделяется хлор, выявляющий структуру. Графитовый тигель используют в качестве катода. При плотности тока 3 А/см², напряжении около 2,5 В и температуре расплава 860° С продолжительность травления составляет 4—5 с. Опущенный в расплав образец металла обматывают толстой платиновой проволокой и подсоединяют в качестве анода. Другие расплавы солей, например бисульфат калия, применяют Аткинсон и Рапер [1] для иридия, родия, рутения и сплавов, которые не протравливаются или протравливаются очень трудно кипящей царской водкой. При добавке в расплав хлористого натрия и двуокиси марганца травление платиноиридиевых сплавов усиливается.

Подобным образом на сплавы с высоким содержанием иридия, родия и рутения действует расплавленное едкое кали с добавкой 10% азотнокислого калия.

Все эти способы термического травления имеют общий недостаток: при нагреве в сплавах происходят структурные изменения.

Рекомендованное Аткинсоном и Рапером [1] выявление структуры сплавов платины, содержащих 10—30% иридия, с применением нагрева в струе кислорода при 900—1000° С имеет аналогичный недостаток. Исключение составляет травление в расплавленном бихромате калия при температуре около 300° С. Этим способом структуру платины и ее сплавов выявляют за несколько секунд. Электролиз переменным током дает возможность выявлять структуру металлов группы платины и их сплавов при комнатной температуре. Поэтому он имеет по сравнению с горячими способами травления то преимущество, что позволяет изучить каждое структурное состояние, так как структура не изменяется.

При выявлении структуры этих металлов путем электролиза переменным током особое значение придают составу электролита. Ион металла должен так прочно комплексно связываться электро-

литом, чтобы при следующем катодном импульсе не происходило выделения растворенного металла, следовательно, не было бы условий для разрядки металлического иона. Вследствие способности металлов платиновой группы образовывать прочные комплексные ионы возможно хорошее выявление структуры большинства платиновых металлов и их сплавов.

В качестве электролитов используют соляную, серную кислоту и растворы цианистого калия. Возможность легкого травления платины в результате электролиза переменным током в KCN-растворе установил еще Руер [27].

Рауб и Бусс [24] опробовали выявление структуры с помощью электролиза переменным током на перечисленных ниже металлах и сплавах.

П л а т и н а

В соляной кислоте отчетливо выявляются поверхности зерен, а в растворе цианистого калия — границы зерен платины. В 1 н. растворе соляной кислоты разъедание получается довольно незначительное, так что четкая картина структуры возникает только после продолжительности травления 45—60 с при плотности тока 0,05—0,1 А/см². При более высокой плотности тока растворение получается неравномерным, и образуется локальный серый осадок, который скрывает выявляемую структуру. Но если применяют концентрированную соляную кислоту, структура хорошо выявляется после 5 мин травления при плотности тока 0,5 А/см². При травлении 20%-ной соляной кислотой, насыщенной хлористым натрием, особенно четкая картина структуры получается при использовании тока плотностью от 0,02 (продолжительность травления составляет 60—80 мин) до 0,2 А/см² (продолжительность травления 10—20 мин).

При плотности тока больше 0,2 А/см², несмотря на хорошее протравливание, образуется серый осадок. Глубокое травление таким электролитом приводит к выявлению фигур травления.

20%-ным раствором цианистого калия выявляют границы зерен с одновременным слабым протравливанием их поверхности (плотность тока от 0,02 до 0,05 А/см², продолжительность травления 15—20 мин).

Р о д и й

Для выявления структуры родия чаще других электролитов рекомендуют соляную кислоту с хлористым натрием (плотность тока 0,1 А/см², продолжительность травления 15 мин) и раствор цианистого калия (плотность тока 0,05 А/см², продолжительность травления 15 мин). При этом прежде всего выявляются границы зерен, затем протравливаются поверхности зерен, а фигуры травления при использовании этого раствора появляются при плотности тока 0,1 А/см² и длительности травления 20 мин. При травлении серной кислотой образуется частично стертый осадок.

Палладий

Палладий поглощает водород, поэтому отсутствует возможность выявлять структуру путем электролиза переменным током. Уже электролитическое обезжиривание полированных образцов палладия вследствие насыщения их водородом ведет к изменению полированной поверхности.

Анодное травление, напротив, возможно. При электролитическом травлении в 10%-ном растворе молочной кислоты с добавлением разбавленной азотной кислоты уже в ходе травления, до того как растворение прекращается, хорошо выявляется структура, особенно у гетерогенных сплавов палладия с очень большой разностью потенциалов между отдельными фазами.

Электролитическое травление в растворе 25 также пригодно для сплавов палладия. Для этого способа травления сплавов палладия также можно использовать перекись водорода.

Платина — иридий

В этом случае, как и для платины, для травления поверхности зерен применяется соляная кислота, а раствор цианистого калия — для травления их границ. Нижеследующие данные заимствованы из работы Рауба и Баусса [24].

Плотность тока, А/см ²	Длительность травления, мин	Сплав	Состояние
0,2	80	80Pt + 20Ir *	1 ч, 1400° С
0,12	12	60Pt + 40Ir *	Переплавленное
0,1	15	95Pt + 5Ir *	Исходное
0,1	20	95Pt + 5Ir *	1 ч, 1400° С
0,1	12	95Pt + 5Ir *	1 ч, 1700° С
0,1	25	80Pt + 20Ir *	Исходное
0,1	20	80Pt + 20Ir *	1 ч, 1400° С
0,6	20	80Pt + 20Ir **	1 ч, 1725° С
0,1	15	60Pt + 40Ir **	1 ч, 1400° С

* В качестве электролита использован раствор 20%-ной HCl + насыщенный NaCl.

** Электролит — 20%-ный раствор KCN.

С помощью такого травления можно также выявлять дендритную ликвацию у переплавленных сплавов.

Платина — родий

Эти сплавы ведут себя аналогично платиноиридиевым сплавам. Раствором KCN при плотности тока 0,05 А/см² и продолжительности травления 25 мин выявляют границы зерен; раствором HCl + NaCl при плотности тока 0,1 А/см² — их поверхности (сплавы состоят из 80% Pt и 20% Rh).

П л а т и н а — р у т е н и й

Для травления платиновых сплавов, содержащих рутений, можно, в отличие от платины, успешно использовать серную кислоту, причем отчетливо выявляются поверхности зерен. Авторы работы [26] рекомендуют для выявления структуры сплава с содержанием 87,5% Pt и 12,5% Ru 6 н. серную кислоту при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ и продолжительности травления 15 мин, а также соляную кислоту с хлористым натрием при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ и продолжительности травления 18 мин.

П л а т и н а — о с м и й

Сплавы, содержащие осмий, ведут себя так же, как сплавы Pt—Ru. Сплавы с содержанием 93% Pt и 7% Os травят раствором KCN при плотности тока $0,05 \text{ А/см}^2$ и продолжительности травления 15 мин и раствором HCl + NaCl при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ и продолжительности травления 18 мин.

О с м и й — и р и д и й (о с м и р и д ы)

Результаты травления этих сплавов соляной кислотой неудовлетворительны. Локальное газообразование ведет к местному травлению металла, в то время как остальные места остаются нетравленными. При травлении 6 н. серной кислотой, напротив, происходит равномерное протравливание с образованием рыхлого стираемого осадка, который также можно удалить электролизом переменным током в растворе KCN.

Сплавы ртути (амальгамы)

На поверхности сплавов ртути образуется пленка хлорида ртути. Поэтому структуру этих сплавов лучше всего можно выявить химическим полированием. Чтобы сделать видимыми отдельные фазы в различных амальгамах, например ртуть—медь и ртуть—олово, следует применять реактивы для травления, действующие на благородные компоненты сплава (например, для сплавов ртуть—медь—кислый раствор хлорного железа).

Г л а в а XXI

МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Наряду с другими исследователями металлографией алюминия и его сплавов специально занимаются Фусс [1], Ханеманн и Шрадер [2] и Церледер [3]. Основными компонентами реактивов для выявления структуры алюминия и его сплавов являются плавиковая кислота и гидроокиси щелочных металлов. Растворяя

окислы алюминия, они препятствуют образованию пассивирующей пленки.

Для всех реактивов, содержащих плавиковую кислоту, при травлении целесообразно использовать сосуды из свинца, эбонита, пластмассы или железа с кислотостойким покрытием. Обычное парафинирование стеклянной и фарфоровой посуды недостаточно, так как при нагреве реактива слой парафина размягчается и теряет свое назначение. По мере возможности травление надо проводить под вытяжкой с подключением воды. Руки следует защищать резиновыми перчатками.

1. АЛЮМИНИЙ

Для макро- и микротравления чистого алюминия используют многочисленные реактивы; часто одни и те же растворы пригодны для обоих методов травления.

Макротравление

Для макротравления применяют в основном травление погружением. Макрореактивами выявляют вид зерна и направление волокон у деформированного материала, а также пористость (усадочные микрокавины) у литых образцов и трещины. Большие образцы для макротравления лучше всего подвергать чистому фрезерованию или обтачивать на токарном станке. Поверхность образца целесообразно предварительно протравливать раствором едкого натра, пока она не станет белой и матовой. При этом не только устраняются остаточные следы обработки, но одновременно выравнивается поверхность.

Травитель 1 [11 мл 30%-ной HF; 100 мл H₂O]. Этим раствором шлифы протравливают при комнатной температуре до тех пор, пока поверхность не станет матовой. Если алюминий содержит примеси меди, то возникает черный осадок цементной меди, который можно удалить водным раствором азотной кислоты (1 : 1).

Травитель 2 [12,5 мл HF; 25 мл HNO₃; 50 мл HCl; 12,5 мл H₂O].
Травитель 3 [16 мл HF; 66 мл HNO₃; 66 мл HCl; 100 мл H₂O]. Оба состава реактивов рекомендуют Кострон [4], Церледер [3] и Шоттки [5], а также в работе [6]. На результат травления оказывает влияние только различное соотношение азотной и соляной кислот в обоих растворах. В то время как большее содержание соляной кислоты приводит к потемнению поверхности шлифа, при повышенном содержании азотной кислоты она остается более светлой. Чтобы устранить возникающий осадок, поверхность шлифа во время травления следует протирать мягкой щеткой или тканью. Поверхности, подвергаемые травлению, могут быть грубо шлифованными, чисто обточенными, строгаными или фрезерованными. Поверхности литых деталей, в частности отлитых под давлением, подвергают травлению без предварительной механической обработки.

Для ускорения травления эти реактивы можно нагревать до температуры 40—50° С.

Травитель 4 [15 мл 40%-ной HF; 16 мл HNO₃; 42 мл HCl; 27 мл H₂O]. Этот раствор приводит Такер [7] для макротравления чистого алюминия. Продолжительность травления составляет около 6 мин. При повышении содержания азотной кислоты травление дает более контрастную картину. Такой способ травления пригоден также для неподготовленных поверхностей. Поверхность шлифа во время травления следует протирать, а затем споласкивать теплой водой.

Структура выявляется очень равномерно. Для ускорения травления реактив можно нагревать.

Травитель 5 [11 мл HF; 16 мл HCl; 100 мл H₂O]. Этот макро-реактив, рекомендованный Фликом [8], служит для выявления зерна чистого алюминия. Образцы на несколько секунд погружают в раствор и затем промывают теплой водой.

Раствор 5 представляет собой упрощенный реактив Чохральского, применение которого включает предварительное травление шлифа 10—20%-ным раствором плавиковой кислоты до получения матовой поверхности; для усиления контраста зерна последующее травление проводят в концентрированной соляной кислоте в течение нескольких секунд или многократно до получения требуемой степени травления.

Травитель 6 [14 мл HF; 43 мл HNO₃; 43 мл HCl]. Этот раствор для травления Рёриг [9] рекомендует применять при температуре 20° С и продолжительности травления около 1 мин. Травление, однако, следует прерывать, чтобы избежать разогрева поверхности шлифа и связанного с этим перетравливания.

Травитель 7 [12,5 мл HF; 12,5 мл H₂SO₄; 100 мл H₂O]. Как указывают Портвин и Бастин [10], этот реактив может быть специально применен для травления больших образцов чистого алюминия и позволяет получить четкую картину травления.

Травитель 8а [11 г FeCl₃; 100 мл H₂O]. *Травитель 8б* [0,5 мл HF; 100 мл H₂O]. Этот реактив, рекомендуемый Церледером [3], составлен из равных частей растворов 8а и 8б. Д'Анс и Лакс [11] для травления чистого алюминия и фольг приводят реактив, состоящий из 100 мл 5%-ного раствора хлорного железа и 5—8 капель концентрированной плавиковой кислоты. Реактив хорошо выявляет литую структуру.

Травитель 9 [100 мл насыщенного раствора Al(SO₄)₃; 10 мл HF]. Насыщенный на холоду и смешанный с 10 мл концентрированной плавиковой кислоты раствор сернокислого алюминия является отличным реактивом для травления поверхности зерен. При макронаблюдениях как литых, так и деформированных образцов проявляется периодическое отражение (рис. 91).

Травитель 10а [HF]. *Травитель 10б* [1 мл HNO₃; 2 мл HCl]. При травлении методом Аркеля [12] шлиф предварительно погружают в раствор 10а на несколько секунд — до выделения во-

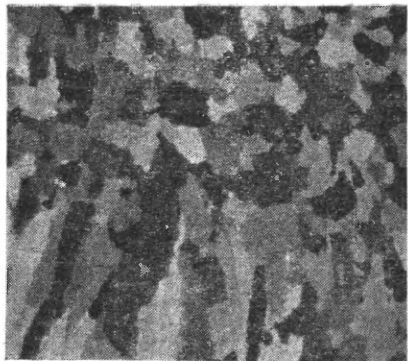


Рис. 91. Алюминий (99,5%) после травления реактивом 9, 2,5 ч, $\times 5$

дорода, затем в смесь соляной и азотной кислот [2: 1], в которой металлический алюминий растворяется с сильным выделением газовых пузырей, и, наконец, промывают холодной водой.

Травитель 11 [10—20 г NaOH; 90—100 мл H_2O]. Этот способ травления Карпентера и Элама [13] рекомендует также Чохральский [14]. Предварительно травление проводят в 10—20%-ном растворе едкого натра, затем шлиф быстро обрабатывают плавиковой кислотой.

Травитель 12 [11,7 мл H_2PO_4 ; 6 мл HF; 100 мл H_2O]. В таком растворе образец в зависимости от его состава и термообработки, а также от соотношения размера образца и количества реактива, травят погружением в среднем около получаса.

Травитель 13а [11 г NaOH; 100 мл H_2O]. *Травитель 13б* [11 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. По указанию Портвина и Бастина [10], шлифы предварительно травят нагретым раствором 13а, вследствие чего поверхность их приобретает металлический блеск.

Травитель 14 [5,5 мл H_2SO_4 ; 100 мл H_2O]. Этот 5%-ный водный раствор серной кислоты Церледер [3] приводит в качестве реактива для выявления дефектов на поверхности листов.

Травитель 15 [10 мл H_2CrO_4 ; 16%-ный раствор Na_2SO_4 ; 50 мл HCl; 100 мл H_2O]. Этот раствор предложил Чохральский [14] для выявления макрозерна чистого алюминия и алюминия высокой чистоты. При его использовании получают хорошие результаты.

Травитель 16 [1 мл ледяной уксусной кислоты; 11 г Na_2PO_4 ; 100 мл H_2O]. В работе [6] этот реактив рекомендуют для выявления текстуры на катаных, прессованных и тянутых полуфабрикатах. Образцы травят в кипящем растворе в течение 10—20 мин.

Травитель 17 [100 мл HNO_3 ; 25 мл HCl; 100 мл H_2O]. Этот реактив, свободный от плавиковой кислоты, также приведен в работе [6]. Зернистая структура алюминия высокой чистоты четко выявляется после травления при температуре раствора до 20° С в течение от 30 с до 5 мин (в зависимости от вида образца).

Травитель 18 [водный раствор HCl; добавка $FeCl_3$]. Зибель, Альтенпол и Коэн [15] с помощью этого травления устанавливают периодическую ликвацию в чистом алюминии (рис. 92). Образцы, обработанные в растворе едкого натра, травятся в 10%-ном растворе соляной кислоты с добавкой 3—30 г хлорного железа на литр раствора в течение 1—10 мин в зависимости от степени

чистоты алюминия. Затем образцы промывают осторожно в холодной водопроводной воде, не нарушая осадка. В зонах структуры с повышенным содержанием железа и кремния образцы покрываются темным осадком, а места, обедненные железом и кремнием, остаются светлыми.

Чтобы предотвратить быстрое потемнение травленных шлифов вследствие коррозионных процессов, Альтенпол [16] рекомендует образцы после травления обрабатывать в кипящей смягченной или дистиллированной воде, причем ранее окрашенные в темный цвет зоны, вероятно, вследствие образования бемита (моногидрата окиси алюминия $Al_2O_3 \cdot H_2O$) могут стать светлее окружающих участков.

Серви [17] описывает очень простой электрохимический способ макротравления чистого алюминия и алюминия высокой чистоты. Образцы тонко шлифуют без политуры (парафин или скипидарное масло), связывают проводником тока с аустенитной хромоникелевой сталью и наполовину погружают примерно на 5 мин в 15%-ный водный раствор соляной кислоты, затем промывают водой и спиртом и сушат. После этого травят вторую половину образца подобным методом. При этих условиях средняя часть образца протравливается дважды, что оказывается целесообразным, так как часть образца, лежащая на поверхности реактива, взаимодействует с ним медленнее, чем глубоко погруженная. При этом играет роль только соотношение размеров катода и анода. Необходимо избегать слишком сильного травления образца, так как в результате этого ухудшается качество травления.

Микротравление

Хотя выявление микроструктуры в общем возможно макрореактивами, длительность травления при этом становится настолько короткой, что для удобного наблюдения за процессом травления необходимо сильное разбавление отдельных растворов. Для выявления микроструктуры в качестве растворителей используют также спирт, глицерин и др. Чтобы избежать влияния на картину структуры локальных образований, следует применять щипцы из пластмассы или обычные металлические щипцы снабдить резиновым или алюминиевым покрытием.

Реактивы для микротравления подразделяются в соответствии с их назначением.

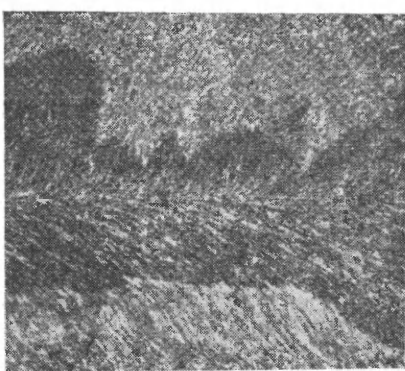


Рис. 92. Структура алюминия чистотой 99,6%, разлитого со скоростью 12 см/мин при высоте мениска 6 см, глубине лунки 12 см, системе подачи через отверстие в ковше в рифленый кристаллизатор после травления реактивом 18

Травитель 19 [1—10 мл HCl; 90—99 мл спирта]. Для чистого алюминия Шрамм [18] приводит 1—10%-ный спиртовой раствор соляной кислоты. При этом качество травления существенно зависит от степени чистоты образца.

Травитель 20 [0,5 мл 40%-ной HF; 100 мл H₂O]. В технике травления алюминия водный раствор плавиковой кислоты играет роль, подобную спиртовому раствору азотной кислоты при травлении железоуглеродистых сплавов.

12%-ный раствор, приведенный первоначально Бризли [19], многократно видоизменялся.

По данным Шрадер, 0,5%-ный раствор Дикса и Кейта [20] рекомендуют для выявления границ зерен и линий скольжения путем чередования полировки и травления в течение одного часа. Обычная продолжительность травления для выявления микроструктуры чистого алюминия составляет 5—10 с. Рекомендуют также для выявления микроструктуры протирание шлифа в течение 15 с мягким сукном, смоченным реактивом (химическое полирование).

Шоттки [5] называет для травления чистого и высокой чистоты алюминия 5%-ный раствор. В зависимости от степени чистоты продолжительность травления составляет от 10 с до 1 мин.

Этот реактив можно также применять с использованием в качестве растворителя спирта, причем выявление структуры протекает равномернее и медленнее. Последующую обработку в разбавленном растворе хромовой или азотной кислоты осуществляют только в том случае, если травленая поверхность шлифа покрыта темным осадком, образование которого вызвано наличием примесей, например меди.

Травитель 21 [25 г NaOH; 100 мл H₂O]. В качестве реактивов также применяют водные растворы гидроокисей щелочных металлов. 20%-ный раствор едкого натра служит для травления границ зерен чистого алюминия при продолжительности травления около 1 мин (при температуре 70°С — 5 с). Al₃Fe, выделяющийся по границам зерен, снижает необходимую продолжительность травления примерно наполовину.

Наряду с реактивом 20 также рекомендуют раствор 21 — 1- и 10%-ный раствор — в качестве общепринятого реактива. 1%-ным раствором шлифы протравливают протиранием в течение 10 с, в 10%-ном растворе травят погружением при температуре в течение 5 с и промывают холодной водой. Добавка спирта замедляет травление.

Травитель 22 [0,7 мл HF; 0,8 мл HNO₃; 2,5 мл HCl; 100 мл H₂O]. По указанию Шрадера, реактивом Фусса [1] выявляют границы зерен алюминия высокой чистоты, причем процесс травления при чередовании с полировкой может продолжаться от нескольких минут до одного часа.

Травитель 23 [0,2 мл HF; 0,9 мл HNO₃; 2,6 мл HCl; 100 мл H₂O]. Этот раствор Бонера [21] является отличным реактивом для выявления границ зерен алюминия высокой чистоты. Продолжительность травления составляет от 20 мин до 1 ч.

Новотный и Холик [22] применяют реактив 23 для микроисследования алюминиевой фольги (конденсаторной фольги).

Травитель 24 [25%-ная H₃PO₄]. Как указывает Штейн [23], фосфорная кислота служит для травления границ зерен чистого алюминия при температуре 50° С и продолжительности травления около 15 мин. После травления образец промывают проточной водой и сушат в воздушной струе.

Травитель 25 [40%-ная H₃PO₄]. *Травитель 26* [12 мл 40%-ной HF; 2 мл HNO₃; 6 мл HCl; 100 мл H₂O]. *Травитель 27* [20,5 мл H₂SO₄; 5,1 мл 40%-ной HF; 100 мл H₂O]. *Травитель 28* [10 г Na₂CO₃; 100 мл H₂O]. Эти четыре реактива применяют Тур и Ландерл [24] наряду с раствором 20. Раствор 25 приводит Шенк [25], реактив 26 — Ролл и Кильблок [26]. Авторы этих работ описывают быстрый и надежный способ травления границ зерен алюминия и его сплавов. После электролитического полирования образцы травят раствором 25 на холоду в течение 100 мин (Жак [27]). Указывают, что это травление очень длительное.

Реактивом 26 на холоду травят в течение 2—4 мин. На качество выявления структуры и на длительность травления решающее влияние оказывает избыток плавиковой кислоты.

При травлении реактивом 27 границы зерен протравливаются медленнее, чем их поверхности, поэтому границы остаются выпуклыми. Продолжительность травления составляет 30 с. Реактив 28 применяют при температуре 50° С и продолжительности травления 5—10 мин.

Травление поверхности зерен

Травитель 29 [10—20 мл HF; 10 мл HNO₃; 30 мл глицерина]. Вилелла [28] опробовал этот реактив для наблюдения промежуточных фаз при одновременном выявлении структуры. При применении в качестве растворителя глицерина скорость травления существенно замедляется по сравнению с использованием водного раствора (рис. 93). В начале структура выявляется очень медленно. Но если шлиф подогреть в горячей воде и без промежуточного высушивания перенести в раствор для травления, то травление проходит быстрее. Травящее воздействие на поверхность зерен регулируют содержанием азотной кислоты. С помощью этого реактива в литых образцах обнаруживают дендритную ликвацию, причем прежде всего протравливается алюминиевая основа. Чередую полировку и травление раствором 29, можно выявлять также границы зерен.

Травитель 30 [5,5 мл HF; 5,5 мл HCl; 100 мл H₂O]. Этот реактив приведен в работе [6] для травления поверхности зерен фольги (толщиной 5—20 мкм). При травлении фольгу помещают

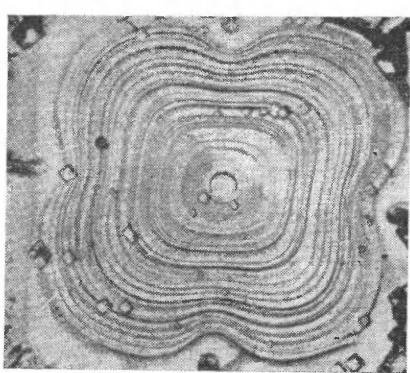


Рис. 93. Алюминий (9,99%) после травления реактивом 29, 25 мин, $\times 100$

на большую стеклянную пластину.

Травитель 31 [1,0 мл HF; 26 мл HNO_3 ; 1,6 мл HCl; 100 мл H_2O]. Реактив для травления поверхности зерен алюминиевых сплавов, содержащих медь, рекомендованный Диксом и Келлером [29], пригоден также для чистого алюминия. Продолжительность травления составляет около 10—20 с. После травления шлифы промывают горячей водой и сушат в струе воздуха. Присутствие меди способствует выявлению поверхности зерен, так как медный

осадок прочно сцепляется с гранью куба, а с плоскости октаэдра легко смывается. Поэтому грань октаэдра кажется светлой, а грань куба темной. Промежуточные положения плоскостей могут быть самых различных оттенков в зависимости от количества медного осадка и прочности его сцепления.

Травитель 32 [0,5 мл HF; 2,5 мл HNO_3 ; 1,5 мл HCl; 100 мл H_2O]. По данным Келлера и Вилькокса [30], свойства этого реактива подобны свойствам раствора 31. Продолжительность травления составляет около 5—10 с.

Травитель 33 [0,5 г NaF; 1,0 мл HNO_3 ; 2,4 мл HCl; 100 мл H_2O]. Этот реактив Келлера также пригоден для выявления поверхности зерен. Его рекомендует Шоттки [5]. По данным Вразея [65], при травлении реактивами 32 и 33 могут образовываться ямки травления.

Травитель 34 [10 мл H_2SO_4 ; 100 мл насыщенного NaF]. Клемм рекомендует этот реактив для травления алюминия высокой чистоты. Продолжительность травления составляет несколько секунд. Раствор 34 пригоден также для макротравления и может быть использован в качестве предварительной ванны для окрашивающего травления или для последующего специального травления в случае необходимости выявления промежуточных фаз.

Окрашивающее травление зерен

Окрашивание зерна алюминия и алюминиевого твердого раствора в сплавах можно осуществлять при травлении погружением или оптическим путем.

Раствор для травления «В» (90 мл воды, 10 мл 40%-ной плавиковой кислоты + ангидрид молибденовой кислоты), введенный Клеммом [31], служит для окрашивающего травления зерен чистого алюминия и алюминия высокой чистоты. В 10%-ный кипящий водный раствор плавиковой кислоты постепенно добавляют

ангидрид молибденовой кислоты (ФАВ7) до тех пор, пока он не перестанет растворяться. После приготовления, например в химическом стакане, и охлаждения реактив можно использовать для выявления структуры. Продолжительность травления составляет 10—20 с (рис. VII на цветной вклейке). Последующая обработка заключается в кратковременном споласкивании холодной водой или лучше спиртом и просушивании в холодном потоке воздуха. Несмотря на то, что выявление структуры и окрашивание протекают одновременно, целесообразно, особенно для образцов с мелкозернистой структурой (катаных или кованных), предварительное легкое травление раствором для травления границ зерен, например реактивом Бонера 23.

Оптическое окрашивание можно осуществлять после каждого хорошо выполненного травления поверхности зерен.

Лакомбе и Муфлар [32] также сообщают о применении окрашивающего травления при изучении алюминия и его сплавов.

Выявление фигур травления

Водные растворы плавиковой или смеси плавиковой и соляной кислот выявляют фигуры травления при соответствующей продолжительности воздействия. Кострон, Хёфлер и Саттер [33], которые сообщают о травлении алюминия высокой чистоты, применяют четыре различно составленных реактива.

Травитель 35 [0,5—1,0 мл HF; HCl; 99—99,5 мл H₂O]. Не только плавиковая кислота, но и добавка азотной или соляной кислот позволяют выявлять фигуры травления на алюминии. Для успеха кристаллографического анализа решающее значение имеет степень чистоты алюминия. Этим определяется, в частности, продолжительность травления. При травлении 1—10%-ным водным раствором плавиковой кислоты продолжительность травления составляет от нескольких секунд до нескольких минут.

Травитель 36 [3 мл HF; 47 мл HNO₃; 50 мл HCl]. *Травитель 37* [49,5 мл HNO₃; 49,5 мл HCl]. *Травитель 38* [65 мл HNO₃; 35 мл HCl; 100 мл спирта]. *Травитель 39* [65 мл HNO₃; 35 мл HCl]. В упомянутой выше работе приведены результаты экспериментов на алюминии 99,9%-ной чистоты. Образцы алюминия технической чистоты [99,5%] служили для определения степени влияния увеличения содержания примесей на растворение при травлении.

Реактив Лакомбе 36 выявляет периодическое отражение. В процессе травления на отдельных зернах образуется чешуйчатая поверхность (рельефное травление), которая позволяет четко установить определенные кристаллографические направления. После рельефного травления раствором 36 возможна и качественная оценка ориентации кристаллов.

Реактив 37, нейтрализованный алюминием, травит медленнее, причем воздействует он на различные кристаллы по-разному. Действуя раствором 37, можно сразу выявить различие между

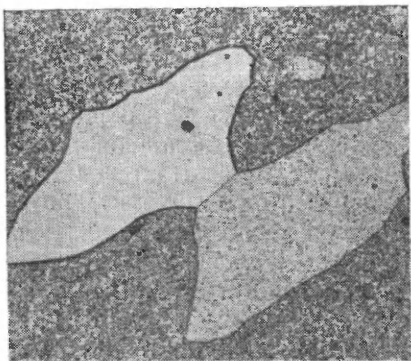


Рис. 94. Чистый алюминий (плоскость шлифа совпадает с гранью куба) после травления NaOH (согласно [35]), $\times 100$

плоскостями октаэдра и куба, а также додекаэдра и куба. Но получаемые на плоских шлифах узоры фигур травления не позволяют определять ориентацию всех зерен. Более четко они обнаруживаются на поверхностях круглой формы с преимущественной ориентацией. Если кубические грани кристаллов лежат близко к плоскости шлифа, то поверхности таких зерен склонны к химической полировке (блестящее травление).

Если в реактиве применяют двойное количество соляной кислоты, т. е. соотношение $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ увеличивается (раствор 39), происходит анизотропное травление, которое отсутствует при травлении реактивом 38. Раствором 38 также выявляют грани куба.

С уменьшением степени чистоты алюминия фигуры травления не имеют правильной геометрической формы. Вследствие выделения многочисленных локальных фаз, вызванного наличием примесей (микроэлементов), происходит беспорядочное глубокое разделение, которое превышает точность (чувствительность) оптики. При степени чистоты 99,5% не удастся получить пригодный для наблюдения в микроскоп рельеф травления. Алюминий 99,7%-ной чистоты ведет себя лучше, однако и в этом случае не получают фигур травления геометрических форм, присущих алюминию высокой чистоты (99,99%).

Принимают, что границей, при которой по рельефу поверхности можно микроскопически определить ориентацию кристаллов, является степень чистоты 99,7%. Джеквессон и Маненс [34] определяют ориентацию кристаллов металлов, особенно в холоднодеформированном состоянии, с помощью фигур травления при анодном травлении. Они приводят для алюминия оптимальный состав ванны и плотность тока.

Кострон и Шипперс [35] травлением 10%-ным раствором едкого натра при температуре 70°C в течение 30—50 с выявляют ликвационные зоны зерен (кольца роста) (рис. 94).

Альборн [69] сообщает о металлографических исследованиях текстуры чистого алюминия (99,9%). Он применял следующие растворы, которые частично соответствуют реактивам 35—39. 1) 10 мл HF , 15 мл HCl ; 90 мл H_2O — зерна (100) становятся темными; 2) 20 мл глицерина; 20 мл HF ; 40 мл HCl ; 80 мл H_2O — (111) светлые; 3) 20 мл HF ; 30 мл HNO_3 ; 90 мл HCl ; 50 мл H_2O — ямки травления (100) светлые, (111) темные; 4) 2 мл HF ; 50 мл

HNO_3 ; 50 мл HCl . Металлографический способ определения текстуры пригоден для ориентировочных исследований и не может заменить рентгенографические методы.

Гревен и Вассерманн [66] сообщают о применении реактива 36 для определения обычной и циклической волокнистой текстуры в деформированной алюминиевой проволоке. Выявленные фигуры травления они анализируют.

На отлитом в кокиль чистом алюминии (около 0,30% Fe; 0,06% Cu; 0,05% Mg и следы кремния) Шатт [67] путем электролитического полирования обнаружил штриховые фигуры травления. В качестве электролита служил 33%-ный спиртовой раствор азотной кислоты. При полировке на установке «Элиповист» сила тока составляла $\sim 0,15$ А, а при травлении $\sim 0,04$ А. Затем образцы промывали спиртом и просматривали их в микроскоп во влажном состоянии, чтобы проследить возникающее при высушивании образцов образование трещин. При электролитическом травлении прежде всего обнаруживали границы зерен. Затем на поверхности образуется аморфная пленка оксида алюминия. Начиная с определенной толщины, она склонна к трещинообразованию. Шатт также установил, что по виду штриховых фигур нельзя сделать определенный вывод о пространственной решетке действительного алюминиевого зерна. Параллельные штрихи не встречаются ни на плоскости додекаэдра, ни в направлении ребра куба $\{001\}$. Шатт предполагает, что направление штрихов совпадает с линиями пересечения граней куба с поверхностью шлифа. Параллельные штрихи встречаются только на поверхности зерна, следы плоскости куба которого лежат в определенной области. На образцах размерами $10 \times 10 \times 10$ мм, состоящих из двух зерен, установили, что в основном находят вицинали плоскости кристалла (hkl) и (hhl) .

Об образовании штриховых фигур как о виде травления еще нет окончательного мнения. Неясно, связана ли способность к образованию штриховых фигур с действующим на поверхность зерен травлением или она указывает преимущественно положение срезаемых плоскостей пространственной решетки, как это предположил Клемм [68]. Химическим составом, родственной кристаллической структурой, соотношением напряжений (способностью к образованию разрывов и усадке), а также необходимой для образования штрихов толщиной поверхностной пленки, вероятно, можно объяснить образование различных известных в настоящее время штриховых фигур травления.

Выявление субструктуры алюминия

Норткотт [36] приводит для выявления субструктуры разбавленный водный раствор плавиковой кислоты.

В большинстве случаев для алюминиевых сплавов можно применять реактивы, рекомендованные для алюминия.

Макротравление

Общее выявление структуры

Для выявления макроструктуры алюминиевых сплавов можно использовать реактивы 2, 3, 4, 5, 10а и 10б, 11а и 11б, 13а и 13б, 16 (текстура), а также травление Адлера (для сварных соединений).

Кроме реактивов для макротравления алюминиевых сплавов, специально для ряда сплавов рекомендуют ранее указанные способы травления. Для сплавов алюминий—медь—реактивы 3, 5 и 32; алюминий—титан 6; алюминий—цинк 2; алюминий—медь—магний 7 и 12; алюминий—медь—кремний 5.

При травлении сплавов, содержащих медь, необходима дополнительная обработка образцов водным раствором азотной кислоты (10%-ным или еще более насыщенным), чтобы удалить образующийся осадок аморфной меди.

Для сплавов типа дуралюмин рекомендуют травление Флика (реактив 5) и Келлера (реактив 32). Травление раствором 33 можно осуществлять методом погружения в реактив или втиранием. Затем следует промыть образец водой, дополнительно обработать его азотной кислотой и окончательно промыть теплой водой. Чем тщательнее подготовлен шлиф, тем лучше получают результат травления. Раствор 32 служит для подробного выявления макроструктуры с контрастом зерен. Травление погружением осуществляют в течение 15 с — 1 мин, затем промывают шлиф теплой водой, не удаляя продукты реакции, и высушивают его.

Шрадер [37] советует применять раствор 6, указанный Реригом [9], для выявления в сплавах алюминия с титаном измельчения его зерен в результате легирования титаном. Условия травления этих сплавов аналогичны условиям травления алюминия. Ямки травления, одинаково расположенные внутри каждого зерна, придают зернам различный блеск.

Для сплавов, содержащих цинк, раствор 2 можно сильно разбавлять водой. Для ускорения травления этот раствор можно нагревать до температуры 40—50° С.

Берглунд и Майер [38] для сплавов системы алюминий—медь—магний (типа дуралюмин) также приводят реактив 7. Д'Анс и Лакс [11] для этих сплавов заменяют плавиковую кислоту соляной (15—20 мл HCl на 100 мл воды).

Реактив 5 рекомендуют в работе [6] для алюминиевых сплавов, богатых медью и кремнием. Для того чтобы удалить осадок, необходимо после травления образцы погрузить в разбавленную или концентрированную азотную кислоту на короткое время.

Общепринятыми для большинства алюминиевых сплавов реактивами являются растворы, приведенные ниже.

Травитель 40 [11 г NaOH; 100 мл H₂O]. Этот 10%-ный раствор едкого натра советуют применять в качестве общего реактива для контроля качества поверхности. С его помощью выявляют трещины и грубые дефекты. Образец погружают на 5—15 мин в горячий (температура равна 60—70°С) раствор, промывают водой, в концентрированной азотной кислоте растворяют возникший осадок и затем споласкивают теплой водой. Травление этим реактивом можно применять для литых и обработанных металлообрабатывающим инструментом поверхностей. Д'Анс и Лакс [11] рекомендуют дополнительную обработку образцов плавиковой кислотой или для сплавов, содержащих медь, — 10%-ной азотной кислотой. Шоттки [5] приводит этот реактив также для травления плакированного слоя. Это возможно потому, что алюминий и его сплавы, не содержащие медь, при травлении растворами гидроокисей щелочных металлов выглядят светлыми, а сплавы, содержащие медь, темнеют (образуется осадок аморфной меди). После травления плакирующий слой выглядит белым. Травление можно проводить с подогревом.

Травитель 41 [5 мл 48%-ной HF; 25 мл HNO₃; 75 мл HCl]. Смесь царской водки с плавиковой кислотой рекомендуют для выявления зернистой структуры литейных сплавов. Травление проводят погружением в реактив или промывкой им. Для более быстрого просушивания образца его промывают теплой водой. Специально подготавливать для травления поверхности не требуется.

Растворы 42—44 рекомендуют для травления сплавов системы алюминий—кремний.

Травитель 42 [6,6 мл 48%-ной HF; 13,3 мл HNO₃; 13,3 мл HCl; 100 мл H₂O]. Этот видоизмененный раствор Тукера (см. реактив 4) характеризуют как макрореактив, общеприменимый для всех литейных и деформируемых сплавов с высоким содержанием кремния. Образцы погружают в раствор или промывают им, затем споласкивают горячей водой и просушивают.

Травитель 43 [11 мл 48%-ной HF; 100 мл H₂O]. Назначение этого 10%-ного водного раствора плавиковой кислоты аналогично реактиву 42. Травление осуществляют погружением в реактив или протиркой им до тех пор, пока не будет достигнут требуемый контраст зерен. Последующая обработка аналогична обработке раствором 42.

Травитель 44 [15—16 г CuCl₂; 100 мл H₂O]. Этот реактив Рейнольдс и Юм-Розери [39] рекомендовали для сплавов алюминий—кремний (литье в песчаные формы и кокильное литье с содержанием 5, 10 и 11% кремния в немодифицированном и модифицированном состояниях), так как большинство реактивов растворяют только алюминиевый твердый раствор как основную структуру без всякого контрастного различия. Образцы травят 5—10 с

до бурного выделения газа, а затем промывают водой. Возникший черный осадок меди счищают щеткой. Травление и очистку повторяют многократно до четкого выявления структуры. Просушивание образца после каждой очистки и промывки препятствует образованию неравномерного осадка меди. Если осадок слишком прочно сцепляется с образцом, следует осуществить легкую шлифовку травленной поверхности шкуркой или дополнительно обработать ее азотной кислотой. Если поверхность шлифа выглядит слишком темной, ее можно осветлить разбавленным раствором хромовой кислоты.

Этот раствор позволяет хорошо протравливать поверхности деталей, отлитых как в кокиль, так и в песчаные формы. Для макрошлифов достаточно обрабатывать их до среднего класса чистоты. На полированных образцах можно выявлять дендритную структуру, причем отдельные кристаллы недостаточно отчетливо отделяются один от другого.

Травитель 45 [10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 2 мл 40%-ной HF; 100 мл H_2O]. Как указывает Букелей [40], этот реактив применяют для алюминиевых сплавов, богатых цинком. Если возникает черный осадок меди, его следует удалять ватным тампоном под проточной водой.

Растворы для травления 46—50 пригодны для сплавов алюминия с медью и магнием (дуралюминов).

Травитель 46 [10 мл концентрированной HF; 90 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор в работе [6] рекомендуют для травления мягких сплавов алюминий—медь—магний.

Травитель 47 [1 г NaF; 11 мл H_2SO_4 ; 100 мл H_2O]. Таким раствором для макротравления, указанным Саттоном и Пиком [41] для сплавов системы алюминий—медь—магний, образцы травят 10 мин при комнатной температуре и затем обрабатывают 50%-ной азотной кислотой. Рекомендуют применять фтористый натрий, так как работа с фторидами щелочных металлов удобнее, чем с плавиковой кислотой. Образцы могут быть подвергнуты только черновой обработке металлорежущим инструментом. При более чистой подготовке поверхности шлифа травление получается отчетливее.

Травитель 48 [23 мл H_3PO_4 ; 0,6 мл 40%-ной HF; 100 мл H_2O]. В этом растворе для травления, также рекомендуемом в работе [4], образцы травят погружением в течение 5 мин. Последующая обработка точно такая же, как при применении реактива 47. Если действие реактива ослабевает, следует добавить 0,5 мл плавиковой кислоты.

Травитель 49 [10 мл H_2SO_4 ; 15—20 мл HCl; 70—75 мл H_2O]. Согласно Портвену и Бастину [10], этот раствор следует применять для травления сплавов системы алюминий—медь—магний.

Травитель 50 [1 г NaOH; 100 мл H_2O]. По данным Кеперника [42], 1%-ный раствор едкого натра рекомендуют в качестве реактива для выявления поверхности зерен алюминиевых сплавов,

содержащих медь, в частности, типа дуралюмина. Периодическое отражение, возникающее при травлении, объясняется образованием осадка, содержащего медь, который не удаляется.

Этот реактив действует медленно, продолжительность травления составляет около 15 мин. Затем образец нужно выдержать в холодной дистиллированной воде в течение не менее 10 мин или осторожно промыть водой.

Окрашивающее травление макрозерен алюминиевых сплавов

Реактив Клемма [31] для окрашивающего травления также пригоден для макротравления с окрашиванием литой, а также деформированной структуры алюминиевых сплавов. Особенно легко и эффективно можно выявлять с его помощью структуру сплавов типа алюминий—медь—магний (см. также рис. VII, на цветной вклейке).

Выявление линий деформации

По данным Шрадер [37], реактив Келлера (39) служит для выявления линий скольжения и деформации в закаленных и состаренных сплавах типа алюминий—медь—магний. Продолжительность травления составляет 30 мин. Этот способ был введен Руппелем [43] специально для названного выше травления, причем реактив применяют разбавленным в 10 раз при продолжительности травления 30 мин.

9%-ный раствор фосфорной кислоты, введенный Мокелем [44], выявляет линии деформации в алюминиймагниевого сплавах. Образцы перед травлением следует отпустить при температуре 100° С в течение 3 дней и медленно охладить. Травление удастся только после небольшой деформации. Линии деформации выявляются вследствие преимущественного выделения β -фазы (Al_3Mg_2 или Al_8Mg_5) на линиях скольжения, в результате того, что эти зоны аналогично линиям деформации по методу Фри травятся сильнее.

Метод отпечатков для выявления свинца, висмута и кадмия в алюминии и его сплавах

Автоматные сплавы легких металлов содержат тяжелые металлы с низкой температурой плавления, которые имеют ограниченную растворимость в алюминии и уже при незначительных добавках в него выделяются в элементарном виде.

Для изучения распределения примесей Винтерхагер [45] вместо длительной подготовки шлифов для микроисследования ввел метод ускоренного испытания, который — особенно для больших образцов (отливок) — позволяет легко наблюдать распределение этих добавок (их склонность к сегрегации).

Для выполнения метода отпечатков Винтерхагера [45], который в принципе аналогичен методу отпечатка по Бауманну, несутый материал (хлоро- или бромосеребряная бумага) пропитывают 95%-ной уксусной кислотой, просушивают слегка между листами фильтровальной бумаги (фотобумага должна быть равномерно влажной без отдельных мокрых мест) и помещают на сухое чистое основание (стеклянный диск). Затем обточенный или шлифованный на шлифовальной шкурке зернистостью № 600 или 800 образец легким прессом прижимают к подготовленной бумаге. После выдержки в таком положении в течение ~30 мин образец удаляют, а бумагу проявляют, обрабатывая ее газообразным сероводородом. Коричневая окраска (PbS) появляется через несколько секунд. Фотобумагу можно проявлять также с помощью жидкого сероводорода. Концентрация уксусной кислоты может быть доведена до 50%; при концентрации ниже 50% не получают хороших отпечатков. Лучших результатов достигают при работе с концентрированной уксусной кислотой, в которую добавляют несколько капель воды.

Хотя ясный отпечаток получается уже в течение 1 мин, необходимо соблюдать выдержку, равную 30 мин.

Метод чувствителен при содержании свинца выше 0,2%. При соблюдении описанных условий эксперимента его результаты гарантированы.

Этим способом можно также выявлять распределение висмута и кадмия. Висмут вследствие красно-бурого оттенка его сульфидов Bi_2S_3 или Bi_2S_5 можно легко отличить от свинца (темный сульфид). Для хорошего результата достаточна продолжительность воздействия около 10 с.

Выявление кадмия вследствие того, что его светло-желтый сульфид (CdS) трудно различить на белом фоне отпечатка, следует проводить только при более высоком его содержании (выше 1%). При одновременном с кадмием присутствием свинца и висмута светло-желтый цвет сульфида кадмия перекрывается темными их сульфидами.

Микротравление

Р е а к т и в ы д л я в ы я в л е н и я о б щ е й с т р у к т у р ы

Все микрореактивы, приведенные для чистого алюминия и алюминия высокой чистоты, почти с одинаковым эффектом можно применять для травления твердого раствора алюминия. Отклонения при травлении наблюдаются только у тех сплавов, легирующие элементы которых вследствие своего более инертного поведения образуют осадок на поверхности шлифа и этим нарушают картину травления (см. образование аморфной меди у медьсодержащих сплавов). При продолжительности травления, необходимой для выявления микроструктуры, осадок такой тонкий, что он не ме-

шает и может остаться на поверхности шлифа. Неравномерный состав твердого раствора (микроликвация) характеризуется различной толщиной осадка.

Ниже описаны другие способы травления, которые пригодны для алюминиевых сплавов. Приведены реактивы, которые Ханеманн и Шрадер [2] рекомендуют для травления двойных и тройных алюминиевых сплавов.

Травитель 51 [0,3 мл HF; 0,5 мл HNO₃; 100 мл H₂O]. Этот смешанный раствор, указанный Шрадер, служит для выявления выделений и линий скольжения в сплавах алюминия с цинком после их закалки и старения. Продолжительность травления составляет 5—7 с.

Травитель 52 [50 мл 10%-ного K₂Cr₂O₇; 0,5 мл HF; 20 мл HNO₃; 2 мл HCl; 100 мл H₂O]. По данным Шульца и Вассерманна [46], этот раствор для травления в течение 10—30 с выявляет линии скольжения в закаленных и состаренных алюминийцинковых и алюминийцинкмагниевого сплавов.

Травитель 53 [0,2 г NaF; 0,3 мл HNO₃; 100 мл H₂O]. Этот раствор также служит для обнаружения выделений в сплавах алюминия с цинком. Продолжительность травления составляет 5—7 с. Действие аналогично растворам 51 и 52.

Травитель 54 [1,1 мл HF; 11,5 мл HNO₃; 1,7 мл HCl; 100 мл H₂O]. Такой видоизмененный реактив Келлера рекомендуют для определения состояния сплавов типа В95 (свежезакаленных, а также после закалки и искусственного старения). Образец травят погружением в течение 10—60 с, затем промывают теплой водой и сушат феном. Образующиеся продукты реакции не удаляют.

Травитель 55 [насыщенный на холоду раствор KOH]. Клемм ввел этот раствор для общего контурного травления всех алюминиевых сплавов. Очерчивание промежуточных фаз происходит в результате незначительного распада α -твердого раствора. Средняя продолжительность травления составляет около 5 с. Из промежуточных фаз алюминиды меди, никеля и кобальта приобретают коричневатый оттенок только при длительном травлении. Хотя сплавы алюминия с кремнием можно изучать в нетравленном виде, раствор 55 служит для контрастности при исследовании структуры кремния. Этот раствор обязательно должен быть насыщен на холоду, чтобы была достигнута самая низкая степень диссоциации водного раствора. Вследствие этого поверхность образца плотно покрывается очень мелкими пузырьками газа.

Ниже приведены реактивы для травления двойных и тройных алюминиевых сплавов.

С п л а в ы а л ю м и н и я — б е р и л л и я

Травление этих сплавов раствором 20 проводят за 5—10 с. Эвтектические сплавы травят реактивом 50 около 5 с при температуре 50° С. В результате такого травления бериллий легко окрашивается и лучше выявляется.

С п л а в ы а л ю м и н и й — ц е р и й

Их травят также раствором 50.

С п л а в ы а л ю м и н и я с в и с м у т о м, с к а д м и е м и с о с в и н ц о м

Эти сплавы не подвергают травлению, так как в них фазы четко различают в нетравленном состоянии.

С п л а в ы а л ю м и н и й — к а л ь ц и й

Раствор 20 оказался пригодным для этих сплавов. Растворы 23, или 40 используют для выявления границ зерен α -твердого раствора сплавов с низким содержанием кальция. В реактиве 55 выявляют микроликвацию после предварительного травления раствором едкого натра. Реактив 50 растворяет и окрашивает в темный цвет Al_4Ca на границах зерен α -твердого раствора.

С п л а в ы а л ю м и н и й — к о б а л ь т

Образующаяся в этих сплавах фаза Al_4Co легко растворяется реактивами для травления; поэтому нельзя избежать окрашивания Al_4Co в черный цвет.

С п л а в ы а л ю м и н и й — х р о м

Раствор 50 используют для выявления микроликвации в α -твердом растворе при температуре $50^\circ C$ и продолжительности травления 45 с. При этом Al_7Cr окрашивается в темно-коричневый цвет, а $Al_{11}Cr_2$ почти не окрашивается. Реактив 21 эффективен для труднотравяемых сплавов с низким содержанием хрома.

С п л а в ы а л ю м и н и й — м е д ь

Наряду со смесью кислот (реактив 31) в качестве травителя пригоден раствор 50 (в течение 5 с при температуре $50^\circ C$). При кратковременном травлении этим раствором Al_2Cu не успевает окраситься, но четко окантовывается в алюминиевом твердом растворе. Микроликвацию выявляют раствором 40; реактив 44 сильно растворяет оставшиеся поля. Травитель 50 не окрашивает сплавы с 10% меди; таким образом, микроликвация в этом случае не заметна, в то время как смешанный раствор значительно окрашивает α -твердый раствор, особенно богатые медью поля. Окраску этой фазе придает тонкий осадок аморфной меди.

С п л а в ы а л ю м и н и й — ж е л е з о

При выявлении структуры реактивом 20 соединение Al_3Fe не изменяет окраски.

С п л а в ы а л ю м и н и й — м а г н и й

При травлении раствором 21 можно выявить микроликвацию. Для выявления эвтектической структуры лучше использовать реактив 20. Реактивом, состоящим из 100 мл воды и 9 мл фосфор-

ной кислоты, можно вытравить β -фазу. Этот реактив оказался пригодным для таких сплавов с дисперсными выделениями. Кроме того, его используют для испытания сплавов на склонность к межкристаллитной коррозии. Продолжительность травления при температуре 20° С составляет 30 мин. Для защиты от местной коррозии образцы в растворе следует перемещать. Четко границы зерен выявляются только у склонных к коррозии сплавов. При поочередном травлении в плавиковой и фосфорной кислотах иногда получают четкую картину структуры. Сплавы, содержащие β -сегрегат, предварительно травят в растворе 20, а затем дополнительно обрабатывают разбавленной фосфорной кислотой.

Тури и Ландерл [24] приводят в качестве реактива для травления границ зерен в алюминиймагнелиевых сплавах растворы 26 (холодный, 1 мин), 11 (70° С, 1 мин) и 27 (холодный, 30 с).

С п л а в ы а л ю м и н и й — м а р г а н е ц

Фазу Al_6Mn растворяют реактивом 50 при температуре 50° С быстрее, чем фазу Al_4Mn , которая может приобрести темный цвет только после продолжительного травления. Для выявления микроликвации служат растворы 20 и 50. Реактив 34 применяют для травления границ зерен. Тури и Ландерл [24] упоминают, что гомогенизированные и неполностью отожженные сплавы алюминия с марганцем нельзя травить каким-либо известным реактивом для выявления границ зерен. Они рекомендуют следующие методы: по данным Жаке [27], при анодной обработке (напряжение 3 В, плотность тока 0,5 А/см²) в 100—300 г хромовой кислоты на литр 85%-ной фосфорной кислоты в течение 40 мин при 20° С на материале, подвергнутом неполному отжигу, слабо выявляются границы зерен. Их можно рассмотреть в микроскоп, но не удастся сфотографировать. Травление этих сплавов не всегда получается качественным.

В отожженном состоянии границы зерен четко выявляются реактивом 26.

С п л а в ы а л ю м и н и й — н и к е л ь

Эти сплавы травят раствором 20, причем фаза Al_3Ni остается нетравленной. Клемм окрашивает эту фазу в красно-бурый цвет раствором 55.

С п л а в ы а л ю м и н и й — с у р ь м а

Чаще всего соединение $AlSb$ начинает темнеть уже при полировании; вследствие этого алюминиевый твердый раствор можно хорошо различить без травления.

С п л а в ы а л ю м и н и й — к р е м н и й

Реактивом 33 выявляют ликвацию в сплавах с низким содержанием кремния, причем эвтектика при этом перетравливается и окрашивается в темный цвет. Так как кремниевая фаза химически очень

устойчива, сплавы алюминия с кремнием можно травить любым реактивом для выявления α -твердого раствора (Клемм рекомендует раствор 55). Вследствие этого кремниевая фаза и одновременно выступающая фаза Al_4SiFe четко окантовываются после травления в течение около 5 с.

По данным Ханеманна и Шрадер [2], кремний (в модифицированных и немодифицированных сплавах) травится реактивом 20 в течение 5—10 с.

С п л а в ы а л ю м и н и й — т и т а н

Ликвацию и границы зерен выявляют реактивом 23; при этом фаза Al_3Ti окрашивается в темный цвет. Если окраска Al_3Ti неудовлетворительная, то травление осуществляют раствором 20. Для выявления поверхности зерен (макро) образцы тщательно полируют и затем несколько раз кратковременно протравливают растворами 5 и 6.

С п л а в ы а л ю м и н и й — в а н а д и й

По данным Бонера, раствор 23 можно использовать для выявления ликвации. При необходимой для этого продолжительности травления нельзя избежать локального растворения Al_3V .

С п л а в ы а л ю м и н и й — ц и н к

Ярко выраженная ликвация определяется с помощью реактива 50, причем богатая алюминием осевая полоса кажется светлой, а богатое цинком оставшееся поле — темным. Закаленные и состаренные сплавы с дисперсными выделениями хорошо травятся реактивом 44 (продолжительность травления 5—7 с) и 42 (травление в течение 5—7 с); при этом раствор 44 выявляет образующийся при закалке слой между смежными плоскостями скольжения. Выделения, субструктура и линии скольжения выступают только при тщательно отполированной поверхности образца. Поэтому необходимо проводить чередование травления и полировки.

Для алюминиевых сплавов, содержащих цинк, можно применять травитель 51 или 4%-ный спиртовой раствор азотной кислоты.

При травлении алюминиевых сплавов с более высоким содержанием цинка и соединений, паянных мягкими припоями, реактив Фусса [22] разбавляют 20-кратным количеством воды. Продолжительность травления составляет 1—3 мин.

С п л а в ы а л ю м и н и й — к а л ь ц и й — к р е м н и й

При травлении этих сплавов необходимо избегать реактивов, содержащих соляную кислоту, так как фаза $CaSi_2$, по данным Доана [47], вследствие самовоспламенения растворяется в соляной кислоте с образованием пламени $CaSi_2 + 2HCl + H_2O = Si_2H_2O + CaCl_2 + H_2$, причем после реакции остается желтый порошок.

Фаза Al_7Cr раствором 50 протравливается с окрашиванием в темный цвет.

С п л а в ы а л ю м и н и й — м е д ь — ж е л е з о

Фаза Al_6Cu_2Fe приобретает темный цвет после травления раствором 22 при продолжительности травления 15 с. α -твердый раствор в зависимости от ориентации зерен окрашивается по-разному и становится сильно шероховатым. При травлении сплавов, содержащих медь, раствором 32 происходит окрашивание Al_3Fe . Окрашивающий эту фазу медный осадок образуется при растворении металида даже при очень незначительном содержании меди в сплаве.

При травлении раствором 32 двойных сплавов $Al-Fe$ фаза Al_3Fe становится шероховатой без окрашивания. Однако в тройных сплавах уже при малом содержании меди Al_3Fe приобретает коричневатый оттенок, а при более высоком содержании меди уже после травления в течение 2 с становится очень темным. Соединение Al_6Cu_2Fe при таком кратковременном травлении не успевает окраситься, поэтому может быть надежно отделено от Al_3Fe . Окрашивание Al_6Cu_2Fe проходит только после травления в течение 15 с.

С п л а в ы а л ю м и н и й — м е д ь — м а г н и й

Раствором 32 фаза Al_2Cu не окрашивается; $Al_5Cu_2Mg_2$ темнеет позже, α -твердый раствор выглядит слегка протравленным. Раствор 56 протравливает Al_6CuMg_4 без окрашивания. При комбинированном травлении реактивами 56 и 57 твердый раствор алюминия едва растворяется; реактив 57 протравливает только фазу $Al_5Cu_2Mg_2$, а раствор 56 — Al_2Cu . Тури и Ландерл [24] для выявления границ зерен в сплавах алюминий—медь—магний указывают следующие способы травления:

а) образцы после 5 с электролитического полирования осторожно промывают водой, не удаляя налет меди; затем на 3 мин их погружают в раствор 25, налет меди смывают концентрированной азотной кислотой и травят в течение более 12 мин в том же реактиве.

б) после электролитического полирования образцы травят реактивом 27 в течение 30 с на холоду.

в) электролитически полируют образцы, затем подвергают анодному травлению в холодной 80%-ной фосфорной кислоте при напряжении 48 В и плотности тока около 2—3 А/см². Продолжительность травления составляет 30 с.

г) реактив Келлера 31, примененный Костроном и Мюллер—Буссом [48], вызывает травление поверхности зерен, но в то же время выявляются и границы зерен. Продолжительность травле-

ния составляет от 5 до 20 мин. Затем образцы промывают теплой водой и спиртом и сушат феном. Поверхности зерен в плоскости куба окрашиваются в темный цвет, в то время как в октаэдрической плоскости остаются светлыми (различная адгезионная способность осадка меди в зависимости от ориентации кристалла).

В присутствии бедной медью фазы Al_6CuMg_4 фаза $Al_5Cu_2Mg_2$ раствором 32 не окрашивается, Al_6CuMg_4 , напротив, окрашивается интенсивно.

Реактивы 32 и 20 окрашивают Al_6CuMg_4 в темный цвет. Оба реактива оставляют светлым Al_6Mg_5 (β). Al_2Cu и $Al_5Cu_2Mg_2$ можно различить при травлении в растворе 32, так как этот реактив окрашивает в темный цвет только $Al_5Cu_2Mg_2$ при условии, что обе фазы достаточно крупные. Однако если выделения мелкие, несмотря на тщательное травление их различить нельзя.

С п л а в ы а л ю м и н и й — м е д ь — м а р г а н е ц

При травлении раствором 29 фаза $Al_{20}Cu_2Mn_3$ темнеет. Подобных результатов достигают и при травлении раствором 20. Поэтому эту фазу легко можно отличить от неокрашиваемых Al_6Mn , Al_4Mn , Al_2Cu .

С п л а в ы а л ю м и н и й — м е д ь — н и к е л ь

При травлении раствором 20 фаза Al_3Ni темнеет. У сплава с содержанием 48,2% меди и 11,8% никеля в результате травления реактивом 60 выявляются границы зерен.

С п л а в ы а л ю м и н и й — м е д ь — к р е м н и й

Тури и Ландерл [24] выявляют границы зерен этих сплавов раствором 31, продолжительность травления 30 мин.

С п л а в ы а л ю м и н и й — м е д ь — ц и н к

У сплавов, лежащих в трехфазной области $\alpha + T' + \eta$ (T' : $Al_{17}Cu_{17}Zn_6$), η -фаза при травлении реактивом Шрамма [5], (гл. XVI), темнеет; T' остается светлой. Этот реактив также рекомендуют Ханеманн и Шрадер [2] для травления сплавов алюминий—медь—цинк с содержанием 5% меди и 12% цинка.

С п л а в ы а л ю м и н и й — ж е л е з о — м а р г а н е ц

Комбинированное травление реактивами 32 и 57 приводит к потемнению фазы Al_3Fe . Чтобы отличить в эвтектике полосы Al_3Fe от Al_6Mn , после предварительного кратковременного травления раствором 32 дополнительно травят горячей серной кислотой при температуре 50° С в течение 10 с (реактив 57). При этом фаза Al_3Fe растворяется и кажется темной, а Al_6Mn остается неизменной.

С п л а в ы а л ю м и н и й — ж е л е з о — н и к е л ь

Раствор 20 окрашивает AlFeNi в темный цвет; фазы Al_3Fe и Al_3Ni выглядят более светлыми. При травлении Т-фаза и Al_3Ni ведут себя аналогично. В присутствии Al_3Ni Т-фаза темнеет быстрее. При травлении раствором 32 Al_3Fe темнеет сильнее, чем Т-фаза.

С п л а в ы а л ю м и н и й — ж е л е з о — к р е м н и й

Раствором 50 Al_3Fe окрашивается несколько темнее, чем фазы $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ и $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$. После травления в растворе 53 в течение 2 мин появляются границы зерен. $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ и $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ можно различить травлением реактивом 20. При кратковременном травлении фазы не окрашиваются и только после более длительного травления $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ становится коричневатой, в то время как Al_3Fe и $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ остаются неокрашенными. Раствор для травления 32 годится для разделения фаз Al_3Fe и $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ или $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ и $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$.

С п л а в ы а л ю м и н и й — ж е л е з о — ц и н к

Реактив 53 рекомендуют для выявления ликвации, причем богатые цинком зоны темнеют.

С п л а в ы а л ю м и н и й — м а г н и й — с у р ь м а

Оба металла AlSb и Mg_3Sb_2 темнеют уже при полировании.

С п л а в ы а л ю м и н и й — м а г н и й — к р е м н и й

Силицид магния протравливается уже при полировании и приобретает оттенки от голубого до синего. В сплавах, состоящих только из твердого раствора и фазы Mg_2Si , последнюю удастся сохранить гладкой и нетравленной (светло-серого цвета), если горячая полировочная вода и окись магния не содержат тартрата аммония. Если наряду с Mg_2Si еще выделяется кремний, этот способ применять нельзя, так как кремний растворяется. Тогда нужно полировать с добавкой тартрата аммония или с окисью алюминия и ядровым мылом при комнатной температуре до появления голубой фазы Mg_2Si . На некоторых предприятиях применяли 10%-ный раствор ферроцианида калия (желтая кровяная соль) в качестве реактива для идентификации Mg_2Si . В то время как все прочие фазы оставались нетравленными, Mg_2Si уже после нескольких минут травления при комнатной температуре интенсивно чернела. Раствор 32 растворяет Mg_2Si и выявляет β -фазу (Al_8Mg_5). Для травления границ зерен Тури и Ландерл [24] применяют при температуре 70°C и продолжительности травления 1 мин 1%-ный раствор едкого натра, который на листовых образцах, подвергнутых неполному отжигу, слабо выявляет границы зерен. Для термообработанных образцов этот реактив не пригоден. Раствором 28 (температура 50°C продолжительность 5—10 мин)

Границы зерен протраиваются слабо, но у термообработанных сплавов они хорошо видимы. Внутри зерен обнаруживается точечная коррозия.

С п л а в ы а л ю м и н и й — м а г н и й — ц и н к

Фаза $Al_2Mg_3Zn_3$ растворами 20 и 38 окрашивается в темный цвет, а от реактива 51 становится светлой. Последний раствор, как показывают Ганеман и Шрадер [2] на литейном сплаве с содержанием 3,45% магния и 4,4% цинка, является отличным реактивом для травления границ зерен. В то же время Тури и Ландерл [24] выявляют границы зерен в деформируемом сплаве состава 3,87% магния, 4,8% цинка, 0,44% меди (термообработанный) раствором 32 при комнатной температуре и продолжительности травления 20 мин, травление этим раствором слабее, чем реактивом 51.

С п л а в ы а л ю м и н и й — м а р г а н е ц — к р е м н и й

После интенсивного травления раствором 51 (в течение 3 мин) выявляют границы зерен в деформируемых сплавах, причем можно хорошо различить очень тонкие сегрегаты металлов, невидимые в нетравленном состоянии. Фаза $Al_{10}Mn_2Si$ является устойчивой при травлении, она только слегка окрашивается реактивом 40.

С п л а в ы а л ю м и н и й — н и к е л ь — к р е м н и й

Для фотографирования структуры с фазами, имеющими собственную окраску, применяют кратковременное травление раствором 50. При этом четко выступают контуры фаз без изменения их окраски.

Об образовании оксидных (эпитактических) слоев как о средстве для металлографического исследования алюминиевых сплавов сообщают Ленци и Руссо [70]. Они изучили ряд электролитических и химических реактивов, в результате применения которых на поверхности алюминия образуется оксидный слой, подвергаемый также металлографическому исследованию. Показаны наиболее благоприятные условия применения этого метода. Области применения отдельных средств разграничены. Эти реактивы применимы для травления первичного алюминия, алюминия высокой чистоты, а также для термообрабатываемых сплавов. Кроме того, описывается новый реактив, который составлен на основе $[Na_2CO_3 + (NH_4)_2S]^-$. Применение этого реактива позволяет получить хорошие результаты при поверхностном травлении литейных алюминиевых сплавов, а также деформируемых алюминиевых сплавов с добавками меди и меди с цинком.

Герстлауер и Франкини [80] для травления сплава G-AlSiCuNi применяют реактив, состоящий из 5 г молибдата аммония, 10 г тиосульфата натрия, 20 мл гидроксида аммония и 200 мл воды.

Продолжительность травления при комнатной температуре составляет 5 мин. Структура выявляется с окрашиванием.

Ш т р и х о в о е т р а в л е н и е

с о р и е н т и р о в а н н ы м о с а ж д е н и е м

Для сплавов, содержащих медь, Кострон [49] неоднократно применял этот металлографический способ работы с реактивом Ке-перника 50. Для сплавов с содержанием меди более 1% продолжительность травления при температуре 50° С составляет 1 мин. Одной из причин разрушения при высушивании пленки, содержащей осадок меди, является ориентация кристаллов. Грань куба (100) темная и не имеет штрихов; плоскость октаэдра (111) имеет сетчатую штриховку без преимущественной ориентации. На плоскости додекаэдра (110) появляются параллельные штрихи. Расстояние между штрихами определяет положение вышеуказанных кристаллографических плоскостей. С их помощью можно установить принадлежность ячейки дендрита твердого раствора в литейном сплаве, текстуру и влияние рекристаллизации. Способность к образованию штриховых фигур зависит от толщины осадка. При существующей ликвации вследствие различной толщины пленки центр твердого раствора может не иметь штриховых фигур, а по периферии твердого раствора приобретать их.

Кострон и Шипперс [50] с помощью штрихового травления показывают на названных сплавах связь между ориентацией вырождающейся или аномально затвердевшей эвтектики и окружающего твердого раствора алюминия.

С п о с о б ы т р а в л е н и я д л я в ы я в л е н и я и н т е р м е т а л л и д н ы х ф а з в а л ю м и н и е в ы х с п л а в а х (с п е ц и ф и ч е с к о е в ы я в л е н и е и и д е н т и ф и к а ц и я)

В большинстве алюминиевых сплавов встречаются интерметаллические соединения алюминия с различными легирующими элементами. Эти соединения, закристаллизовавшиеся в разном виде, распределены в алюминиевом твердом растворе. Они отличаются более высокой твердостью и особыми химическими свойствами. Более сложная кристаллическая решетка этих фаз по сравнению с алюминиевым твердым раствором улучшает свойства некоторых сплавов после определенных видов термообработки вследствие их дисперсного распределения. Многие фазы по их собственной окраске уже можно идентифицировать и в нетравленном состоянии. Так, Si имеет средне-серую окраску, Mg_2Si — серо-голубую или темную, Al_2Cu — белую со слабым розовым оттенком, Al_3Fe — серую (несколько светлее, чем Si), Al_3Mg_2 — светлую, беловатую, Al_6Mn — светло-серую, Al_3Ni — белую, $\beta-Al_2O_3$ — белую до желтоватой, в большинстве случаев с несколько шероховатой поверхностью.

Многочисленные исследования направлены на выявление этих соединений. Применяют различные способы травления, которые, однако, в основном не являются идентификационным травлением, так как воздействуют и на алюминиевый твердый раствор. Сведе-

ния, приведенные в работах Андерсона [51], Дикса [52], Келлера, Финка и Смита [53], Гейлера [54] и Вилелла [28] и др., не соответствуют современным научным представлениям и не могут быть применены вследствие неточного определения отдельных фаз.

Онич [55] для выявления фаз рекомендует травление в сочетании с определением микротвердости, особенно при разделении различных соединений железа. Но этот метод можно успешно использовать только тогда, когда структура не слишком мелкая. Из вышесказанного можно сделать вывод, что для изучения промежуточных фаз деформируемые сплавы полезно переплавлять, так как в литой структуре с характерным расположением отдельных металлидов их легче выявлять.

При травлении с целью выявления интерметаллических фаз общепризнанным является перечень Келлера и Вилькокса [30], указывающий направление проведения дальнейших работ. Он много раз был переработан, испытан и дополнен Шрадер [37], Ханеманном и Шрадер [2]. В работе [2] в качестве способов травления для различения металлидов в алюминиевых сплавах приведены реактивы 56, 57, 62, 64, 20, 32, 50; кроме того, описан внешний вид интерметаллических соединений в полированном, нетравленном состоянии и их поведение в поляризованном свете. Авторы перечисленных выше работ приводят особые виды освещения, например монохроматический свет с использованием фильтров для работы при белом свете, который дает возможность достичь самого сильного цветового различия фаз в нетравленном состоянии. Работа с монохроматическим светом требует, однако, большого практического опыта.

Травитель 56 [33,3 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Водный раствор азотной кислоты рекомендуют специально для разделения компонентов структуры. При температуре 70°C и продолжительности травления 40 с Al_2Cu протравливается и в результате этого темнеет. Образец перед травлением можно нагревать. По истечении 40 с травление прерывают и образец погружают в холодную воду. Поэтому в работах американских, а также английских авторов это травление называют «азотнокислой закалкой». Чтобы достичь сопоставимых результатов, нужно точно соблюдать все условия травления.

По данным Хансона и Архбутта [56], Al_2Cu после травления в течение 2—3 с в 20%-ном растворе HNO_3 желтеет, при этом Al_3Fe и остальные фазы не протравливаются. Если увеличить продолжительность травления до 30 с, то фаза Al_2Cu становится черной, в то время как Al_3Fe сохраняет собственную окраску, а другие соединения железа слегка окрашиваются в серый цвет. Продолжительность травления 30 с позволяет лучше различать фазу Al_3Fe и Al-Fe-Si -соединения, а при дальнейшем травлении выявляются самые дисперсные Al_2Cu -выделения в гомогенных и подвергнутых старению Al-Cu и в Al-Cu-Mg -сплавах.

Наряду с водными растворами азотной кислоты, концентрация которой может колебаться от 1 до 25%, для травления Al—Mg-сплавов также применяют 1—10%-ные спиртовые растворы. В 1%-ном растворе алюминид магния Al_3Mg_2 приобретает коричневую окраску.

Травитель 57 [25 мл H_2SO_4 ; 100 мл H_2O]. Выявление фазы Al_3Fe в водном горячем растворе серной кислоты (лучше всего в 10%-ном) предложил Майер [57]. Раствор 57 применяют при температуре 60—70°С, причем Al_3Fe чернеет, а алюминиевый твердый раствор при этом существенно не растворяется. Продолжительность травления составляет 20—30 с. Элементарный кремний и Al_2Cu , а также Al_3Ni не растворяются. По данным Дикса [52], после травления в течение 30 с в нагретом до температуры 70°С 20%-ном растворе серной кислоты можно отличить фазу Al_3Ni и Fe—Mn-соединения от Mn—Si и Cu—Fe—Mn-соединений. Первые не растворяются, последние же, напротив, протравливаются и окрашиваются. Аналогичным способом можно отделить фазы Al_6Mn , Al_2Cu , Cu_2Fe и Al_6Cu_3Ni , а также Al_3Fe от трех Al—Fe—Si-соединений.

Травитель 58a [0,5 г $CuSO_4$; 100 мл H_2O]. *Травитель 58b* [5,5 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Эти способы травления, рекомендованные Каваками [58], служат для деления богатых алюминием и магнием фаз в алюминиймагниевого сплавах. Растворы 58a и 58b перед травлением смешивают в равных частях. Алюминиевый твердый раствор остается неокрашенным; Al—Mg-интерметаллид окрашивается тем интенсивнее, чем выше содержание магния.

Травитель 59a [10 г $K_4[Fe(CN)_6]$; 100 мл H_2O]. *Травитель 59b* [5 мл H_2O_2 + 5 мл травителя 59a; 0,5 мл HF; 0,5 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Эти реактивы приняты Пансери [59] для выявления Al_3Fe и $Al_{12}Fe_3Si$ или $Al_6Fe_2Si_2$ особенно в силумине. Эти интерметаллические соединения и их окружение окрашиваются в голубой цвет. Для травления используют только раствор 59b.

Травитель 60 [106 мл ледяной уксусной кислоты; 383 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот реактив, рекомендованный для никелевых сплавов, по данным Шрадер, служит для травления границ зерен Т-фазы (Al_6Cu_3Si) и ее отделения от δ-фазы (Al_3Ni_2 — Al_3CuNi). Раствор 10-кратно разбавляют. Продолжительность травления при комнатной температуре составляет около 30 мин. δ-фаза протравливается сильнее, чем Т-фаза, а Al_2Cu темнеет.

Травитель 61 [5,5 г KOH + 24 г $Fe(NO_3)_3$; 100 мл H_2O]. Кёстер и Моелер [60] применили этот раствор для разделения алюминиевого твердого раствора, Al_2Cu и $Al_{17}Cu_{17}Zn_8$ в Al—Cu—Zn-сплавах. Раствор можно разбавлять водой. Дополнительное травление проводят в 0,5%-ном спиртовом растворе азотной кислоты.

При этом фаза α_1 не окрашивается; α_{II} становится серой; Al_2Cu темнеет; ϵ (CuZn) светлеет; $Al_{17}Cu_{17}Zn_8$ окрашивается в голубой цвет.

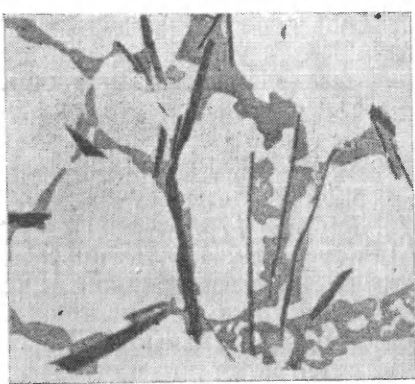


Рис. 95. Алюминиймедный сплав (Al_2Cu и AlCuFe — «Т»-фаза) после травления реактивом 2 (таблица 84) с нагревом до 60°C , 30 с, и реактивом 63, 5 мин, $\times 300$

Травитель 62 [10 мл H_3PO_4 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор фосфорной кислоты Фрагмен [61] приводит для идентификации фаз. Продолжительность травления при комнатной температуре составляет 2 мин.

Травитель 63 [5,5 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 100 мл спирта]. Реактив, введенный Шуланом [62], позволяет выявлять Al_2Cu через 3—5 мин после начала травления при комнатной температуре. Соединение Al_2Cu окрашивается в цвета от светло-до темно-коричневого, в то время как другие соединения, такие как Al_3Ni , $\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Ni}$ и Al_3Fe ,

остаются неокрашенными. Применяя раствор 57 в качестве предварительного и последующего травителя с раствором 63, Шулан выявляет Al_3Fe наряду с Al_2Cu (рис. 95).

Травитель 64 [10 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 100 мл H_2O]. Этот 10%-ный водный раствор, предложенный Фрагменом [61], указывает также Шрадер [37] для разделения фаз. Продолжительность травления при комнатной температуре составляет 30 с.

Травитель 65 [5—20 г CrO_3 ; 80—95 мл H_2O]. 5—20%-ный водный раствор хромовой кислоты Чохральский [14] особенно рекомендует в качестве реактива для выявления фазы Al_3Mg_2 .

Травитель 66 [11 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 100 мл H_2O]. Этот раствор, предложенный Андерсеном [63], служит в качестве реактива для отделения фазы Al_2Cu от Al_3Fe . Продолжительность травления равна 45 с. Для получения коричневой (до черной) окраски в 5%-ном растворе требуется 3 мин. Травитель этот можно использовать и для литейных сплавов, но чаще для этих сплавов применяют раствор 56.

Травитель 67 [0,01—0,1 мл HF ; 100 мл H_2O]. Для выявления дисперсных интерметаллических соединений и фотографирования их при больших увеличениях Дикс [52] наряду с раствором 20 рекомендует сильно разбавленный раствор плавиковой кислоты (от 0,01 до 0,1%). Собственная окраска интерметаллических соединений проявляется сразу после удаления поверхностной пленки, образующейся при полировке. При травлении образец можно нагревать и протирать тампоном. Вследствие этого черноватая пленка, образующаяся особенно у медьсодержащих сплавов, исчезает в момент своего возникновения. Добавляя несколько капель азотной кислоты, можно избежать образования пленки при травлении погружением.

При длительном травлении раствором 67 раньше других соединений медленнее чернеет Al_3Fe . По данным Дикса [52], в 2%-ном растворе плавиковой кислоты фазы должны принимать следующие цвета: Al_3Fe после травления в течение 5 с изменяется от пурпурно-коричневого до светло-коричневого, Al-Fe-Si -соединения становятся золотисто-коричневыми и кремний — темно-пурпурным. 5%-ный раствор плавиковой кислоты окрашивает AlNi в коричневый цвет, а Al_6Mn в черный. Воздействие 10%-ным раствором приводит к очень быстрому потемнению как Al_2Cu , так и Al_3Fe -фазы.

Травитель 68 [4,4 мл H_2SO_4 + 2,2 г CrO_3 ; 4,4 мл HF ; 100 мл H_2O]. Сар [64] рекомендует этот раствор для идентификации фаз в алюминиевом сплаве с содержанием 2% кремния и 1% магния. Продолжительность травления при комнатной температуре составляет 10 с, причем алюминиевый твердый раствор выглядит белым, кремний серо-голубым и силицид магния темно-фиолетовым. Но травление для этих сплавов проводить необязательно, так как перечисленные фазы четко различимы в нетравленном состоянии.

Гейлер [54] для различения Al_2Cu и Mg_2Si советует применять электролитическое травление с молибдатом аммония. Причем Al_2Cu окрашивается в светло-голубой цвет, а фаза Mg_2Si остается неизменной. Если Mg_2Si -фаза после полирования окрашена в голубой цвет, то разделение затрудняется и возможно только после травления в молибдате аммония, в котором Al_2Cu окрашивается в зеленый цвет.

Клемм [31] применяет реактивы Малетта 58a и 58b (гл. VI) в качестве окрашивающего травителя промежуточных фаз (рис. VIII на цветной вклейке). Реактив составлен из 20 мл заранее изготовленного раствора, который аналогичен растворам 58a и 59b (гл. VII), и из 80 мл этилового спирта. Этим спиртовым раствором хорошо отполированные шлифы травят погружением и промывают спиртом (лучше всего в большом сосуде), а затем сушат в струе воздуха.

Недостатком осадочного травления как способа является то обстоятельство, что цвет фазы непрерывно изменяется в зависимости от продолжительности травления. Например, первичная и эвтектическая кремниевая фаза у многокомпонентного сплава с высоким содержанием кремния при травлении длительностью до 6 мин меняют свой цвет в такой последовательности: при травлении в течение 1 мин она изменяется от желтой до коричневой, 2 мин от голубой до васильковой, 3 — она становится изумрудно-зеленой (см. рис. VIII на цветной вклейке), 4 — от карминной до красновато-пурпурной, 5 — фиолетовой и в случае продолжительного травления 6 мин фаза становится темно-синей (ультрамариновой).

Цветное травление фаз не окрашивает алюминиевый твердый раствор. На травитель реагируют лишь имеющиеся дисперсные

Таблица 11

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЯВЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В АЛЮМИНИИ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Этапы исследования	Al—Cu—Mn серый	Al—Cu—Mg серый	Al—Mn—Si светло-серый
Травление ватным тампоном, пропитанным 0,5%-ной HF, 15 с	Черный	Черный	Темный шероховатый
Полирование, травление 20%-ной H ₂ SO ₄ при 70° С, 30 с	Компоненты структуры разъедаются или окрашиваются		
Полирование, травление 25%-ной HNO ₃ при 70° С, 40 с			
Полирование, травление 1%-ным NaOH, 10 с	—	—	Разъедается и окрашивается
Полирование, травление 10%-ным NaOH при 70° С, 5 с	Не разъедается и не окрашивается	Разъедается и окрашивается	—
	—	—	—

Продолжение табл. 11

Этапы исследования	Al ₂ Cu светло-розовый	Mg ₂ Si перламутровый сланцево-серо-голубой	β-Al ₃ Mg ₂ светлый водянисто-голубой	Ca—Si, слегка окисленный, серый
Травление ватным тампоном, пропитанным 0,5%-ной HF, 15 с	Структура белая, блестящая, четко очерченная	Перламутровая пленка удаляется, голубая блестящая поверхность частично растворяется	Водянисто-голубой	Фаза рельефная, голубой
Полирование, травление 20%-ной H ₂ SO ₄ при 70° С, 30 с	—	—	—	—
Полирование, травление 25%-ной HNO ₃ при 70° С, 40 с	—	—	—	—
Полирование, травление 1%-ным NaOH, 10 с	—	—	—	—
Полирование, травление 10%-ным NaOH при 70° С, 5 с	—	—	—	—

* Полирование до зеркального блеска с MgO или алмазной пастой (крупность зерна света — дуговая лампа. Фильтр Вараттен-фильтр № 78 и 78а или нейтральный. Основа полирования.

Al—Cu—Fe—Mn светло-серый	β -Al—Fe—Si светло-серый	α -Al—Cu—Fe серый	Al ₃ Ni светло- серый с легким красным блеском	Al—Fe— Mn светло- серый	Si сланцево- серый
Коричнево- черный шероховатый	Черный	Черный	Синевато- корич- невый	Корич- невый	Блекло- серый, менее контрастный
Компоненты структуры не разьедаются и не окрашиваются					
Не разье- дается и не окрашивается	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	Не разье- дается и не окрашивается	Разьедается и окрашивается	—	—	—

Al ₃ Fe красновато- серый	α -Al—Fe—Si красновато- серый	Al—Mn серый гладкий	β -Al—Cu—Fe серый	Al—Cu—Ni красновато- серый
--	--	------------------------	----------------------------	----------------------------------

Компоненты стуктуры не разьедаются и не окрашиваются

Разьедаются или окра- шиваются		Не разьедаются и не окрашиваются		
Контраст между этими соединениями увеличивается		—	—	—
—	—	Цвет от голубого до коричневого	Не разьедаются и не окраши- ваются	
—	—	—	Окрашивается в светло-коричне- вый цвет, неравно- мерно разье- дается **	Не окраши- вается или не разьедается **

0,25 мм). Наблюдение с помощью объектива диаметром 4 мм и окуляра, $\times 10$; источник должна выглядеть светлой, а компоненты структуры — четко очерченными. ** Без

выделения. Последние наблюдаются в алюминиевом твердом растворе в виде коричневатого пунктира, но только после более продолжительного травления (4—6 мин). Раствор едкого натра (от 0,1 — до 20%-ного, водный или спиртовой) растворяет основу и полезен как контурный реактив. Раствор едкого натра окрашивает Al_2Cu в коричневый цвет. Al_3Ni , Al_9Co_2 и Al_3Fe -фазы становятся коричневыми быстрее, чем Al_2Cu . Поэтому Al_2Cu можно отличить или от Al_3Fe , Al_3Ni , Al_9Co_2 , или от Al_6Mn , в то время как названные последними четыре соединения нельзя отделить один от другого, так как они протравливаются раствором едкого натра одинаково. Al_3Mg_2 практически не растворяется, но при добавке перекиси водорода темнеет.

Этапы исследования структурных составляющих алюминия и его сплавов приведены в табл. 11.

Глава XXII

МАКРО- И МИКРОТРАВЛЕНИЕ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

1. МАГНИЙ

Магний не так сложно подготовить для металлографических исследований, как это часто указывается в литературе. После его обработки образуется сравнительно тонкий деформированный слой, который очень быстро можно удалить.

Вода растворяет магний с образованием его гидроокиси, поэтому при изготовлении шлифов и при травлении нужно работать по возможности без воды. Если магний полируют с окисью алюминия в растворе ядрового мыла, он выглядит очень блестящим, серебристо-белым. При этом на поверхности остается, вероятно, «защитная пленка», которая позволяет промывать шлифы водой. Тонкий защитный слой не оказывает влияния на последующее выявление структуры. Вначале образцы шлифуют со скипидарным маслом, причем целесообразно наносить его на поверхность из капельницы и распределять чистой тканью. Засохшее и превращенное в смолу скипидарное масло не допускает образования шлифовальной пыли и, следовательно, замазывания поверхности шлифа. Аналогичные результаты были получены Клеммом и Вигманном [1] при шлифовании таким способом других мягких металлов.

Особые указания по металлографическому исследованию магния и его сплавов встречаются в работах Бека [2], Булиана и Фаренхорста [3], а также Шихтеля [4].

Макротравление

Для выявления макроструктуры магния и его сплавов известно лишь несколько способов. Для макротравления можно ограничиться грубой подготовкой поверхности шлифов; она может быть обточенной на токарном станке, строганной или шлифованной напильником.

Травитель 1 [10 мл уксусной кислоты; 90 мл H_2O]. Раствор уксусной кислоты рекомендуют для выявления макроструктуры чистого магния. Продолжительность травления колеблется от 10 с до 2 мин (рис. 96).

Травитель 2 [1—2 г CuNH_4Cl_2 ; 60 мл HCl ; 40 мл уксусной кислоты; 100 мл H_2O]. Этот раствор Булиана и Фаренхорста в качестве макрореактива для магния и его сплавов приводит Шульц [19].

Микротравление

Все растворы кислот быстро растворяют магний. Вследствие его легкой окисляемости не рекомендуют слишком долго хранить образцы в полированном состоянии, а травить их сразу после полирования. После каждого травления шлифы можно промывать только спиртом. Если магний обрабатывают реактивом, действующим как окислитель, на поверхности шлифа образуется пленка, которая при высушивании произвольно рвется и может «симулировать» субструктуру. Пленку можно устранить, слегка промывая шлиф травителем или протирая его ватным тампоном во время промывания в спирте.

Выявление границ зерен

Для этой цели пригодны все сильно разбавленные спиртовые и водные растворы неорганических и органических кислот.

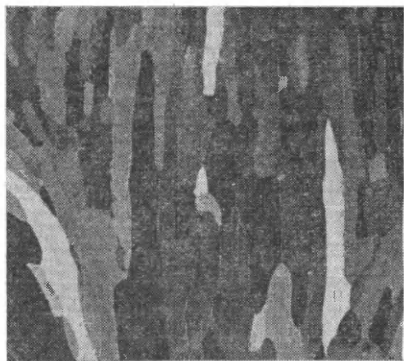


Рис. 96. Чистый магний после травления 10%-ным водным раствором уксусной кислоты, 2 мин, $\times 3$



Рис. 97. Чистый магний после травления реактивом 2, 2 мин, $\times 200$

Травитель 3 [2,1 г щавелевой кислоты; 100 мл H_2O]. Этот раствор для травления, приведенный в различных работах, особенно четко выявляет границы зерен. Продолжительность травления составляет 2—5 с.

Травитель 4 [0,6 мл H_2SO_4 ; 100 мл спирта]. Чтобы избежать образования при травлении пленки, Клемм рекомендует этот спиртовой раствор серной кислоты в качестве реактива для выявления границ зерен. Продолжительность травления равна 15 с.

Травитель 5 [5,2 мл уксусной кислоты; 100 мл спирта]. Этот раствор является наиболее эффективным для выявления границ зерен магния (рис. 97). Продолжительность травления может доходить до 5 мин.

Травитель 6 [2,2 г лимонной кислоты; 100 мл спирта]. Лимонная кислота относится к органическим кислотам, которые часто используют для выявления микроструктуры магния. Ее рекомендует Бастин [5] наряду с 2%-ными спиртовыми растворами азотной, соляной кислот и 4%-ным спиртовым раствором пикриновой кислоты.

Травитель 7 [0,5—2 мл HNO_3 ; 98—99,5 мл спирта]. 0,5-, 1- и 2%-ные спиртовые растворы азотной кислоты очень часто применяют как реактив для травления границ зерен. Этот сильно окисляющий раствор способствует образованию уже упомянутой пленки после травления, наличие которой узнают по отливающему перламутром блеску. Если эту пленку снимают полировкой и повторяют травление, то, как правило, выступает реальная структура. Продолжительность травления составляет несколько секунд.

Травление поверхности зерен

Так как магний легко растворяется, едва ли при травлении можно наблюдать действительные поверхности зерен. Но не исключено, что пленкообразующие реактивы для травления границ зерен на свободной от деформированного слоя поверхности шлифа выявляют поверхности зерен.

Травитель 8 [0,8 мл HNO_3 ; 1,2 мл HCl ; 100 мл спирта]. 2%-ный спиртовой раствор царской водки в литературе рекомендуют как единственный реактив для травления поверхности зерен. При тщательной подготовке шлифов можно получить хорошие результаты.

Травитель 9 [60 мл этиленгликоля; 20 мл уксусной кислоты; 1 мл HNO_3 ; 10 мл H_2O]. Этот раствор Шульц [19] приводит для выявления микроструктуры. Для литых сплавов продолжительность травления составляет 5—10 с, после диффузионного отжига 1—2 мин.

Выявление субструктуры

Как указывает Норткотт [6], для протравливания субструктуры служит 5%-ный спиртовой раствор азотной кислоты. Для полу-

чения необрабатываемых результатов требуется тщательная обработка поверхности шлифа перед травлением (она должна быть свободна от деформированного слоя, образующегося после обработки).

2. МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

В то время как чистый магний не имеет большого технического значения, его сплавы, особенно с алюминием (электрон, гидроналий) и марганцем, играют в технике важную роль. Поэтому для большинства этих сплавов разработаны специальные способы травления.

Макротравление

Кроме приведенных ниже способов макротравления для выявления магниевого твердого раствора, можно использовать также макрореактив, рекомендованный для травления чистого магния.

Травитель 10 [11 г пикриновой кислоты; 11 мл уксусной кислоты; 100 мл спирта]. Этот раствор служит для макровыявления литой структуры, а также структуры после термообработки. Полированный образец травят от 15 с до 1 мин (до возникновения красного осадка). Налет смывают горячей водой, образец высушивают в струе воздуха.

Травитель 11 [14,1 г CrO_3 ; 17,6 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор рекомендуют для выявления зернистой структуры в термообработанных литейных сплавах, для которых не подходит реактив 10. Образцы протравливают погружением, немедленно промывают горячей водой и сушат в струе воздуха. Для травления деформируемых сплавов с высоким содержанием алюминия, имеющих волокнистую структуру, реактив 11 разбавляют 150 мл воды. Образцы травят погружением в течение 10—30 с, затем немедленно осторожно промывают горячей водой, не удаляя осадок, и сушат в струе воздуха.

Травитель 12 [10 г винной кислоты; 100 мл H_2O]. Этот реактив, указанный Шоттки [7], также позволяет выявлять зерна в литейных сплавах и в деформируемых сплавах с волокнистой структурой. Продолжительность травления (погружением) составляет 10—20 с. После травления образцы промывают горячей водой, не удаляя пленку, и высушивают в струе воздуха.

Раствор 12 пригоден как для сплавов, содержащих алюминий, так и свободных от него.

Травитель 13 [0,4 мл уксусной кислоты; 0,6 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Раствор этот, приведенный Булианом и Фаренхорстом [3], а также Шоттки [7], четко выявляет направление волокон в магний-алюминиевых деформируемых сплавах уже после травления в течение 10—15 с. После травления шлифы следует немедленно и основательно промыть водой. При травлении сплавов магния с марганцем, особенно литых, травитель 13 можно использовать для выявления поверхности зерен.

Травитель 14 [17,6 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот реактив позволяет определять направление волокон в деформируемых сплавах магния с марганцем после травления в течение 10—30 с. Шоттки [7] применяет 10—20%-ный раствор азотной кислоты.

Действие этого травителя аналогично влиянию реактива 11, но без добавки хромовой кислоты. По сравнению с результатами травления реактивом 11 в данном случае картина травления матовая и бесконтрастная.

Травитель 15 [11 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 100 мл H_2O]. Этот общеизвестный реактив рекомендуют для травления деформируемых сплавов магния с марганцем (фасонные полуфабрикаты). Образующийся во время травления коричневый осадок смывают до тех пор, пока не будет достигнут требуемый контраст.

В качестве макрореактива Шуман [8] указывает также насыщенный раствор хлористого аммония, при травлении которым можно получить хорошие результаты.

Микротравление

Микрореактивы 3—9, указанные для травления чистого магния, также можно применять для травления магниевых сплавов.

Для микротравления термически обработанных сплавов рекомендуют макрореактив 12. Реактив 3, по данным Булиана и Фаренхорста [3], служит для травления прессованных сплавов магния с марганцем в течение 6—10 с.

Травитель 16 [водно-спиртовой раствор HNO_3]. Азотную кислоту применяют в самых различных концентрациях (вплоть до 25%-ной) в водном растворе и в органических растворителях. Так, для выявления микроструктуры Шрадер [9] указывает 1%-ный и 25%-ный растворы азотной кислоты. Продолжительность травления составляет несколько секунд. 0,5—2%-ные спиртовые и 2%-ный водный раствор азотной кислоты пригодны для травления литейных сплавов. Они выявляют ликвацию в течение 2 мин. Образцы при травлении протирают ватным тампоном.

Буш [10] рекомендует 0,5%-ный спиртовой раствор азотной кислоты для эффективного травления магния и его сплавов. Травление длится 5—15 с. Раствор такой низкой концентрации особенно хорошо протравливает сплавы с тонкой эвтектической или эвтектоидной структурой. Для исследования самых различных сплавов Ханн [11] использует 2%-ный спиртовой раствор азотной кислоты. Широкое применение спиртовых растворов обусловлено тем, что водные растворы неорганических кислот и нейтральных солей слишком сильно растворяют магниевый твердый раствор, а ликвацию — очень неравномерно. Булиан и Фаренхорст [3] рекомендуют 8%-ный спиртовой раствор азотной кислоты для травления литых (продолжительность травления 4—6 с), кованных, катаных, прессованных и штампованных полуфабрикатов из сплавов магния с марганцем. 5%-ный водный раствор азотной кислоты эти авторы советуют применять для

сплава MgAl8 в литом и кованом состоянии. Продолжительность травления равна 1—3 с. В качестве реактива для травления сплавов магния с церием Хаугтон и Шофильд [12] указывают 4%-ный спиртовой раствор азотной кислоты или смесь азотной и лимонной кислот в глицерине. В качестве основного реактива указывают 2%-ный спиртовой раствор азотной кислоты. Образцы травят в нем погружением в течение 5—30 с, затем промывают горячей водой и высушивают в струе воздуха.

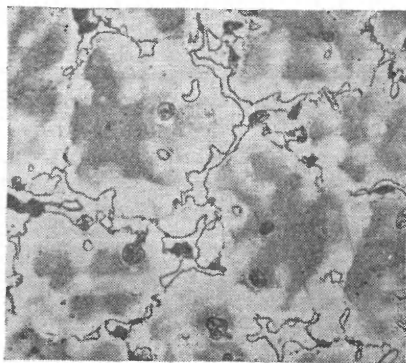


Рис. 98. Магнийалюминиевый сплав (электрон А9V) после травления реактивом 4, 5 с, $\times 200$

Травитель 17 [10 г CrO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор хромовой кислоты применяют реже. Его концентрация может изменяться в относительно широких пределах. Картина, получаемая в результате травления, богата контрастами.

Травитель 18 [5 капель H_2SO_4 ; 100 мл H_2O]. Водный раствор серной кислоты рекомендует Блюменталь [13] в качестве реактива для травления магниевых сплавов, отлитых под давлением. Для выявления мелкозернистой структуры этих сплавов пригодны также 0,5%-ный спиртовой раствор азотной кислоты или реактив 4 (рис. 98).

Травитель 19 [11 г лимонной кислоты; 100 мл H_2O]. Этот раствор лимонной кислоты рекомендуют для термически обработанных отливок и сплавов. Образцы промывают травителем в течение 5—30 с, промывают горячей водой и высушивают в струе воздуха.

Травитель 20 [3,3 мл уксусной кислоты; 100 мл H_2O]. Такой раствор используют для выявления границ зерен в сплавах с низким содержанием алюминия в течение 3—5 с. После травления образцы промывают горячей водой и высушивают в струе воздуха.

Травитель 21 [0,7 мл H_3PO_4 ; 100 мл спирта]. Этот реактив предлагают для определения ликвации твердого раствора. Поверхность шлифа погружают в реактив и выдерживают до потемнения, после этого промывают спиртом и высушивают.

Травитель 22 [5,2 мл уксусной кислоты; 100 мл H_2O]. 5%-ный водный раствор уксусной кислоты Булиан и Фаренхорст [3] рекомендуют для MgAl6-сплава в литом, прессованном, катаном и кованом состоянии. Продолжительность травления составляет 3—5 с. Для прессованных полуфабрикатов сплава MgAl8 травление длится 4—6 с.

Травитель 23 [глицерин; H_3PO_4]. 13%-ный раствор фосфорной кислоты в глицерине Булиан и Фаренхорст [3] применяли для травления сплава MgAl_6 , продолжительность которого 12 с.

Травитель 24 [2,1 мл HCl ; 100 мл H_2O]. Такой реактив пригоден для прессованных полуфабрикатов сплавов магния с алюминием. Продолжительность травления равна 20—25 с. По данным Бастина [5], скорость растворения в 2%-ном спиртовом растворе соляной кислоты возрастает от чистого магния к магниевому твердому раствору и далее к соединениям Mg_3Cu , $\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Al}_2$ и Mg_2Al_3 .

Травитель 25 [2,1 г виннокаменной кислоты, 100 мл H_2O]. 2%-ный водный раствор виннокаменной кислоты указывают для травления сплавов магния с марганцем в литом и катаном состоянии и для сплавов системы магний—алюминий—марганец—цинк. Продолжительность травления колеблется от 10 до 20 с.

При исследовании процессов рекристаллизации на магниевом сплаве с марганцем Борхерс и Вред [14] применяют 0,6%-ный—0,7%-ный раствор фосфорной кислоты в качестве реактива для выявления границ зерен. Полирование шлифа следует проводить всухую. Травление осуществляют, обильно промывая реактивом. Затем образец немедленно промывают метиловым спиртом и высушивают в струе холодного воздуха.

Для комплексно легированного магниевового сплава, особенно с алюминием, цинком, кадмием и висмутом, Мехель [15] вместо обычных, менее пригодных для этих целей вследствие образования окисных пленок, растворов для травления, рекомендует электролитический способ. Электролитом служит 10%-ный водный раствор едкого натра. Катод выполняют из меди. Режим травления следующий: напряжение 4 В, плотность тока $0,53 \text{ А/см}^2$. После полирования до блеска оксидом магния, который находится во взвешенном состоянии в 10%-ном растворе едкого натра, или с алмазной пастой, шлиф очищают в 10%-ном растворе едкого натра. Продолжительность травления определяется состоянием образца, в большинстве случаев она колеблется от 2 до 4 мин. После травления шлиф тщательно промывают сначала в 10%-ном, затем в 5%-ном растворе едкого натра и в заключение в дистиллированной воде. При такой обработке уменьшается концентрация едкого натра, задержавшегося на образце. Для высушивания шлиф промывают в спирте.

Доказано, что для достижения равномерного растворения сплава целесообразно ввести медь в количестве 0,06 мг на 1 мл электролита. Медь заранее растворяется в 10%-ном растворе едкого натра с образованием гидроксида меди $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$.

Этот способ пригоден также для травления сплавов магния с алюминием при напряжении 5 В и продолжительности травления 30 с.

Травитель 26 [1,2 мл HNO_3 ; 2 мл HCl ; 100 мл спирта]. *Травитель 27* [18 мл ледяной уксусной кислоты; 1 мл HNO_3 ; 100 мл

спирта]. Оба эти реактива применяют Ян и Хофман [16] для исследования процесса рекристаллизации в сплавах магния с марганцем и магния с церием. Результаты травления в значительной степени зависят от предварительной обработки образца.

Травитель 28 [315 мл этиленгликоля; 4,2 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор дает возможность выделять интерметаллические фазы без существенного растворения магниевых твердых растворов.

Для травления небольшое количество раствора наливают на часовое стекло и погружают образец поверхностью шлифа в жидкость, без касания им дна стекла. После того как образец полностью будет смочен раствором, его вынимают, поворачивают поверхностью шлифа вверх и сдувают пузырьки газа. Продолжительность травления в среднем составляет 10—15 с. Термообработанные образцы рекомендуют травить не более 2 мин.

Для выявления зернистой структуры и ликвации в литейных сплавах требуется около 30 с. После достижения требуемой степени травления образец погружают в горячую воду и затем высушивают, продувая поверхность шлифа сильной струей воздуха.

Соединения магния с алюминием выявляют реактивом 28; распознать их можно по образованию рельефа в твердом растворе.

В сплавах магния с оловом выявляется Mg—Sn -фаза, цвет которой в зависимости от продолжительности травления может изменяться от светло-коричневого до темно-коричневого или темносинего. В присутствии алюминия Mg—Sn -фаза с содержанием олова менее 6% четко выделяется среди других соединений вследствие характерной окраски.

Травитель 29 [318 мл этиленгликоля; 104 мл уксусной кислоты; 5,2 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот раствор применяют для травления термообработанных сплавов. Продолжительность травления составляет 5—30 с, после чего образец промывают горячей водой и сушат в струе воздуха.

Травитель 30 [1 мл 48%-ной HF ; 100 мл H_2O]. Такой реактив помогает при разделении Mg—Al и Mg—Al—Zn -фаз, причем первая темнеет. Образец травят погружением в течение 20—30 с.

Травитель 31 [1 мл HF ; 5—10 мл спирта]. По данным Фосскюллера [18], плавиковая кислота пригодна для выявления интерметаллических соединений, так как это единственная кислота, которая не растворяет чистый магний и слегка растворяет магниевый твердый раствор.

Травитель 32 [5,5 г яблочной кислоты; 2,2 мл HNO_3 ; 100 мл H_2O]. Этот реактив служит для выявления границ зерен деформируемых сплавов. Продолжительность травления составляет 10—30 с. Затем образец следует промыть в кипящей воде, дополнительно сполоснуть в ацетоне и просушить под феном.

СПОСОБЫ ТРАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СПЕЦИАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

Практическое использование специальных металлических материалов и редких металлов и их сплавов требует соответствующих металлографических исследований. Поэтому здесь приведены разработанные для них и опубликованные способы травления.

1. БЕРИЛЛИЙ И СПЛАВЫ

О металлографии бериллия сообщают Кауфман, Гордон и Лилли [1]. Они описывают способы изготовления шлифов из чистого бериллия и бериллиевых сплавов. Микроструктуру бериллия в литом, холоднодеформированном, а также в отожженном состоянии они наблюдали с помощью поляризованного света (+N), так как способы травления бериллия неизвестны. Структуру сплавов бериллия с углеродом, железом, азотом, титаном, кремнием, алюминием и цирконием авторы выявляют реактивом, состоящим из 2 г HF и 98 мл H₂O. Гауснер [28] и Калабра и др. [29] приводят обзор металлографии бериллия, в котором обсуждаются различные способы выявления структуры.

2. НИОБИЙ

Для травления этого металла рекомендуют реактив, состоящий из 1 г пикриновой кислоты, растворенного в 100 мл спирта.

По данным Квернеса [2], для травления полированных алмазной пастой и виброполировкой образцов ниобия, выплавленного электроннолучевой плавкой (минимальное содержание 99,86%), пригодна смесь концентрированных плавиковой и азотной кислот в соотношении 3 : 97 (в качестве реактива со специфическим протравлением границ зерен).

При изучении процессов рекристаллизации ниобия, выплавленного электроннолучевой плавкой, Ербен и Спернер [3] для всех микрошлифов в качестве реактива рекомендуют применять смесь плавиковой, азотной и серной кислот в соотношении объемов 2 : 2 : 5.

Для металлографической подготовки проволоки системы ниобий—кислород Гебхард и Ротенбахер [4] сначала проводят предварительное мокрое шлифование, затем в течение нескольких часов электролитическое или вибрационное полирование с 10%-ным раствором пероксида водорода. При этом последующее травление с фторсодержащими соединениями оказывается лишним. Контрасты, уже возникающие после виброполирования, несколько усиливаются в результате кратковременной дополни-

тельной электролитической обработки смесью из 15%-ной NaOH и 5%-ного $K_3Fe(CN)_6$ (реактивом Мураками, разбавленным равным количеством воды). Наблюдение проводят в светлом поле отраженного света, а также в поляризованном свете (+N).

О некоторых новых возможностях металлографического травления ниобия сообщают Еари и Джонстон [31], а об анодном окислении сплавов ниобия с оловом — Гофман и Майер [32]

3. ГЕРМАНИЙ

О действии различных реактивов на германий сообщают Рознер [5] и Цилазек [6]. Эти работы посвящены прежде всего физическим исследованиям поверхности германия после воздействия на нее различных реактивов, так как германий применяют в качестве полупроводникового материала для изготовления диодов и транзисторов. После травления, необходимого для выявления структуры, в процессе которого образец теряет массу, проводят регенерацию ценного германия из использованного реактива.

Реактивом, состоящим из едкого натра и H_2O_2 , а также раствором азотной и плавиковой кислот выявляют границы зерен, причем продолжительность травления в кипящих растворах составляет соответственно 10 мин и 3 с. Рознер [5] приводит в качестве реактива для макро- и микротравления поверхности зерен солянокислый раствор хлорного железа. Травление в кипящем растворе длится 1 мин.

Для травления монокристаллов германия Шелл [7] рекомендует приведенные ниже реактивы.

1. 10 мл 30%-ной перекиси водорода; 10 мл 48%-ной плавиковой кислоты; 40 мл воды. Продолжительность травления для плоскости (111) колеблется от 3 мин до 1 ч.

2. 1 г азотнокислого серебра; 20 мл воды; 20 мл 48%-ной плавиковой кислоты; 20 мл 68%-ной азотной кислоты. Продолжительность травления 3 мин.

3. 50 мл 68%-ной азотной кислоты; 30 мл 99,8%-ной уксусной кислоты; 30 мл 48%-ной плавиковой кислоты; 0,6 мл брома. Продолжительность травления от 30 с до 15 мин с последующим травлением перекисью водорода в течение 3 мин.

При травлении реактивом 2 контуры треугольника травления (111) ярче выражены, чем раствором 1. Плоскости, лежащие параллельно (110), при травлении последним реактивом становятся шероховатыми, плоскости (111) остаются блестящими. На плоскости (110) остаются «Крыши» (продолжительность травления 1 ч в растворе 1). На плоскости (112) образуется чешуйчатый узор из частично перекрытых треугольников, соответствующих, возможно, треугольникам (111), так как угол между (112)- и (111)-плоскостями равен $19^\circ 28'$.

Травление полупроводникового материала в зависимости от применяемых средств можно проводить двумя способами, между которыми, однако, нельзя провести четкой границы (см. Фауст [8]). При первом способе преобладает преимущественное растворение по определенным кристаллографическим плоскостям (избирательное травление). Фигуры травления, образующиеся на плоскости, дают возможность сделать заключение об ее ориентации. Но они скрывают в значительной степени ямки травления, связанные с дислокациями. Фактически все реактивы травят избирательно. Однако травление вторым способом можно вести так, что главным образом будет осуществляться сглаживание поверхности (не избирательное травление, а полирующее действие). При этом дислокации могут быть отчетливо выявлены.

Чедик [9] рекомендует реактив 3, так называемый раствор СР-4, для изучения процесса пайки по границам зерен и фронту кристаллизации в системе германий—индий. В этой работе также описано исследование сплавов германий—серебро, германий—золото, германий—висмут, германий—медь, германий—серебро—висмут, германий—золото—индий, германий—индий—медь, а также кремний—золото и кремний—золото—сурьма.

Пугх и Самуэльс [33] советуют применять раствор СР-4 также для травления германия. Велер и Ханеманн [41] пользуются раствором СР-4 для химического травления «дырок» в германии и кремнии.

Реактивы, состоящие из 50 мл H_2O_2 и 50 мл HF , а также из 16 г/л азотной меди или серебра, 100 мл HF , 50 мл HNO_3 и 100 мл H_2O , выявляют фигуры травления кристаллов германия. Далее структуру германия (границы зерен и фигуры травления) выявляют после обработки в течение 4 ч угольной кислотой при температуре около 850°C с быстрым охлаждением. При травлении в CO_2 большей частью происходит превращение германия из *n*- в *p*-состояние. Результат травления кипящей H_2O_2 при продолжительности травления 10 мин аналогичен результату при применении CO_2 .

4. ИНДИЙ

Капарелла и Перетти [10] описывают металлографию индия и богатых индием сплавов; указывают на трудности изготовления шлифов из индия, так как он еще мягче, чем свинец и олово. После полирования индия мыльным раствором окиси алюминия выявляют структуру реактивом, представляющим собой спиртовой раствор пикриновой кислоты (1 г пикриновой кислоты на 100 мл спирта + 5 мл HCl). Дазаратти [44] подтверждает целесообразность применения этого реактива для индия.

Для выявления ямок травления Дазаратти [44] использует реактив, состоящий из 3 мл HF , 47 мл HNO_3 , 50 мл HCl .

5. ТАНТАЛ

Для травления этого металла предлагают реактив, представляющий собой фтористый алюминий, который применяют также при травлении ниобия. Сведения о тантале также приведены в работе Зарубина и Сытина [11].

При травлении спеченных из танталового порошка образцов Бакиш [12] получают типичные фигуры травления, которые объясняет как точки выхода дислокаций. После незначительной деформации число этих точек значительно увеличивается. Но необходимым для этого условием является наличие в материале железа (около 3%), которое искажает решетку.

Применяя способ анодного окисления в 0,1 н. растворе ортофосфорной кислоты при температуре 20° С, напряжении 240 В в течение 4 мин, Браун, Киффер и Седлачек [13] выявляют структуру сплавов тантал—ванадий. Окисные слои, образующиеся на различных фазах, по-разному окрашивают их вследствие интерференции.

На рис. 99 показана структура фильеры из тантала. Травление при этом, по данным Клемма, проводили в модифицированном реактиве — растворе фтористого аммония, с четырьмя частями плавиковой кислоты и одной частью гидрата окиси аммония (при смешивании следует соблюдать осторожность и добавлять NH_4OH в плавиковую кислоту). Продолжительность травления составила 30 мин.

6. УРАН

Рассел [14] описывает макротравление урана. При травлении металл для удаления слоя окалины погружают в концентрированную азотную кислоту. После этого образец обрабатывают концентрированной соляной кислотой, пока он не покроется матовой черной пленкой. При этом выделяется водород; соляная кислота в результате образования треххлористого урана (UCl_3) окрашивается в красный цвет. Затем образец погружают в концентрированную азотную кислоту до появления контрастно выделяющихся зерен. При обработке подобным образом сплавов уран—цирконий существует опасность взрыва.

Рот [15] впервые приводит ряд микрофотографий структуры урана в холоднодеформированном и отожженном состояниях.

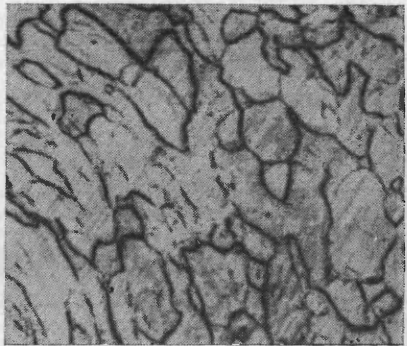


Рис. 99. Тантал после травления реактивом 22, 30 мин, $\times 500$

Шлифы полируют электролитически, рассматривают и фотографируют в поляризованном свете (+N).

Для полированных алмазной пастой (зернистость 0,12 мкм) литых и термообработанных образцов системы $UAl_2-U_3Si_2$ Петцов и Квернес [16] успешно применяют реактив Мураками. После травления UAl_2 -фазы зерна по сравнению с U_3Si_2 -фазой всегда окрашиваются темнее.

При исследовании структуры и свойств сплавов урана с ванадием и молибденом Петцов и Гитлезен [17] травят мокрошлифованные и полированные образцы термически 1—2 ч при температуре 120° С. В результате этого поверхности зерен почти всегда окрашиваются контрастно. Яркость отдельных фаз увеличивается от δ через γ' , γ к α , однако различие между γ' и γ -фазами незначительно. Результаты травления смесью, состоящей из 2 частей глицерина, 20 частей концентрированной азотной кислоты, 5 частей концентрированной плавиковой кислоты подобны термическому травлению. δ -фаза светлая, γ -фаза светло- или темно-серая и черная, γ' -фаза меняется от светло-серой до черной (при этом δ -фаза остается серой).

Для образцов хрупкого сплава квазибинарной системы UFe_2-UAl_2 Петцов, Стиб и Танк [18] также рекомендуют реактив Мураками. Зерна тройной фазы $UFeAl$ по сравнению с обеими фазами UFe_2 и UAl_2 постоянно окрашиваются темнее.

Мюллер [19] приводит несколько вариантов электролитической подготовки (полирования и травления) урана для металлографических исследований на «Элиповисте»:

- 1) электролитическое полирование без выявления структуры для наблюдения в поляризованном отраженном свете (+N);
- 2) электролитическое полирование и травление для наблюдения образцов в нормальном (отраженном свете — светлое поле) и поляризованном (+N) свете;
- 3) электролитическая подготовка образцов для следующего затем эпитаксного оксидирования с предшествующим электролитическим гравированием.

Полирование 2) осуществляют в растворе, состоящем из 10 г лимонной кислоты; 2,5 мл 70%-ной азотной кислоты; 490 л воды при плотности тока 15—30 мА/см² (согласно Вилкинсону — Мурфи [20]).

После полирования травят около 10 мин в растворе из пяти частей ортофосфорной кислоты (1,71); пяти частей этиленгликоля; восьми частей этилового спирта при плотности тока 20—30 мА/см².

Мотт и Хайнес [21] для полирования и травления применяли электролит следующего состава: одна часть ортофосфорной кислоты (1,71); одна часть глицерина и одна часть этиленгликоля при плотности тока 0,1—0,2 мА/см².

Процесс прерывают, чтобы удалить анодную пленку, образовавшуюся при полировании. Затем травят с силой тока, равной 1/40 силы тока, применяемой при полировании.

В качестве окисляющего реактива может быть применен горячий раствор азотнокислого натрия при температуре 100°C в течение 15—18 мин. На воздухе требуемая степень окисления достигается в течение 36 ч. Лучшие результаты окисления получают в сушильном шкафу при температуре 125°C за 20 мин.

7. ПЛУТОНИЙ

Обзор металлографии этого элемента приводит Сприт [50]. Грисон [51] рекомендует электролитическое полирование (с протиранием тканью) плутония. Ренкен [52] указывает электролитический способ полирования и травления для выявления структуры α -плутония. Образцы полируют в растворе, состоящем из 70 мл метилового спирта, 20 мл этиленгликоля, 10 мл HNO_3 при плотности тока 3 мА/см^2 в течение 10—30 с, а травят в том же растворе при плотности тока 30 мА/см^2 от 1,5 до 3 мин. Смит [53] приводит различные условия изготовления шлифов некоторых ядерных топлив.

8. ЦИРКОНИЙ

Металлографии циркония и его сплавов посвящена работа Робертсона [22]. Несмотря на повышенную твердость, этот металл при шлифовании, а также полировании очень склонен к «смазыванию». Поэтому каждую отдельную ступень обработки (шлифование, полирование) нужно проводить дольше, чем обычно, чтобы полностью устранить деформированный слой. Эти меры, особенно для материала, подвергнутого неполному отжигу, нужно соблюдать чрезвычайно точно, так как часто при травлении выявляется не реальная структура, а слой после обработки. Этот слой может быть толщиной до 0,5 мм и даже больше. В качестве реактивов хорошо применять смеси 20 мл плавиковой и 10 мл азотной кислот в 60 мл глицерина или воде, продолжительность травления составляет 3—5 с. Другие реактивы, такие как раствор 10 мл HCl в 30 мл спирта и 25 мл надхлорной кислоты в 450 мл спирта и 70 мл H_2O , применяют при электролитических способах травления. Робертсон [22], кроме фотографий структур чистого циркония, приводит также фотографии структур сплавов циркония с ниобием, танталом, кремнием, бором и железом.

Шульц [23] указывает следующие реактивы: для травления циркония и малолегированного циркония 45 мл азотной кислоты; 10 мл 40%-ной плавиковой кислоты и 45 мл глицерина при длительности травления 5—10 с.

Для циркония и высоколегированного циркония 45 мл азотной кислоты; 40 мл 40%-ной плавиковой кислоты; 45 мл 50%-ного пероксида водорода. Длительность травления составляет 5—10 с.

Для сплава германия с теллуром при содержании около 50% Те Шуберт и Фрик особенно отчетливо выявляют с помощью реактива Адлера [реактив 20, гл. V] типичную природную полосчатость, проявляющуюся в медленно охлажденной Ge—Te-фазе.

10. СПЛАВЫ ТАНТАЛ — КРЕМНИЙ

Подготовку образцов сплавов системы тантал—кремний для металлографического исследования Киффер, Бенезовский, Новотный и Шахнер [25] осуществляли следующим образом: предварительно шлифовали на двух алмазно-металлических кругах различной зернистости и полировали по методу Вахтеля [26] на шероховатом стекле. Вследствие этого уменьшалось количество вырывов отдельных кристалликов, что обычно наблюдают при шлифовании на наждачной бумаге. Шлифы, обработанные этим методом, практически не имеют риска. Для травления применяли реактив, состоящий из едкого натра и перекиси водорода (см. [24]). В зависимости от состава сплава и его состояния продолжительность травления составляет от нескольких минут до нескольких часов. Лучше всего травятся образцы с литой структурой. Гексагональная фаза Ta_5Si_3 (около 63% Ta) химически очень устойчива; границы ее зерен, несмотря на продолжительное травление, выявляются очень слабо.

Шульц [23] для тантала и его сплавов приводит следующие способы травления:

1. Предварительное травление в растворе из 97 мл азотной кислоты и 3 мл 40%-ной плавиковой кислоты. Последующее травление в реактиве Мураками в течение около 10 с.

2. Окончательное травление в реактиве из одной части азотной кислоты и пяти частей 40%-ной плавиковой кислоты. Продолжительность травления составляет 5—10 с.

Для различных специальных сплавов Пётцшке и Шуберт [27] применяют приведенные ниже реактивы:

1. Для сплава титан—галлий ($Ti_{64}Ga_{36}$) реактив: $HF + HNO_3 + FeCl_3$ + глицерин. При этом $Ti_5Ga_3O_2$ окрашивается в серый цвет, а Ti_2Ga и эвтектика ($Ti_2Ga + Ti_5Ga_3$) — в светло-серый.

2. Для сплава гафний—галлий реактив: $HF + HNO_3$ + глицерин или раствор Адлера (разбавленный) + HF.

3. Для сплава цирконий—галлий реактив: $CuSO_4 + HF + HNO_3$.

СПОСОБЫ ТРАВЛЕНИЯ
ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ

1. ВВЕДЕНИЕ

Дислокации являются дефектами кристаллов, они окружены зоной напряжений, которая, как правило, охватывает 3—6 межатомных расстояний. Ямки травления, образующиеся в точках выхода дислокаций, занимают области порядка 10^4 — 10^5 межатомных расстояний, так что возможно наблюдение их в световой микроскоп. Повышенная травимость этой области обусловлена однофазным расслоением, т. е. примесный атом, диффундируя в поле напряжения дислокации, увеличивает тем самым разность потенциалов. Главная трудность определения дислокаций заключается в том, что не все ямки травления соответствуют дислокациям и, наоборот, не каждая дислокация отмечается (декорируется) ямкой травления. Шмидтман и Клернер [1] приводят ряд явлений, которые наблюдают, если причиной выявления ямок травления является наличие дислокаций.

1. Появление границ зерен с малым углом разориентации (границ блоков).

2. Число ямок травления для недеформированных образцов должно быть порядка от 10^6 до 10^8 на 1 см^2 .

3. Число ямок травления не должно зависеть от продолжительности травления, а при повторении травления ямки должны становиться не только шире, но и глубже.

4. После холодной пластической деформации количество ямок травления должно увеличиваться.

5. При более высокой температуре отпуска распределение ямок травления, выступивших после холодной деформации, должно изменяться (полигонизация).

Общими условиями для металлографического выявления дислокаций являются следующие.

1. Тщательная подготовка поверхности шлифа. Лучшие результаты дает электролитическое полирование, но можно также достичь хороших результатов, применяя механические способы полирования, если для травления использовать раствор, который удаляет деформированную поверхность шлифа.

2. Использование реактивов, вызывающих медленное селективное растворение металла. Тогда на картину травления оказывает влияние незначительная разность потенциалов между областью дислокации и бездефектным кристаллом и предупреждается равномерное удаление поверхности кристалла.

3. Дислокации должны быть декорированы примесными атомами. В данном случае образцы можно предварительно подвергать отпуску.

4. Применение специальных видов освещения при микроскопическом наблюдении, например, метода «косого освещения» или контрастного разделения фаз.

Как правило, лучших результатов выявления дислокаций достигают при использовании для травления свежесоставленных реактивов, чем старых.

2. ЧИСТОЕ ЖЕЛЕЗО И СТАЛИ

Травитель 1 [0,5—1 г пикриновой кислоты; 100 мл H_2O].

По данным Шмидтманна и Кернера [1], этот реактив пригоден для травления технически чистого железа. Необходима предварительная обработка образцов, которая состоит в отжиге при высоких температурах с последующим медленным охлаждением ($1000^\circ C$, охлаждение с печью) (рис. 100). Действие реактива может быть улучшено применением в качестве растворителя вместо этилового спирта простого (диэтилового) эфира и добавкой в раствор эфирного масла. Реактив непригоден для образцов с высокой плотностью дислокаций, так как уже при кратковременном травлении выступают очень глубокие ямки травления. Самуэль и Кваррелл [2] рекомендуют насыщенную пикриновую кислоту. В качестве предварительной обработки должен быть предусмотрен отпуск при температуре $960^\circ C$.

Травитель 2 [9 г $CuCl_2$; 44 мл HCl ; 100 мл этилового спирта]. Способ травления, разработанный Фри [3] для выявления линий деформации в стали, содержащей азот, состоит в том, что после теплового воздействия на деформированные образцы атомы азота мигрируют к дислокациям и декорируют их. Продолжительность травления реактивом Фри составляет 10 с. Правда, скорость растворения реактивом Фри очень большая и часто медное покрытие на поверхности шлифа бывает настолько плотным, что наблюдение затруднено. В этом отношении предпочтительнее использовать реактив для выявления дислокаций, предложенный Уорком и Казе [4]. По данным Шмидтманна и Кернера [1], после предварительного травления реактивом 1 удастся выявить этим раствором дислокации почти во всех ферритных и аустенитных сталях, в то время как применяемый отдельно он эффективен лишь для сталей, содержащих азот.

Травитель 3 [2 мл насыщенного раствора пикриновой кис-

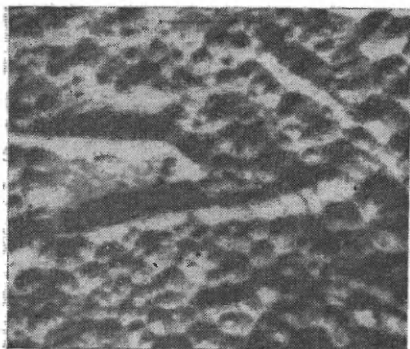


Рис. 100. Технически чистое железо после охлаждения с печью с температуры $1000^\circ C$ после травления реактивом 1 границ зерен с малым углом разориентации как дислокации, при косом светлополюсном освещении (согласно [1]), $\times 1500$

лоты; 2 мл HNO_3 ; 98 мл этилового спирта]. Этот раствор для травления, применяемый Ван Вейком и Ван Дейком [5] для электронномикроскопического исследования, в некоторых случаях пригоден также для выявления дислокаций с наблюдением их в световом микроскопе.

Травитель 4а [1 мл HNO_3 ; 99 мл этилового спирта]. *Травитель 4б* [0,5 г пикриновой кислоты; 100 мл метилового спирта]. Боссвелл [6] приводит комбинированное травление. Образцы нужно нагреть до $760\text{--}880^\circ\text{C}$ и медленно охладить. После этого их травят сначала в спиртовом растворе азотной кислоты в течение 1 мин, затем промывают в метиловом спирте и дополнительно травят 5 мин в пикриновой кислоте. Следует применять только свежесоставленные растворы.

Раствор для травления, который указывает Коломб [7], состоит из 4%-ного спиртового раствора метанитробензолсульфонной кислоты. Травление очень длительное. По мнению Ловелла, Фогеля и Верника [8], результаты травления недостоверны.

Травитель 5 [5 г CuCl_2 ; 40 мл HCl ; 25 мл этилового спирта]. Ман и др. [33] используют этот реактив для выявления дислокаций, образующихся в областях пластической деформации в непосредственной близости от хрупкого излома.

3. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Травитель 6 [60 мл H_3PO_4 ; 40 мл H_2O]. Этот раствор Иоунг и Канбрера [9] рекомендуют для травления меди. Ямки травления образуются преимущественно в плоскости (112). Перед травлением требуется многочасовой нагрев до температуры 500°C .

Травитель 7 [800 мл концентрированного раствора FeCl_3 ; 20 мл уксусной кислоты; 80 мл HNO_3]. Этот реактив Ловелл и Верник [10] приводят для чистой меди. Ямки травления обозначают плоскость (111). После травления образец промывают в гидрате окиси аммония. Предварительная обработка образцов не приведена.

Травитель 8 [1 мл брома; 0,2%-ный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$]. Этот раствор приводится Жаке [11] для электролитического травления (плотность тока 30 мА/см^2 , продолжительность 60 с) латуни (65% меди, 35% цинка). Образец после травления следует промыть в соляной кислоте, чтобы удалить возникающую при травлении пленку.

Травитель 9а [3 мл HF ; 47 мл HNO_3 ; 50 мл HCl]. *Травитель 9б* [2 мл HF ; 3 мл HNO_3 ; 9 мл HCl ; 5 мл H_2O]. Раствор 9а, рекомендованный Амелинком [12] для алюминия (99,99%), по мнению Лакомбе и Беарда, является сильнодействующим. Шатт и Гарц [36] также применяют этот реактив и раствор для травления Баретта и Лавенсона (реактив 9б) для алюминия (99,99%).

Травитель 10 [10—20 мл HF]. Для травления алюминия с низкой степенью чистоты пригодна разбавленная плавиковая кислота.

Она была введена Гиришем, Горне и Веланом [13]. Перед травлением рекомендуют длительный нагрев образцов при температуре 350—400° С.

Травитель 11 [35%-ный раствор H_3PO_4 ; 90 мл H_2O]. Раствор фосфорной кислоты рекомендуют для выявления ямок травления у чистого никеля после электролитического полирования в 60%-ной серной кислоте. Травление осуществляют также электролитически, необходимое для травления напряжение подбирают. С этой целью напряжение повышают до тех пор, пока не начнется бурное выделение газа, затем его понижают на 10%: при этом напряжении должны быть достигнуты лучшие результаты травления. Перед травлением образцы, в данном случае в деформированном состоянии, следует нагревать до температуры 500° С. Ямки травления не должны зависеть от ориентации зерен.

Травитель 12 [100 мл этилового спирта; 100 мл H_3PO_4]. Таока и др. [15] рекомендуют раствор для электролитического травления никеля с марганцем. Ямки травления должны образовываться преимущественно на плоскости (100).

Травитель 13 [50 мл H_2SO_4 ; 20 мл HF; 20 мл HNO_3]. Этот раствор советует применять Бакич [16] для образования ямок травления на образцах тантала. Чтобы декорировать дислокации, образцы надо нагревать в течение 30 мин на воздухе при температуре 770° С, затем дегазировать 30—40 мин в вакууме при 1800° С. Ямки травления можно обнаружить преимущественно на плоскости (112).

Травитель 14 [120 мл уксусной кислоты; 10 мл HF; 30 мл HNO_3]. Ямки травления на образцах кремния образуются после 15 мин травления преимущественно на плоскостях (100), (110) и (111). Образцы полируют химически.

Травитель 15 [4 г AgNO_3 ; 80 мл HF; 40 мл HNO_3 ; 80 мл H_2O]. Этот раствор Ловелл и др. [8] рекомендуют для германия и кремния. Для кремния они приводят также некоторые другие растворы азотной и плавиковой кислот с добавками азотнокислого серебра.

Дополнительно приводим несколько других публикаций, посвященных металлографическому выявлению дислокаций. Вуов, Маркив и Лакомбе [18] подробно изучали влияние реактива на выявление дислокаций в алюминии.

О способах травления для обнаружения дислокаций в железоникелевых сплавах сообщает Ганнибал [19]. Ф. Л. Эдельман и Л. И. Тучинский [20] приводят сведения о дислокациях в литейных сплавах и их выявлении.

Термическое травление позволяет обнаружить дислокации в железе [1] и в титане [21].

К гл. I

- [1] *Rinman, S.*: Vetensk. Akad. Hdl. 34 (1773), S. 318; Vetensk. Akad. Hdl. 35 (1774), S. 14
- [2] *Sefström, N. G.*: Jernkont. Ann. 1825, S. 155
- [3] *Widmannstätten, A. v.*: Angegeben in *F. Osmond*: Cristallographie du Fer, S. 25, Paris 1900
- [4] *Sorby, H. C.*: J. Iron Steel Inst. (1887), I, S. 255
- [5] *Sorby, H. C.*: Proc. Sheffield Lit. Phil. Soc. 1864; Brit. Assoc. Rep. 1864, II, S. 189
- [6] *Martens, A.*: Z. VDI 22 (1878), S. 11
- [7] *Osmond, F.*: Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. 1895. Deutsch von Heurich. Halle a. S.: Knapp 1895
- [8] *Wedding, H.*: Stahl und Eisen 9 (1889), S. 263
- [9] *Heyn, E.*: Mitt. Materialprüfungsamt 24 (1906), S. 253
- [10] *Le Chatelier, H.*: Rev. Metall. Mém. 2 (1905), S. 528—537
- [11] *Stead, I. E.*: Metallographist 3 (1900), S. 220
- [12] *Ischewsky, W.*: Stahl und Eisen 23 (1903), S. 120
- [13] *Kourbatoff, Rev. Metall.* 2 (1905), S. 169; 3 (1906), S. 648
- [14] *Koch, L., Hein, G., u. Keste, S.*: Metall 11 (1957), S. 1038—1045
- [15] *Klemm, H.*: Arch. f. Metallkd. 1 (1948), S. 12; Metall 5/6 (1947), S. 79
- [16] *Beilby, G. T.*: J. Inst. Met. Bd. 6 (1914), S. 5—43; Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 89A (1914), S. 593 bis 595; Aggregation and flow of Solids London 1921
- [17] *Roll, F.*: Gießerei 23 (1936), S. 645
- [18] *Raether, H. M.*: Mikroskopie 5 (1950), S. 101
- [19] *Kritzler, G.*: Gießerei 25 (1938), S. 216
- [20] *Reinacher, G.*: Z. Metallkunde 48 (1957), S. 162 bis 170
- [21] *Reinacher, G.*: Metall 11 (1957), S. 593—598
- [22] *Bernhardt, E. O., u. Wiester, H. J.*: Z. VDI 79 (1935), S. 7
- [23] *Klemm, H.*: Stahl und Eisen 71 (1951), S. 1264
- [24] *Schwarz, M. v.*: Z. Metallkunde 24 (1932), S. 79
- [25] *Königsberger, I.*: Metallurgie 6 (1906), S. 605
- [26] *Hanemann, H., u. Endell, K.*: Stahl und Eisen 33 (1913), S. 1644
- [27] *Whright, F. E.*: Proc. Amer. Phil. Soc. 58 (1919), S. 401; Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. 63 (1920), S. 370
- [28] *Primrose, I. S. G.*: Metallurgia, Manchr. 6 (1931), S. 9
- [29] *Daschner, H.*: Polarisationsoptische Untersuchungen in der Metallographie, München 1936. Forschungsarb. Metallkunde und Röntgenmetallographie, Folge 19
- [30] *Vargha, G. v.*: Über die Anwendung polarisierten Lichts in der Metallkunde. Diss. 1935 (45 S.)
- [31] *Foster, L. V., u. Wilson, J. E.*: A. S. T. M. 1938, Preprint 24a
- [32] *Hartmann, F.*: Arch. Eisenhüttenw. 4 (1931/32), S. 601
- [33] *Ahmad, N.*: Über die Anwendung des Polarisationsmikroskopes bei der Untersuchung von Stahl und Eisen. Forschungsarb. Metallkunde Röntgenmet. Folge 15, München und Leipzig: Verlag F. u. J. Vogelrieder 1934
- [34] *Zieler, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 5 (1931/32), S. 303
- [35] *Dayton, R. W.*: Trans. Amer. Inst. min. metallurg., Inst. Met. Div. 117 (1935), S. 119
- [36] *Hoyt, S. L., u. Scheil, M. A.*: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. Iron Steel Div. 116 (1935), S. 405
- [37] *Portevin, A., u. Castro, R.*: J. Iron Steel Inst. 132 (1935), S. 237; 134 (1936), S. 213; 135 (1937), S. 223; Stahl und Eisen 56 (1936), S. 75 u. 1391; Rev. Met. 33 (1936), S. 400, 448, 516, 574 u. 671; 34 (1937), S. 307

¹ Библиографический список дан в соответствии с немецким оригиналом книги.

- [38] Urban, S. F., u. Chipman, J.: Trans. Amer. Soc. Met. 23 (1935), S. 93; Teil II, S. 645
- [39] Schafmeister, P., u. Moll, G.: Arch. Eisenhüttenw. 10 (1936), S. 155
- [40] Portevin, A.: Metal Progr. 32 (1937), S. 63
- [41] Monypenny, J. H. G.: Metallurgist, Engrs. 163 (1937), S. 46.
- [42] Capdecombe, L.: Untersuchungen der Metalle und Legierungen mit dem Polarisationsmikroskop. Anwendung zur Prüfung korrodierter Oberflächen. Métaux 16 (1941), Nr. 124, S. 77
- [43] Winterbottom, A. B.: Metal. Ind. Lond. 76 (1950), Nr. 6. S. 103
- [44] Mott, B. W., u. Haines, H. R.: Anwendung des polarisierten Lichtes b. d. mikrosk. Gefügeuntersuchung versch. anisotroper Metalle u. intermetall. Phasen. J. Inst. Metals 80 (1952), Nr. 12, S. 629.
- [45] Klemm, H.: Technik und Chemie d. metallogr. Gefügeentwicklung. Metallkd. Ber. Bd. 21. Berlin: Verlag Technik 1951
- [46] Conn, G. K. T., u. Bradshaw, F. J.: Polarized Light in Metallography Butterworths Scientific Publications, 1952
- [47] Jupnik, H., Osterberg, H., u. Pride, G. E.: J. opt. Soc. Amer. 38 (1948), S. 338
- [48] Taylor, E. W.: J. roy. micr. Soc. 69 (1949), S. 49
- [49] Benford, J. R., u. Seidenberg, R. L.: Metal. Progr. 58 (1950), S. 725; J. opt. Soc. Amer. 40 (1950), S. 314
- [50] Cuckow, F. W.: J. Iron Steel Inst. 161 (1949), S. 1—10
- [51] Mc. Lean, D.: Metal Treatm. Drop. Forgg. 18 (1951), S. 51
- [52] Gabler, F., u. Mitsche, R.: Arch. Eisenhüttenw. 23 (1952), S. 145; Stahl und Eisen 72 (1952), S. 517
- [53] Mitsche, R.: Radex-Rundschau 1952, S. 216
- [54] Perryman, E. C. W., u. Lack, Mary: Metallurgia Manchr. 44 (1951), Nr. 262, S. 97
- [55] Arnulf, A.: Rev. Métall., Mém. 46 (1949), Nr. 7, S. 457
- [56] Lomer, W. M., u. Prott, R. L.: J. Inst. Metals 80 (1951), Nr. 7, S. 409
- [57] Vitella, J. R.: Weitere 25 Jahre Metallographie. J. Metals, Trans. 3 (1951), Nr. 8, S. 605
- [58] Gabler, F.: Mikroskopie 7 (1952), Nr. 1, 2, S. 43
- [59] Gabler, F.: Metall 7 (1953), S. 401
- [60] Zernike, F.: Z. f. techn. Physik 16 (1935), S. 454; Physika 9 (1942), S. 686 u. 974
- [61] Tensi, H.-M.: Aus der historischen Entwicklung der Metallographie, Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. III, Teil 1, Frankfurt am Main: Umschau Verlag 1968
- [62] Petzow, G., u. Exner, E.: Die Herstellung von Metallschliffen für lichtmikroskopische Untersuchungen, Handbuch der Mikroskopie in der Technik Bd. III, Teil 1, Frankfurt am Main: Umschau Verlag 1968

К р л. II

- [1] Osmond, F.: Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbons. 1895. Deutsch von Heurich. Halle (Saale): W. Knapp 1895
- [2] Le Chatelier, H.: Bull. Soc. d'Encour 95 (1896), S. 559; Rev. Métall. Mém. 2 (1095), S. 528—537
- [3] Goerens, P.: Einführung in die Metallographie, 7. u. 8. Aufl. Halle (Saale): Knapp—Verlag 1948
- [4] Kunze, E., u. Horn, E.: Arch. Eisenhüttenw. 30 (1959), S. 613—617
- [5] Tammann, G.: Z. anorg. Chem. 111 (1920), S. 78
- [6] Tammann, G.: Z. anorg. Chem. 124 (1922), S. 25
- [7] Tammann, G., u. Köster, W.: Z. anorg. Chem. 123 (1922), S. 196
- [8] Tammann, G., u. Schröder, E.: Z. anorg. Chem. 128 (1923), S. 179
- [9] Tammann, G., u. Bredemeier, H.: Z. anorg. Chem. 136 (1924), S. 337
- [10] Tammann, G., u. Siebel, G.: Z. anorg. Chem. 148 (1925), S. 297
- [11] Martens, A.: Z. VDI 22 (1878), S. 11

- [12] Behrens, H.: Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Hamburg und Leipzig 1894
- [13] Stead, E. v.: J. Iron Steel Inst. 58 (1900), II, S. 60 u. 137
- [14] Wüst, F.: Metallurgie 5 (1908), S. 73
- [15] Goerens, P., u. Döbelstein, W.: Metallurgie 5 (1908), S. 561
- [16] Malette, J.: C. R. Acad. Sci. Paris 201 (1935), S. 1385; La Metallographie en Couleurs (Dunod, Paris 1938)
- [17] Klemm, H.: Metallwirtsch. 21 (1942), S. 255
- [18] Klemm, H.: Farbenätzung des Feingefüges der Metalle mit Natriumthiosulfat. Metallkunde Ber. Bd. 45. Berlin: VEB Verlag Technik 1952
- [19] Walldow, K., u. Benedicks, C.: Metallographic Researches. New York 1926
- [20] Sorby, H. C.: J. Iron Steel Inst. (1887), I, S. 255
- [21] Sanite, E. H.: J. Iron Steel Inst. 52 (1897), II, S. 115; Metallographist 1 (1898), S. 251
- [22] Oberhoffer, P.: Metallurgie 6 (1909), S. 542
- [23] Baikow, M. A. (Баиков М. А.): Rev. Métall. 6 (1909), S. 829
- [24] Wark, N. J.: Metallurgie 8 (1911), S. 731
- [25] Kjerrman, H.: Jernkont. Ann. 113 (1929), S. 181; Stahl und Eisen 49 (1929), S. 1346
- [26] Sauerwald, F., Schultze, W., u. Jackwirth, G. Z.: Z. anorg. Chem. 140 (1924), S. 384
- [27] Elam, C. F.: Trans. Faraday Soc. 82 (1936), II, S. 1604; (Tipper) Metallwirtsch. 6 (1937) (CuO)
- [28] Esser, H., u. Cornelius, H.: Stahl und Eisen 53 (1933), S. 532
- [29] Гудцов Н. Т., Лозинский М. Г. — «Заводская лаборатория», 1950, т. 16, № 9, с. 1072—1077.
- [30] Olney, M. J.: Metal Treatm. Drop Forgg. 19 (1952), Nr. 83, S. 347
- [31] Smith, C. S.: J. Inst. Met. 38 (1927), II, S. 123; Trans. Amer. Soc. Steel Treast 12 (1927), S. 837
- [32] Benedicks, C.: Inst. Assoc. Test. Mat. 6. Kongr. New York 1912, II, S. 9.
- [33] Ford-Motor Co.: Maschinerey. Lond. 76 (1950), Nr. 1959, S. 668
- [34] Попенкова И. И., Фриммер А. И. — «Заводская лаборатория», 1955, т. 21, № 4, с. 432—438.
- [35] Newkirk, J. B., u. Martin, W. G.: Amer. Soc. Metals. 50 (1958), S. 572—588
- [36] Loskiewicz, L.: Rev. Métall. 19 (1922), S. 681; Stahl und Eisen 43 (1923), S. 1081; 44 (1924), S. 1756
- [37] Lihl, F.: Arch. f. Metallkunde 1 (1947), S. 16
- [38] Schwaab, P.: Messung der Ionenätzgeschwindigkeit bei verschiedenen Werkstoffen. Z. f. Metallkunde 55 (1964), S. 199
- [39] Nestler, G. G.: Metallographische Ätzung bei konstantem Potential. Die Technik 20 (1965), S. 404 u. S. 808
- [40] Lüdering, H.: Beitrag zum elektrolytisch-potentiostatischen Ätzen mit besonderer Berücksichtigung der coulometrischen Bestimmungen der Ätztiefe. Arch. Eisenhüttenw. 30 (1959), S. 605
- [41] Picklesimer, M. L.: Anodisieren zur reproduzierbaren farbigen Gefügeentwicklung. The microscope 15 (1967), S. 472
- [42] Beraha, E.: Ätzmittel auf Sulfidfilm-Basis. Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 242
- [43] Файзулиев Г. А. — «Заводская лаборатория», (1969), т. 29, № 7, с. 814—819.
- [44] Hilbert, F.: Das katodische Vakuumätzen als metallographisches Verfahren. Neue Hütte 7 (1962), S. 368 u. S. 416
- [45] Hilbert, F., u. Lorenz, H.: Die katodische Vakuum-Oxydation als metallographisches Verfahren. Jenaer Rundschau 1963, S. 218
- [46] Vischer, W., u. Schneider, F. A.: Ausführung potentiostatischer Untersuchungen unter gleichzeitiger mikroskopischer Beobachtung des elektrochemischen Vorgangs. Metalloberfläche 17 (1963), S. 239
- [47] Спивак Г. В. Юрасова В. Е., Кушнир Ф. Ф. — «Изв. АН СССР, серия физическая», 1963, т. 27, № 9, с. 1188—1194

- [48] *Baumann, G.*: Anwendung des Ionenbeschusses zum Ätzen von metallographischen Schliffproben. *Mém. sci. Rev. Metallurg.* 61 (1964), S. 329
- [49] Das Vakuumkatodenätzgerät der Numec (Nuclear Materials Equipment Corporation, Apollo, Pennsylvania, USA, *Praktische Metallogr.* 2 (1965), S. 75
- [50] *Hilbert, F.*: Einige Bemerkungen zum Verfahren des Ionenätzens für metallkundliche Zwecke. *Z. f. Metallkunde* 56 (1965), S. 461
- [51] *Haymann, P.*, u. a.: Ätzen von metallographischen Schliffen durch Ionenbeschuß. *Mém. sci. Rev. Metallurg.* 62 (1965), S. 515
- [52] *Naumann, F. K.*: Das elektrolytische Ätzen bei konstantgehaltenem Potential. *Praktische Metallogr.* 3. (1966), S. 273
- [53] *Bühler, H.-E.*: Ein Beitrag zur Gefügeentwicklung durch Interferenz-Aufdampfschichten. *Radex Rdsch.* 1967, S. 672
- [54] *Schwaab, P.*, u. *Schüller, H.-J.*: Die Anwendung der Ionenätzung der Metallographie. *Radex Rdsch.* 1967, S. 742
- [55] *Rexer, J.*, u. *Vogel, M.*: Erfahrungen beim Ionenätzen mit dem Vakuum-Katodengerät der Firma Numec. *Praktische Metallogr.* 5 (1968), S. 361
- [56] *Reiswig, R. D.*: Die Verwendung von Wasserstoff beim katodischen Vakuum-Ätzen. *Microstructures* 1 (1970), S. 15
- [57] *Bainbridge, J. E.*: Katodisches Vakuumätzen — eine Methode zur Oberflächenpräparation bestrahlter Werkstoffe für die optische und Elektronenmetallographie. *Praktische Metallographie.* 8 (1971), S. 159
- [58] *Ettwig, H.-H.*, u. *Pepperhoff, W.*: Gefügeentwicklung durch aufgedampfte Mehrschichtsysteme. *Z. f. Metallkunde* 60 (1969), S. 277
- [59] *Votava, E. J.*: Möglichkeiten der vielstrahlinterferenzmikroskopischen Untersuchung von Metalloberflächen, dargestellt am Beispiel des Ätzverhaltens von Rekristallisationszwillingen. *Praktische Metallogr.* 8. (1971), S. 399
- [60] *Haeßner, F.*, u. *in der Schmitten, W.*: Zum Einfluß von Temperaturzyklen und Ätzbehandlung auf die Geschwindigkeit der Korngrenzenwanderung in Aluminium-Bikristallen. *Z. f. Metallkunde* 51 (1960), S. 268
- [61] *Kuhn, K.*: Konservierung von metallographisch präparierten Oberflächen. *Praktische Metallogr.* 4 (1967), S. 303
- [62] *Jeglitsh, F.*: Metallographische Anfärbe- und Abdruckverfahren. *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Bd. III, Teil 1 Frankfurt am Main: Umschau Verlag 1968
- [63] *Pepperhoff, W.*: Gefügeentwicklung durch Interferenz-Aufdampfschichten. *Arch. Eisenhüttenw.* 32 (1961), S. 269
- [64] *Pepperhoff, W.*: Entwicklung des Gefüges von Ferrolegerungen durch Interferenz-Aufdampfschichten. *Arch. Eisenhüttenw.* 32 (1961), S. 651
- [65] *Pepperhoff, W.*, u. *Bühler, H.-E.*: Tagung, Fortschritte in der Metallographie, Leoben 1963. *Berg- und hüttenm. Monatsh.* 109 (1964), S. 73
- [66] *Schüller, H.-J.*, *Bühler, H.-E.*: Tagung, Fortschritte in der Metallographie, Leoben 1963. *Berg- und hüttenm. Monatsh.* 109 (1964), S. 105

К гл. III

- [1] *Lacombe, P.*, u. *Yannaquis, N.*: Report of a Conference on Strength of Solids. Bristol 1948, S. 92
- [2] *Tammann, G.*: *Z. anorg. Chem.* 121 (1922), S. 275
- [3] *Lücke, K.*: *Z. f. Metallkunde* 44 (1953), S. 370
- [4] *Czochralski, J.*: *Moderne Metallkunde.* Berlin: Verlag J. Springer 1924
- [5] *Tammann, G.*, u. *Müller, A.*: *Z. f. Metallkunde* 18 (1926), S. 69
- [6] *Tammann, G.*, u. *Meyer, H.*: *Z. f. Metallkunde* 18 (1926), S. 176
- [7] *Czochralski, J.*: *Z. anorg. Chemie* 144 (1925), S. 131
- [8] *Erdmann-Jesnitzer, F.*, *Beckert, M.*, u. *Schumann, H.*: *Arch. Eisenhüttenw.* 24 (1953), S. 215; *Bergakademie* 5 (1953), S. 457
- [9] *Koston, H.*: *Z. f. Metallkunde* 41 (1950), S. 370
- [10] *Claus, W.*, u. *Henzel, R.*: *Die Gießerei* 18 (1931), S. 399

- [11] *Behrens, H.*: Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Hamburg und Leipzig, 1894
- [12] *Daniel, Leydolt u. Baumhauer*: Die Resultate der Ätzmethode in der krist. Forschung 1894
- [13] *Hanemann, H., Schrader, A., u. Tangerding, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 6 (1932/33), S. 567
- [14] *Tangerding, W.*: Arc. Eisenhüttenwes. 8 (1935/36), S. 113
- [15] *Eilender, W., u. Cornelius, H.*: Arch. Eisenhüttenwes. 8 (1935/36), S. 263
- [16] *Ammermann, E., u. Kornfeldt, H.*: Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1929/30), S. 307; Arch. Eisenhüttenwes. 7. (1933/34), S. 567
- [17] *Oberhoffer, P.*: Stahl und Eisen 45 (1924), S. 223
- [18] *Käpernick, E.*: Aluminium 24 (1942), S. 272
- [19] *Kostron, H.*: Z. f. Metallkunde 39 (1948), S. 333
- [20] *Keller, F.*: Min. and Metallurgy (1935), S. 513; s. a. *Ruppel, E.*: Metallwirtsch. 16 (1937), S. 1307
- [21] *Cohen, J. D., Hurlich, A., u. Jacobsen, M.*: Trans. Amer. Soc. Metals 39 (1947), S. 109
- [22] *Klemm, H.*: Stahl und Eisen 71 (1951), S. 1264
- [23] *Fry, A.*: Kruppsche Monatsh. 2 (1921), S. 117 bis 126
- [24] *Matteoli, L., u. Ziliani, G.*: Metallographie zur Untersuchung der Betriebsbedingungen von Anlagen. Metallurgia ital. 56 (1964), S. 1
- [25] Committee E-4 on Metallography ASTM: Standardverfahren zur Makroätzung von Metallen und Legierungen. 1. Allgemeine Richtlinien. Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 192, 2. Spezifische Präparationsverfahren und empfohlene Ätzmittel. Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 268 u. S. 314
- [26] *Wolff, G. A., u. a.*: Über das Ätzen von II-VI- und III-V-Verbindungen. J. electrochem. Soc. 111 (1964), 22; nach Praktische Metallorg. 1 (1964), S. 126
- [27] *Gengnagel, H., u. Schwab, W.*: Lichtfiguren, ihre Entstehung und Anwendung zum Orientieren von Kristallen. Z. f. Metallkunde 57 (1966), S. 281
- [28] *Illgen, L., Ringpfeil, H., u. Henschik, H.*: Die quantitative Auswertung von Ätzfiguren im kubischen Kristallsystem. Praktische Metallogr. 6 (1969), S. 363, S. 420, S. 483 u. S. 539
- [29] *Kraljić, P.*: Beitrag zum elektrolytischen Ätzen von Primärgefügen. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 242
- [30] *Schatt, W.*: Neuere Untersuchungen zur Schraffurätzung und deren Orientierungsabhängigkeit an Al, Cu und Fe—Si. Wiss. Z. Techn. Hochschule Otto v. Guericke, Magdeburg 10 (1966), S. 663

К гл. IV

- [1] *Kehl, G. L., u. Metley, M.*: Die Vorgänge bei der Gefügeentwicklung durch Ätzen. J. Electrochem. Soc. 101 (1954), S. 124
- [2] *Piwowarsky, E.* Allgemeine Metallkunde. Berlin: Verlag Gebr. Borntraeger 1934
- [3] *Matwieieff, M.*: Rev. Métall. Mém. 7 (1910), S. 447
- [4] *Benedicks, C., u. Sederholm, P.*: Arkiv. Mat. Astron. Fysik 19 (1925), Nr. 1; Jernkont. Ann. 112 (1928), S. 565
- [5] *Kourbatoff*: Rev. Métall. Mém. 2 (1905), S. 169
- [6] *Berglund, T., u. Meyer, A.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Verlag J. Springer 1940
- [7] *Osmond, F.*: Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. 1895. Deutsch von Heurich. Halle: Verlag W. Knapp 1895
- [8] *Vilella, J. R.*: Iron age 117 (1926), S. 761
- [9] *Engell, H. J.*: Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958), S. 73
- [10] *Czochralski, J.*: Stahl und Eisen 35 (1915), S. 1073 u. 1129; Z. VDI 61 (1917), S. 345
- [11] *Fry, A.*: Über die Wirkung des Oberhofferschen Ätzmittels. Ber. Werkstoffausschuß VDEH Nr. 6. 1922

- [12] Schramm, J.: Z. Metallkd. 30 (1938), S. 12
- [13] Malette, J.: C. R. Acad. Sci. Paris 201 (1935), S. 1385; La Metallographie en Couleurs. Dunod, Paris 1938
- [14] Klemm, H.: Metallwirtsch. 21 (1942), S. 255
- [15] Klemm, H.: Farbenätzung des Feingefüges der Metalle mit Natriumthiosulfat. Metallkdl. Ber. Bd. 45. Berlin: Verlag Technik 1952
- [16] Moore, H., Beckinsale, S., u. Mallinson, C. F.: Engg. 109 (1920), S. 393; 111 (1921), S. 300; 113 (1922), S. 337; ferner 112 (1921), S. 262; s. a. Masing, G.: Z. Metallkde 16 (1924), S. 257
- [17] Fry, A.: Kruppsche Monatsh. 2 (1921), S. 117 bis 126
- [18] Heike, W., u. Gerlach, J.: Gießerei 20 (1933), S. 561
- [19] Hanemann, H., u. Schrader, A.: Atlas Metallographicus, Bd. I. Berlin: Verlag Gebr. Borntraeger, 1933, S. 47
- [20] Klemm, H.: Stahl und Eisen 59 (1939), S. 867
- [21] Künkele, M.: Ber. Werkstoffausschuß VDEH Nr. 75, 1925
- [22] Heyn, E.: Mitt. Materialprüfungsamt 5 (1906), S. 253
- [23] Royen, H., J. van, u. Ammermann, E.: Stahl und Eisen 47 (1927), S. 631
- [24] Niessner, M.: Arch. Eisenhüttenw. 3 (1929/30), S. 157
- [25] Feigl, F.: Z. anal. Chemie 74 (1928), S. 369
- [26] Royen, H. J. van, u. Ammermann, E.: Arch. Eisenhüttenw. 4 (1930/31), S. 435
- [27] Baumann, R.: Metallurge 3 (1906), S. 416
- [28] Oberhoffer, P., u. Knipping, A.: Stahl und Eisen 41 (1921), S. 252
- [29] Niessner, M.: Mikrochemie 8 (1930), S. 121
- [30] Meyer, O., Walz, A.: Arch. Eisenhüttenw. 7 (1933/34), S. 531
- [31] Mitsche, R.: Berg- und hüttenm. Jb. 83 (1935), S. 127
- [32] Mitsche, R.: Berg- und hüttenm. Jb. 85 (1937), S. 22
- [33] Dienbaum, H.: Berg- und hüttenm. Jb. 85 (1937), S. 25
- [34] Neuwirth, F., Mitsche, R., u. Dienbaum, H.: Arch. Eisenhüttenw. 13 (1939/40), S. 355
- [35] Hruska, J. H.: Heat. Treat. Forg. 17 (1931), S. 1034
- [36] Glazunov, A.: Chim. et Ind. 23 (1930), S. 247; Stahl und Eisen 51 (1931), S. 207
- [37] Niessner, M.: Mikrochemie 8 (1930), S. 339 u. 12 (1932), S. 1
- [38] Grubitsch, H., u. Warbichler, P.: Arch. Eisenhüttenw. 16 (1942/44), S. 77
- [39] Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Auflage. Leipzig 1935, S. 325 u. 447
- [40] Klemm, H.: Metallkdl. Ber. Bd. 5, Berlin: Verlag Technik 1951
- [41] Klemm, H.: Ztsch. Metallurgie und Gießereitechnik 4 (1954), S. 362
- [42] Volk, K. E.: Arch. Eisenhüttenw. 16 (1942/43), S. 81; Stahl und Eisen 62 (1942), S. 722
- [43] Winterhager, H.: Aluminium, Berlin 20 (1938), S. 704
- [44] Jacquet, P. A.: Neuartige zerstörungsfreie elektrolytische Polierverfahren und Abdrucktechniken auf Metalloberflächen. Metalloberfläche 14 (1960), S. 132 u. S. 161
- [45] Pusch, R., u. Schwaab, P.: Untersuchung über das Ätzbild der Korngrenzen verschiedener Stähle mit dem Interferenz-Mikroskop. Arch. Eisenhüttenw. 32 (1960), S. 563
- [46] Greene, N. D., u. a.: Die Grundlagen des metallographischen Ätzens. Corrosion Sci. 6 (1966), S. 371
- [47] Klemm, H.: Anwendungsmöglichkeiten des Natriumthiosulfat-Verfahrens (Klemmsche Ätzung) Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 163
- [48] Schatt, W., u. Worch, H.: Grundlagen der metallographischen Gefügeentwicklung in Lösungen. Neue Hütte 14 (1969), S. 685
- [49] Jeglitsch, F.: Einige Anwendungsbeispiele des elektrolytisch-potentiostatischen Ätzens von Eisen- und Aluminiumlegierungen. Leitz-Mitt. Wiss. u. Techn. 5 (1969), S. 20

- [1] *Houdremont, E.*, u. *Schrader, H.*: Arch. Eisenhüttenw. 9 (1935), S. 273
- [2] *Gill, J. P.*, u. *Johnstin*: Trans. Amer. Soc. Steel Treating 21 (1933), S. 354
- [3] *Keshian, H. G.*: Trans. Amer. Soc. Steel Treating 12 (1927), S. 689; Stahl und Eisen 48 (1924), S. 1055
- [4] *Endó, H.*: Sci. Rep. Tóhoki Univ. 17 (1928), S. 1245
- [5] *Berglund, T.*, u. *Meyer, A.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940
- [6] *Yatsevic, M. G.*: Army Ordnance (Washington, D. C.) 11 (1931), S. 297
- [7] *Harper, T. F.*: Trans. Amer. Soc. Steel Treating 7 (1925), S. 237
- [8] *Sauveur, A.*: A.S.S.T.-Handbuch
- [9] A.S.T.M.-Standards, Proceeding 33 (1923), I, S. 520
- [10] *Waring F. M.*, u. *Hofmann, K. E.*: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 19 (1919), II, S. 182; Iron age 104 (1919), S. 13; Stahl und Eisen 40 (1920), S. 124 u. 308; Iron Coal Tr. Rev. 68 (1919), S. 1687
- [11] *Küntschner, W.*, *Kilger, H.*, u. *Biegler, H.*: Technische Baustähle. Halle: Verlag W. Knapp 1953
- [12] *Enlund, B. D.*, *Kjerrman, H.*, u. *Homeyer, Fr. v.*: Jernkont. Ann. 120 (1936), S. 295
- [13] *Tatmajer u. Frémont*: Assoc. Internat. pour l'essai des Matériaux, Brüssel 1906
- [14] *Oberhoffer, P.*: Stahl und Eisen 46 (1926), S. 1191
- [15] *Czochralski, J.*: Stahl und Eisen 35 (1915), S. 1073 u. 1129; Z. VDI 61 (1917), S. 345
- [16] *Le Chatelier, H.*, u. *Bogisch, B.*: Rev. Métall. 16 (1919), S. 129
- [17] *Seith, W.*: Diffusion in Metallen (Platzwechselreaktionen). 2. Aufl. Berlin: Springer-Verlag 1955
- [18] *Heyn, E.*: Mitt. Materialprüfungsamt 24 (1906), S. 253
- [19] *Yoshioka, S.*: Tetsu to Hagane 37 (1951), Nr. 7, S. 430
- [20] *Belynski, S.*: J. Russ. metall. Soc. (1912), S. 396; Stahl und Eisen 32 (1912), S. 1467
- [21] *Whiteley, J. H.*: J. Iron Steel Inst. 101 (1920), S. 359
- [22] *Dickenson: J.* Iron Steel Inst. 99 (1919), I, S. 294; Amer. Soc. Test. Mat. Stand. (1930), I, S. 878
- [23] *Rosenhain, W.*, u. *Haughton, J. L.*: Iron Steel Inst. 89 (1914), S. 514; Stahl und Eisen 34 (1914), S. 889
- [24] *Matting, A.*: Autogene Metallbearb. 27 (1934), S. 353
- [25] *Canfield, R. H.*: Chem. metall. Engng. 30 (1924), S. 470
- [26] *Comstock, G. F.*: Iron Coal Tr. Rev. 59 (1916), S. 1195; Stahl und Eisen 37 (1917), S. 383; Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. 56 (1916), S. 533
- [27] *Fry, A.*: Über die Wirkung des Oberhofferschen Ätzmittels. Ber. Werkstoff-ausschuß VDEH Nr. 6, 1922
- [28] *Oberhoffer, P.*, *Schiffler, H. J.*, u. *Hessenbruch, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 1 (1927/28), S. 57
- [29] *Stead, I. E.*: J. Iron Steel Inst. 91 (1915), S. 140
- [30] *Le Chatelier, H.*, u. *Dupuy, E. L.*: Rev. Métall. 15 (1918), S. 127; C. R. Acad. Sci. Paris 165 (1917), S. 349; Stahl und Eisen 39 (1919), S. 67
- [31] *Oberhoffer, P.*: Stahl und Eisen 46 (1926), S. 1191
- [32] Arbeit am Metallkundeinstitut der Bergakademie Freiberg/Sa., unveröff.
- [33] *Klemm, H.*: Metallkdl. Ber. Bd. 5. Berlin: Verlag Technik 1951
- [34] *Klemm, H.*: Farbenätzung des Feingefüges der Metalle mit Natriumthiosulfat. Metallkdl. Ber. Bd. 45 Berlin: Verlag Technik 1952
- [35] *Nissner, W.*: Mikrochemie 8 (1930), S. 339 u. 12 (1932), S. 1
- [36] *Grubitsch, H.*, u. *Warbichler, P.*: Arch. Eisenhüttenw. 16 (1942/44), S. 77
- [37] *Klemm, H.*: Ztsch. Metallurgie und Gießereitechnik 4 (1954), S. 362
- [38] *Strauß B.*: Stahl und Eisen 34 (1914), S. 1814
- [39] *Fry, A.*: Kruppische Monatshefte 2 (1921), S. 117 bis 126
- [40] *Köster, W.*: Metallwirtschaft 16 (1937), S. 129
- [41] *Schottky, H.*: Praktische Metallprüfung. Braunschweig: Georg Westermann Verlag 1953

- [42] Wazau, G., Jernkont. Ann. 108 (1924), S. 343; Z. VDI 68 (1924), S. 1185
- [43] Oberhoffer, P., u. Toussaint, M.: Stahl und Eisen 44 (1924), S. 1330
- [44] Meyer, H., Eichholz, W.: Werkstoffausschuß, Ber. Nr. 20, 1920
- [45] Jevons, J. D.: J. Iron Steel Inst. 111 (1925), S. 191; Stahl und Eisen 45 (1925), S. 1540
- [46] d'Huart, G.: Rev. Métall. 26 (1929), S. 300
- [47] van Royen, H. J., u. Ammermann, E.: Stahl und Eisen 47 (1927), S. 631
- [48] Schrader, A.: Ätzheft, Berlin: Gebr. Borntraeger 1941, 3. Aufl.
- [49] van Royen, H. J., u. Ammermann, E.: Arch. Eisenhüttenw. 4 (1930/31), S. 435
- [50] Baumann, R.: Metallurgie 3 (1906), S. 416
- [51] Baars, H., Prill, A., u. Werner, M.: Stahl und Eisen 52 (1932), S. 1291
- [52] Dearden, W. H.: J. Iron Steel Inst. 131 (1935), S. 297
- [53] Durand, J.: Génie civ. 85 (1924), S. 131; Stahl und Eisen 44 (1924), S. 1388 u. 45 (1925), S. 1531
- [54] Tichy, G.: Stahl und Eisen 45 (1925), S. 1531
- [55] Primrose, J. S. G.: Edgar Allen News 5 (1926), S. 890
- [56] O'Neill, H.: Metallurgie 4 (1952), S. 215—216
- [57] Schotthy, H.: Krupp. Mh. 5 (1924), S. 93
- [58] Northcott, L.: Metallurgist (Beilage zu «The Engineer») Okt. (1934), S. 163; Febr. (1935), 7; Okt. (1936), S. 165, 184
- [59] Niedenthal, A., u. Bennek, H.: Arch. Eisenhüttenw. 7 (1933/34), S. 683
- [60] Rogers, F.: Engineering 94 (1912), S. 102; Stahl und Eisen 32 (1912), S. 1635
- [61] Portevin, A.: Rev. Métall. 16 (1919), S. 340
- [62] Niessner, M.: Mikrochemie 8 (1930), S. 121
- [63] Dienbaum, H.: Berg- und hüttenmänn. Jb. 85 (1907), S. 25
- [64] Grubitsch, H.: Arch. Eisenhüttenw. 16 (1942/43), S. 79
- [65] Neuwirth, F., Mitsche, R., u. Dienbaum, H.: Arch. Eisenhüttenw. 13 (1939/40), S. 355
- [66] Keshian, H. G.: Trans. Amer. Soc. Steel Treating 21 (1933), S. 293
- [67] Sachs, G.: Handbuch der Metallphysik oder Experimentalphysik. s. [5] S. 103
- [68] Büttler, J.: Makroätzmittel zum Sichtbarmachen der eutektischen Zellen in reinen Eisen-Kohlenstoff- und Eisen-Kohlenstoff-Silizium-Schmelzproben. Praktische Metallogr. 1 (1964), S. 73
- [69] Nachbaur, P.: Anwendung des Ätzens auf Kupfergrundlage zur Sichtbarmachung von Fehlern dicht unter der Oberfläche von Walzwerkserzeugnissen. Circ. Inform. techn. 22 (1965), S. 1817
- [70] Naumann, F. K., u. a.: Die Unterscheidung phosphorarmer und phosphorreicher Bereiche im Eisen durch Ätzen. Arch. Eisenhüttenw. 38 (1967), S. 145
- [71] Spies, H. J.: Erfahrungen bei der Entwicklung des Primärgefüges durch Schichtätzung. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 167
- [72] Kraljić, P.: Beitrag zum elektrolytischen Ätzen von Primärgefügen. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 242
- [73] Karl, A., u. Böhmert, H.: Einige praktische Hinweise zur Makroätzung und Ätzmittel zur makroskopischen Untersuchung von Stählen. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 529
- [74] Buhr, R. K., u. Weinberg, E.: Ätzen von Stahl auf Phosphorseigerung. J. Iron Steel Inst. 205 (1967), S. 1161

К гл. VI

- [1] Ischewsky, W.: Stahl und Eisen 23 (1903), S. 120
- [2] Schramm, J.: Metallogr. Prüfung. In E. Siebel: Die Prüfung der metallischen Werkstoffe. Berlin: Springer Verlag 1939, S. 553—650
- [3] Pulsifer, H. B.: Metal Progr. 26 (1934), S. 31
- [4] Campbell, W.: Chem. metall Engng. 26 (1929), S. 1163; Stahl und Eisen 42 (1922), S. 1219
- [5] Schrader, A.: Ätzheft, 3. Aufl., Berlin: Verlag Gebr. Borntraeger 1941
- [6] Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen V 11, Verlag Stahleisen m. b. H. 1953

- [7] *Lundgren, A.*: s. *Berglund, T.*, u. *Meyer, A.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940, S. 108
- [8] *Rawdon, H. S.*, u. *Berglund, T.*: U. S. Bur. Stand. Sci. Papers 1927, Nr. 571
- [9] *Vilella, J. R.*, u. *Bain, E. O.*: Metal Progr. 1936
- [10] *Meyer, A.*, u. *Berglund, T.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940, S. 106
- [11] *Beaujard, L.*, u. *Tordeux, J.*: Rev. Métallurg. Mém. 52 (1955), S. 750; C. R. Acad. Sciences 235 (1952), S. 1304
- [12] *Klemm, H.*: Metallkdl. Ber. Bd. 2, 5, 26. Berlin: Verlag Technik 1951
- [13] *Klemm, H.*, u. *Beckert, M.*: unveröffentlicht
- [14] *Fucke, H.*, u. *Möhrle, M.*: Arch. Eisenhüttenw. 18 (1944), S. 47
- [15] *Bardolle, J.*, u. *Moreau, J.*: C. R. Acad. Sciences 238 (1954), Nr. 13, S. 1416
- [16] *Kostron, H.*: Z. f. Metallkde. 39 (1948), S. 333
- [17] *Klemm, H.*: Metal 10 (1956), S. 11171
- [18] *Northcott, L.*: J. Iron Steel Inst. 126 (1952), S. 267; Stahl und Eisen 52 (1932), S. 1003
- [19] *Oberhoffer, P.*, *Schiffler, H. J.*, u. *Hessenbruch, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 1 (1927/28), S. 57
- [20] *Wever, F.*, *Fischer, A.*, u. *Engelbrecht, H.*: Stahl und Eisen 74 (1954), S. 1521
- [21] *Tritton, F. S.*, u. *Hanson, D.*: J. Iron Steel Inst. 110 (1924), II, S. 117
- [22] *Goerens, P.*: Einführung in die Metallographie, 7. u. 8. Aufl. Halle: W. Knapp Verlag 1948
- [23] *Boylston, H. M.*: Amer. Soc. Steel Treat. Handbook 1929
- [24] *Berglund, T.*, u. *Meyer, A.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren Berlin: Springer Verlag 1940, S. 112
- [25] *Osmond, F.*: Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone 1895. Deutsch von Heurich. Halle: W. Knapp Verlag 1895
- [26] *Stead, I. E.*: Metallographist 3 (1900), S. 220
- [27] *De Reyna u. Daernis*: s. u. [24], S. 113
- [28] *Le Chatelier, H.*: Séance de 21. juin 1902 des membres français de l'Association internationale des méthodes d'essais des matériaux de construction
- [29] *Martens, A.*, u. *Heyn, E.*: Materialkunde Bd. II A. Berlin: Springer Verlag 1912, S. 178
- [30] *Kourbatoff*: Rev. Métall. 2 (1905), S. 169; 3 (1906), S. 648
- [31] *Loskiewicz, L.*: Rev. Métall. 19 (1922), S. 681; Stahl und Eisen 43 (1923), S. 1081; 44 (1924), S. 1756
- [32] *Greene, O. V.*: Iron age 144 (1924), S. 615 u. 670; Stahl und Eisen 44 (1924), S. 1543; J. Iron Steel Inst. 110 (1924), II, S. 448
- [33] *Benedicks, C.*: Metallographic Researches. New York 1926
- [34] *Hilpert, S.*, u. *Colvert-Glauert, E.*: J. Iron Steel Inst. 82 (1910), II, S. 54
- [35] *Groesbeck, E. C.*: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 24 (1924), I, S. 740; 26 (1926), I, S. 569; U. S. Bur. Stand. Sci. Papers 1925, Nr. 518, 544
- [36] *Hanemann, H.*, u. *Schrader, A.*: Arch. Eisenhüttenw. 4 (1930/31), S. 475
- [37] *Murakami, T.*: Sci. Rep. Tôhoku Univ. 7 (1918), I, S. 217; J. Iron. Steel Inst. 91 (1919), II, S. 100 u. 445; Stahl und Eisen 40 (1920), S. 988
- [38] *Daevs, K.*: Stahl und Eisen 41 (1921), S. 1262
- [39] *Svechnikov*: s. [24], S. 114
- [40] *van Klooster, H. S.*, u. *Schaefer, W. J.*: Metals & Alloys 6 (1935), S. 57; Stahl und Eisen 55 (1935), S. 717
- [41] *Thompson, F. C.*, u. *Whitehead, E.*: Trans. Faraday Soc. 19 (1923), S. 152; Stahl und Eisen 44 (1924), S. 1128; Metal Ind. Lond. 22 (1923), S. 675
- [42] *Klemm, H.*: Metallkdl. Ber. Bd. 2. Berlin: Verlag Technik 1951
- [43] *Hajto, F.*: Actu techn. 1 (1950), Nr. 3, S. 183—190
- [44] *Skarek, J.*, u. *Ciha, K.*: Wissensch. Ztschr. d. TH Dresden 8 (1958/59), S. 390—400; s. a. Neue Hütte 6 (1961), S. 301
- [45] *Dleang, G.*, u. *Drahos, J.*: Hutnicke Listy 12 (1957), S. 206
- [46] *Oberhoffer, P.*, u. *Heger, A.*: Stahl und Eisen 43 (1923), S. 1322
- [47] *Day, M. J.*, u. *Austin, J. B.*: Amer. Soc. Metals, Chicago, 23—27 Okt. 1939; Stahl und Eisen 60 (1940), S. 64 u. 1168

- [48] Széki, P.: Acta techn. Acad. sci. Hung. Budapest 21 (1958), Nr. 1/2, S. 79—86
- [49] Olney, M. J.: Metal Treatm. Drop Forgg. 19 (1952). Nr. 83, S. 347
- [50] Wójcicki, Z.: Prace Inst. Minist. Hutn. 5 (1953), S. 123
- [51] Miller, O. O., u. Day, M. J.: Metal Progr. 56 (1949), S. 692
- [52] Archer, R. S.: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. 62 (1920), S. 754
- [53] Pulsifer, H. B., u. Greene, O. V.: Chem. metall. Engng. 28 (1923), S. 354
- [54] Tobin, H., u. Kenyon, R. L.: Trans. Amer. Soc. Met 26 (1938), S. 133
- [55] Béchet, H., u. Beaujard, L.: Metal. Treatm. Drop. Forgg. Nov. 1952, Bd. 19, Heft 86, S. 499—503
- [56] Scortezzi, A., u. Durand, C.: Metallurg. Hal. 42 (1955), Nr. 5, S. 305—308
- [57] Hanke, E., u. Henkel, O.: Wissenschaftl. Ber. Metallurgie u. Gießereiwesen Bd. 64. Berlin: Verlag Technik 1952
- [58] Klemm, H.: Metallkdl. Ber. Bd. 21. Berlin: Verlag Technik 1951; Photographie und Wissenschaft 4 (1955), Heft 1, S. 29; Die Fotografie, Heft 5. Halle: W. Knapp 1956, S. 136
- [59] Malette, J.: C. R. Acad. Sci. Paris 201 (1935), S. 1385; La Metallographie en Couleurs (Dunod, Paris 1938)
- [60] Klemm, H.: Farbenätzung des Feingefüges der Metalle mit Natriumthiosulfat. Metallkdl. Ber. Bd. 45. Berlin: Verlag Technik 1952; Photographie und Wissenschaft 4 (1955), Heft 1, S. 29
- [61] Beaujard, L.: Rev. Métall. Mém. 49 (1952), S. 531—538; C. R. Acad. Sciences 233 (1951), S. 653; Metall Treatm. Drop. Forgg. 19 (1952), S. 499
- [62] Fry, A.: Über die Wirkung des Oberhofferschen Ätzmittels. Ber. Werkstoff-fausschuß VDEH Nr. 6, 1922
- [63] Klemm, H.: Metallkdl. Ber. Bd. 5. Berlin: Verlag Technik 1951
- [64] Köster, W.: Arch. Eisenhüttenw. 3 (1929/30), S. 553 u. 637
- [65] Klemm, H.: Stahl und Eisen 59 (1939), S. 867
- [66] Hayward, E.R., u. Greenough, A. P.: Heißätzverfahren zur Ermittlung der Korngrenzen an der Oberfläche und im Innern von Rieneisenproben. J. Iron Steel Inst. 193 (1959), S. 32, s. a. Werkstoffe u. Korrr. (1961), S. 100
- [67] Klemm, H.: Zur Schraffur des Ferrits in unlegierten untereutektoiden Stählen. Neue Hütte 5 (1960), S. 298
- [68] Bassi, G.: Ätzgruben in verformtem α -Eisen. Z. f. Metallkunde 51 (1960), S. 357
- [69] Seemann, H. J., u. Benedict, U.: Die Substruktur von vielkristallinem Eisen und ihre Anätzbarkeit in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. Arch. Eisenhüttenw. 33 (1962), S. 177
- [70] Rose, A., u. Mathesius, H.-A.: Versuche zur Bestimmung von Karbidmengen und -verteilungen im Gefüge von Stählen. Berg- u. Hüttenm. Monatsh. 109 (1964), S. 135
- [71] Lüdering, H.: Versuche zum Ätzen von Siliziumseigerungen in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Arch. Eisenhüttenw. 35 (1964), S. 153
- [72] Zapalska-Nowak, K.: Ätzmethode für Eisenlegierungen, die im metallogr. Labor einer Gießerei angewendet werden können. Przegląd Oldewictwa 6 (1964), S. 180; nach Praktische Metallogr. 2 (1965), S. 85
- [73] Chern, N. G., u. a.: Verwendung einer neuen Ätzlösung für Stahl. Stal 5 (1964), S. 451 nach Praktische Metallogr. 2 (1965), S. 85
- [74] Klemm, H.: Zum Nachweis der infolge Überhitzung oder Verbrennung geschädigten Korngrenze. Praktische Metallogr. 2 (1965), S. 64
- [75] Alesandrini, G., u. Locati Pelosini, D.: Tiefätzung von Armco-Eisen. Energ. Nucl. 12 (1965), S. 663 nach Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 50
- [76] Bereha, E.: Metallogr. Reagens zur Kenntlichmachung von Zementit in Eisen und Stahl. J. Iron Steel Inst. 203 (1965), S. 454
- [77] Langenscheid, G., u. Naumann, F. K.: Die Unterscheidung von Eisenkarbid und Eisennitriden durch Ätzen. Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965), S. 550
- [78] Spies, H.: Untersuchungen über das Zeilengefüge von Wälzlagerstahl. Neue Hütte 10 (1965), S. 619
- [79] Döttinger, K.-H.: Farbätzung von Deformationszwillingen im Ferrit. Praktische Metallogr. 3 (1966), S. 115

- [80] *Bereha, E.*: Zwei neue metallogr. Ätzmittel. Metal Progr. 90 (1966), S. 135
- [81] *Truffier, J. L.*, u. *Cizeron, G.*: Neue elektrolytische Ätzmethode für die Gefüge- und Subgefügeuntersuchung von Eisen. Metaux-Corrosion-Ind. 490 (1966), S. 235 nach Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 318
- [82] *Lüdering, H.*: Über das elektrochemische Anätzen verschiedener Gefügebestandteile und von Mischkristallen unterschiedlicher Zusammensetzung. Werkstoffe u. Korros. 17 (1966), S. 665
- [83] *Spies, H.-J.*: Erfahrungen bei der Entwicklung des Primärgefüges durch Schichtätzung. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 167
- [84] *Bereha, E.*: Ätzmittel zur Sichtbarmachung chemischer und physikalischer Inhomogenitäten. Praktische Metallogr. 4. (1967), S. 416 bzw. S. 419
- [85] *Bereha, E.*: Neues metallogr. Reagens für Eisen unleg., leg. und Werkzeugstähle. J. Iron Steel Inst. 205 (1967), S. 866
- [86] *Bereha, E.*: Farbätzung für die Erkennung von Phosphiden, Karbiden und Nitriden in Eisen, Stahl, Werkzeugstahl, rostfreiem Stahl und hitzebeständigen Legierungen. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 501
- [87] *Klemm, H.*: Zum Nachweis der Umwandlungseigerung (Klemmsche Ätzung I u. II). Praktische Metallogr. 6 (1969), S. 159
- [88] *Lichtenegger, P.*, u. a.: Beitrag zum potentiostatischen Ätzen von Stahl. Praktische Metallogr. 6 (1969), S. 535
- [89] *Brauner, J.*: Anwendungsbeispiele für die Gefügeuntersuchung mit Hilfe der Farbätzung und der Mikrosonde. Praktische Metallogr. 6 (1969), S. 545
- [90] *Kindle, W. F.*, *Trout, H. E.*: Ätztechnik zur lichtmikroskopischen Beobachtung eines Subgefüges in Zementit. Metallography 3 (1970), S. 421
- [91] *Anderson, B.*, u. *Utterberg, B.*: Farbätzung nach *Klemm*. ESAB's Svetsera 5 (1971), S. 3
- [92] *Bereha, E.*: Farbätzung für Gußeisen, Stähle, Werkzeugstähle, Manganstähle und ferritische und martensitische rostfreie Stähle. Praktische Metallogr. 8 (1971), S. 547
- [93] *Rabus, G.*, u. *Engler, E.*: Nachweis von Restaustenit mit Hilfe aufgedampfter Interferenzschichten. Praktische Metallogr. 9 (1972), S. 553
- [94] *Halliday, W. I.*: Bestimmung der Austenitkorngröße durch thermisches Ätzen. J. Iron Steel Inst. 199 (1963), S. 65
- [95] *Skuin, K.*: Beitrag zur Ätzbarekeit ehemaliger Austenitkorgrenzen. Neue Hütte 10 (1965), S. 477
- [96] *Karl, A.*, u. *Bandelow, R.*: Erfahrungen bei der Entwicklung der Austenitkorgrenzen von Stählen. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 582
- [97] *Krahe, P. R.*, u. *Desnoues, M.*: Entwicklung der ehemaligen Austenitkorgrenzen in hochreinen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Metallography 4 (1971), S. 171
- [98] *Skuin, K.*: Bestimmung der Austenitkorngröße bei Vergütungsstählen. Neue Hütte 7 (1962), S. 698
- [99] *Brauner, J.*: Sonderätzverfahren für Stähle mit Anwendungsbeispielen. Arch. Eisenhüttenw. 34 (1963), S. 173
- [100] *Effenberger, D.*, *Skuin, K.*: Versuche zur optischen Gefügeentwicklung. Neue Hütte 8 (1963), S. 253
- [101] *Leger, M. T.*, u. *Defrez, P.*: Mém. Sci. Rev. Metallurg. 60 (1963), S. 513, Stahl u. Eisen 83 (1963), S. 1594

К гл. VII

- [1] *Yatsevitch, M. G.*: Army Ordnance (Washington, D. C.) 11 (1931), S. 297
- [2] *Gregory, J. C.*: Iron Coal Tr. Rev. 148 (1944), N. 3974, S. 629, u. 636
- [3] *Leitner, F.*: Stahl und Eisen 46 (1926), S. 25
- [4] *Kocarek, J.*: J. Iron Steel Inst. 125 (1932), S. 133
- [5] *Rollason, E. C.*: Iron Steel Ind. 5 (1932), S. 197
- [6] *Kalling, B.*: Jernkont. Ann. 111 (1927), S. 609
- [7] *Husebey, R. A.*: Metal Progr. 51 (1947), S. 87
- [8] *Rosenhain, W.*, u. *Haughton, J. L.*: J. Iron Steel Inst. 89 (1914), S. 514; Stahl und Eisen 34 (1914), S. 889

- [9] *Hultgren, A., u. Lilljekvist, G.*: J. Iron Steel J. Inst. 120 (1929), S. 111
- [10] *Vialle, M., u. van den Bosch, A.*: Rev. Métall. Mém. 31 (1934), S. 116
- [11] *Loria, E. A.*: J. metals Trans. 3 (1951), Nr. 2, S. 1029
- [12] *Wittmoser, A., u. Piwowarski, E.*: Neue Gießerei. Techn. wiss. Beih. 1950, Nr. 2, S. 83
- [13] *Hruska, J. H.*: Heat. Treat. Forgg. 17 (1931), S. 1034
- [14] *Glazunov, A.*: Chim. et Ind. 23 (1930), S. 247
- [15] *Ammermann, E.*: Stahl und Eisen 51 (1931), S. 207
- [16] *Portevin, A.*: s. *Berglund, T., u. Meyer, A.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940, S. 103
- [17] *Glazunov, A., u. Krivolavy: Z. phys. Chem.* 161 (1932), A, S. 373
- [18] *Volk, K. E.*: Arch. Eisenhüttenw. 16 (1942/43), S. 81; Stahl und Eisen 62 (1942), S. 722
- [19] *Vegeasak, A. v.*: Jernkont. Ann. 126 (1942), Nr. 12, S. 559
- [20] *Winterhager, H.*: Aluminium, Berl. 20 (1938), S. 704
- [21] *Bardgett, W. E., u. Lismer, R. E.*: J. Iron Steel Inst. 151 (1945), I, S. 281; vgl. Iron Coal Tr. Rev. 150 (1945), S. 581
- [22] *Chalfant, G. M.*: Metall Prog. 78 (1960), S. 77

K гл. VIII

- [1] *Tammann, G.*: Lehrbuch der Metallkunde, 4. Auflage. Leipzig: L. Voss 1932; Z. anorg. allg. Chem. 107 (1919), S. 1
- [2] *Serra Ribera, M., u. Felin Matas, S.*: Inst. Hierro Acera 6 (1953), S. 249
- [3] *Northcott, L.*: Metallurgist (Beilage zu «The Engineer») 1934 (Okt.), S. 163; 1935 (Febr.), S. 7.; 1936 (Okt.), S. 165 u. 184
- [4] *Vilella, J. R.*: Iron age 117 (1926), S. 761
- [5] *Belaieff, S. S.*: Chem. metall. Engng. 27 (1922), S. 1086
- [6] *Hadfield, R. A.*: Inst. Civ. Eng. 1888; J. Iron Steel Inst. 74 (1906)
- [7] *Sauveur, A., u. Krivobok, V. N.*: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. 70 (1924), S. 239; Stahl und Eisen 44 (1924), S. 798 u. 955
- [8] *Wells, O., u. Walters, F. M.*: Trans. Amer. Soc. Met. 23 (1935), S. 727 u. 751
- [9] *Gluzanov, A., u. Pétak*: Chem. et Ind. 131 (1933), S. 297
- [10] *Klemm, H.*: Neue Hütte 2 (1957), S. 44
- [11] *Benediks, C.*: Int. Assoc. Test. Mat. 6. Kongr. New York 1912, II, S. 9
- [12] *Goerens, P.*: Einführung in die Metallographie, 7. u. 8. Auflage. Halle: W. Knapp Verlag 1948
- [13] *Schrader, A.*: Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen 1953
- [14] *Rollason, E. C.*: Iron Steel Ind. 5 (1932), S. 197
- [15] *Guillet, L. u. Portevin, A.*: Précis de Métallographie Microscopique et de Macrographie, Paris 1918
- [16] Unveröffentlichte Untersuchungen: Inst. für Metallkde. Bergakademie Freiberg
- [17] *Curran, J. J.*: Trans. Amer. Soc. Steel Treating, Handbook 1939
- [18] *Kalling, B., u. Pagels, G.*: Jernkont. Ann. 110 (1926), S. 209
- [19] *Hultgreen, A., u. Lilljekvist, G.*: J. Iron Steel Inst. 120 (1929), S. 111
- [20] *Marble*: A.S.S.T.-Handbook 1929
- [21] *Robin, F.*: Traité de Métallographie, Paris 1912, S. 12
- [22] *Portevin, A., u. Bastien, P.*: Réactifs d'Attaque Métallographique 1937
- [23] *Beaujard, L.*: C. R. Acad. Séances 234 (1952), Nr. 4, S. 440
- [24] *Tyszko, Z.*: Prace Inst. Odlewn. 2 (1952), S. 99
- [25] *Corson, M. G.*: Iron age 149 (1941), S. 45 u. 56
- [26] *Wimmer, A., u. Wertebach, P.*: Stahl und Eisen 54 (1934), S. 385
- [27] *Phragmen, G.*: s. u. [22], S. 55
- [28] *Baraduc-Müller*: Rev. Métall. Mém. 7 (1910), S. 680
- [29] *Vogel, R., u. Schlüter, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 12 (1938/39), S. 207
- [30] *Kriz, A., u. Poboril, F.*: J. Iron Steel Inst. 125 (1932), S. 323; Stahl und Eisen 52 (1932), S. 1229
- [31] *Antonlioli, A., u. Ferri, A.*: Métall. Mém. 46 (1949), S. 627

- [32] Körber, F.: Z. anorg. Chem. 154 (1926), S. 267
- [33] Fitzer, E.: Werkstoffe und Korrosion 1 (1950), S. 103; Mikroskopie 5 (1950), S. 194
- [34] Wittmoser, A., u. Piwowarski, E.: Neue Gießerei, techn. wiss. Beih. (1950), Nr. 2, S. 83
- [35] Hurst, J. E., u. Riley, R. V.: J. Iron Steel Inst. 155 (1946/47), S. 172
- [36] Wasmuth, R.: Techn. Mitt. Krupp (1933/34), S. 31
- [37] Hengstenberg, O., u. Bornefeld, F.: Krupp. Mh. 12 (1930), S. 265
- [38] Vilella, J. R.: Iron age 117 (1926), S. 761
- [39] Marble: A.S.S.T.-Handbook 1929
- [40] Comstock, G. F.: Amer. Soc. Met., Metals Handbook 1939
- [41] Rüder u. Brophy: Chem. met. Engng. 25 (1921), S. 867
- [42] Portevin, A., u. Seférian, D.: Rev. Métall. 33 (1936), S. 705; 34 (1937), S. 225
- [43] Hanemann, H., u. Schrader, A.: Atlas Metallographicus, Bd. I. Berlin. Gebr. Borntraeger 1933, S. 47
- [44] Pomp, A.: Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen V 11. Verlag Stahleisen m. b. H., 2. Auflage 1937 u. 1944
- [45] Berglund, T., u. Meyer, A.: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940
- [46] Jones, B.: Iron Steel Inst Carnegie Schol. Mem. 22 (1933), S. 51
- [47] Edlund, D. L.: Trans. Amer. Soc. Steel Treating 16 (1929), S. 86
- [48] Kirner, J.: Metallurgie 8 (1911), S. 76
- [49] Klemm, H.: Stahl und Eisen 59 (1939), S. 867
- [50] Strauß, B.: Stahl und Eisen 34 (1914), S. 1814
- [51] Burg, M., u. Weiß, G.: Metal Progr. 46 (1944), S. 297
- [52] Gill, J. B., u. Bowman, L. D.: Trans. Amer. Soc. Steel Treating 2 (1921), S. 184; Stahl und Eisen 43 (1923), S. 1178
- [53] Amberg, K.: Jernkont. Ann. 110 (1926), S. 482
- [54] Hultgren, A.: Jernkont. Ann. 105 (1921), S. 499
- [55] Чанопоса Н. Н. — «Заводская лаборатория», (1949), т. 15, № 7, с. 799—803.
- [56] Hoyt, S. L.: Trans. Amer. Soc. Steel Treating 17 (1930), S. 54
- [57] Schrader, A.: Ätzheft. Berlin: Gebr. Borntraeger 1941, 3. Aufl.
- [58] Sykes, W. P.: Trans. Amer. Soc. Steel Treating 21 (1933), S. 395
- [59] Greg, J. L., u. Küttner, K.: Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. Techn. Publ. 1929, Nr. 184
- [60] Wyman, L. L., u. Kelley, F. C.: Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. Techn. Publ. N. 354; Inst. of Metals Div. 93 (1931), S. 208
- [61] Hanke, E.: Prüfung metallischer Werkstoffe. Berlin: VEB Verlag Technik 1954, S. 383—487
- [62] Jeffries, Z.: Trans. Amer. Inst. min metallurg. Engrs. 60 (1919), S. 1917; A.S.T.M. Stand. 1930, S. 895
- [63] Örtel, W., u. Pakulla, E.: Stahl und Eisen 44 (1924), S. 1717
- [64] Schottky, H.: Praktische Metallprüfung. Braunschweig: Georg Westermann Verlag 1953
- [65] Loach, J. H., u. Loach, W. L.: Steel 133 (1953), Nr. 16, S. 93
- [66] Dawidl, W., u. Flüshöh, R.: Z. Metallkde. 29 (1937), S. 135
- [67] Franßen, H.: Arch. Eisenhüttenw. 19 (1948), S. 79
- [68] Kieffer, R.: Metallforschung 2 (1947), S. 236
- [69] Pilling, M. B.: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. 70 (1924), S. 254; Stahl und Eisen 44 (1924), S. 799 u. 1756; Min. & Metall 5 (1924), S. 31; Stahl und Eisen 44 (1924), S. 266
- [70] Groesbeck, E. T.: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 24 (1924), I, S. 740; 26 (1926), I, S. 569; U. S. Bur. Stand. Sci. Papers (1925), Nr. 518, u. 544
- [71] Murakami, T.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. 7 (1918), I, S. 217; J. Iron Steel Inst. 110 (1919), II, S. 100 u. 445; Stahl und Eisen 40 (1920), S. 988
- [72] Tofaute, W. u. Büttlinghaus, A.: Arch. Eisenhüttenw. 12 (1938/39), S. 33
- [73] Davies, K.: Stahl und Eisen 41 (1921), S. 1262
- [74] Murakami, T., u. Someya, K.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. 16 (1927), S. 429; Stahl und Eisen 47 (1927), S. 1424

- [75] Wäché: s. u. [45], S. 232
- [76] Vialle, M., u. Bosch, A. van den. Metall. Mém. 31 (1934), S. 116
- [77] Arness, W. B.: Trans. Amer. Soc. Met. 24 (1936), S. 701
- [78] Ellinger, G. A.: Trans. Amer. Soc. Met. 24 (1936), S. 26
- [79] Schafmeister, P.: Arch. Eisenhüttenw. 10 (1936/37), S. 405
- [80] Inst. Hierro y Acero 5 (1952), Sondernr. Febr., S. 180
- [81] Pumphrey, W. J.: Iron Steel 21 (1948), Nr. 3, S. 75
- [82] Yatsévitch, M. G.: Rev. Metall. 15 (1918), S. 65
- [83] Mitche, R.: Arch. Eisenhüttenw. 9 (1935/36), S. 311; Stahl und Eisen 55 (1935), S. 1544
- [84] Matweïeff, M.: Rev. Metall. Mém. 7 (1910), S. 447
- [85] Jungbluth, H.: Krupp Mh. 5 (1924), S. 95; Stahl und Eisen 44 (1924), S. 955
- [86] Akimow, G. W.: Metal Progr. 36 (1934), S. 42
- [87] Jongenbreur, J. C., u. Vollers, C.: Metalen 4 (1950), S. 247—259; nach Chem. Abstr. 45 (1951), Nr. 5, Sp. 1937
- [88] McCutcheon, Don M., u. Pahl, W.: Steel Process. 35 (1949), S. 590; s. a. Metals Progr. 56 (1949), S. 674
- [89] Лозинский М. Г. ДАН СССР. Новая серия, (1952), т. 82, № 1, с. 53—58.
- [90] Wójcik, Z.: Prace Inst. Minist. Hutn. 5 (1953), S. 123
- [91] Atti notizie (Beil. z. Metall. Ital.) 7 (1952), Nr. 2, S. 354—359
- [92] Joanxich Ayma, Fr.: S.—A. aus Riv. Ci. apl. Nr. 37 (1954), März/April, S. 18—131
- [93] Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 53 (1953), S. 143 bis 169
- [94] Emmanuel, G. N.: Metal Progr. 52 (1947), S. 78
- [95] Schaeben, L.: Stahl und Eisen 71 (1951), S. 1266 bis 1270
- [96] Dulis, E. J., u. Smith, G. D.: ASTM Baltimore 1951, S. 3—29
- [97] Burgess u. Forgeng: Amer. Soc. Met., Metals-Handbook 1939
- [98] Gilman, J. J.: Metal Progr. 59 (1951), S. 376-B u. 377; Trans. Amer. Soc. Metals 44 (1952), S. 566
- [99] Braumann, Fr., u. Pier, G.: Arch. Eisenhüttenw. 26 (1955). S. 145; vgl. Stahl und Eisen 75 (1955), S. 360
- [100] Jolivet, H., u. Portevin, A.: C. R. Acad. Sci. Paris 214 (1942), S. 843
- [101] Franks, R.: Amer. Soc. Test. Mater. 39 (1939), S. 203
- [102] Jacquet, P. A.: Rev. Nickel 20 (1954), S. 1—16
- [103] A. S. T. M. Designation: A 262—44 T; s. a. Stahl und Eisen 74 (1954), S. 299
- [104] Streicher, M. A.: Bull. Amer. Soc. Test. Mater. Nr. 188 (1953), S. 35
- [105] Carney, D. F.: Bull. Amer. Soc. Test. Mater. Nr. 189 (1953), S. 58
- [106] Cohen, J. D., Hurlich, A., u. Jacobsen, M.: Trans. Amer. Soc. Metals 39 (1947), S. 109
- [107] Eitender, M. u. Mintrop, R.: Stahl und Eisen 71 (1951), S. 1265
- [108] Lamborn, J. R.: Steel Process. 35 (1949), S. 86
- [109] Görlich, H. K., Koerfer, E., Obelode, G., u. Schenck, H.: Arch. Eisenhüttenw. 25 (1954), S. 613; Stahl und Eisen 75 (1955), S. 55
- [110] Jacquet, P. A.: Rev. Metall. 48 (1951), S. 825 bis 852. s. a. Stahl und Eisen 72 (1952), S. 1367; C. R. Acad. Sci. 232 (1951), S. 411
- [111] Bückle, H.: Rev. Metall. 48 (1951), S. 853
- [112] Weill, A. R.: Rev. Metall. 48 (1951), S. 858
- [113] Jacquet, P. A.: C. R. Acad. Sci. 232 (1951), S. 1422
- [114] Klemm, H.: Stahl und Eisen 71 (1951), S. 1264
- [115] Riedrich, G.: Arch. Eisenhüttenw. 21 (1950), S. 165
- [116] Klemm, H.: Archiv f. Metallkunde 3 (1949), S. 376. Metallkd. Ber. Bd. 30. Berlin: Verlag Technik 1952
- [117] Bernard, J., u. Lacombe, P.: C. R. Acad. Sci. 238 (1954), S. 817
- [118] Foreng, W. D.: Iron age 162 (1948), Nr. 16, S. 130, bis 133
- [119] A. S. T. M. Symposium on metallography in color, Detroit, Mich. June 21 (1948) (mit Abb. u. Tabellen), Philadelphia: ASTM. 1949, 64 S. (Special technical publication No. 86)
- [120] Scottecci, A., u. Durand, C.: Metallurg. Ital. 47 (1955), Nr. 5, S. 305—308 u. 8 Tafeln

- [121] Горелик С. С., Лившиц Б. Г. — «Заводская лаборатория», 1955, т. 16, № 5, с. 578—583.
- [122] Bungardt, K., u. Sychrovsky, H.: Stahl und Eisen 75 (1955), S. 25
- [123] Wolfe, K. J. B.: Metal Treatm. 13 (1946), Nr. 45, S. 25 bis 40; nach Chem. Zbl. Ausg. Langensalza 118 (1947), Nr. 15/16, S. 1027
- [124] Straschill, M.: Ätzen von rostbeständigem Stahl. Galvanotechn. 54 (1963), S. 689
- [125] Sauer, H., u. Enöckl, H.: Erfahrungen mit Brommethylazetat als Ätzmittel für Sonderstähle. Radex Rundschau (1967), S. 641
- [126] Довгалецкий Я. М., Поголовский Е. Г., Михеев Н. И. — «Заводская лаборатория», (1962), т. 28, № 3, с. 311—315.
- [127] Garz, J., u. Göllner, J.: Elektrolytisches Ätzen austenitischer Stähle. Neue Hütte 15 (1970), S. 238
- [128] Kegley, T. M. jr.: Metallographisches Ätzen von rostfreiem Stahl-Schweißmaterial des Typs 308. The Metallographic Review 1 (1972), S. 23
- [129] Bassi, G.: Elektrolyte zum Polieren und Ätzen von austenitischen Cr-Ni- und Mn-Stählen. Z. f. Metallkd. 52 (1961), S. 141
- [130] Schumann, H.: Zur Metallographie der γ - ϵ - α -Umwandlung in hochlegierten Stählen. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 275
- [131] Pinasco, M. R., Stagno, E.: Gefügedarstellung von Eisen-Chrom-Nickel-Kohlenstoff-Legierungen durch Anlaßätzen. Mém. sci. Rev. Mét. 65 (1968), S. 627
- [132] Schumann, H. u. Goodknecht, K.: Metallographischer Nachweis von hexagonalem Epsilon-Martensit in austenitischen Manganstählen. Praktische Metallogr. 3 (1966), S. 147
- [133] Benscoter, A. O., u. a.: Ätzmittel für massiven Fe-Ni-Martensit. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 694
- [134] Schaarwächter, W., u. a.: Die elektrolytische Ätzung mehrphasiger Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen in Natronlauge. Arch. Eisenhüttenw. 31 (1960), S. 385
- [135] Röschenbleck, B., u. Buss, E. K.: Potentiostatisches differentielles Ätzen der Gefügebestandteile in 18/8-Cr-Ni-Stählen. Werkstoff u. Korr. 14 (1963), S. 261
- [136] Duffant, F., u. a.: Potentiostatische Untersuchungen zur Ermittlung des Gefüges einer Nickel-Chrom-Eisen-Legierung nach Glühen bei 650° C. Corrosion Sci. 6 (1966), S. 83
- [137] Jacquet, P. A.: Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit von 18/8-Stahl auf das metallographische Ätzen. Corrosion Anticorrosion 14 (1966), S. 319 nach Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 675
- [138] Grützner, G., u. Schüller, H.-J.: Untersuchungen über das elektrolytisch-potentiostatische Ätzen von nichtrostenden Stählen in 10 n NaOH unter Anwendung eines Coulometers. Werkstoffe und Korr. 20 (1969), S. 183
- [139] Kiesiel, J. F.: Neues Ätzmittel für den rostfreien Stahl T 304. Metallography 2 (1969), S. 297
- [140] Mor, E., u. a.: Elektrolytisches Ätzen von austenitischen Stählen als metallographischer Nachweis von Delta-Ferrit. Praktische Metallogr. 10 (1973), S. 269
- [141] Некрасова М. И., Соколов Б. К. — ФММ, (1963), т. 16, вып. 1, с. 149—154.
- [142] Lüdering, H.: Ätzen von Siliziumseigerungen in warmverformtem und gegossenem Stahl. Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965), S. 509
- [143] Schatt, W.: Texturblechkontrolle mit Hilfe der Schraffurätzung. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 620
- [144] Wiesinger, H. D.: Mikroskopische Textur- und Gefügebestimmung an Siliziumeisen (~3% Si) nach Ätzung mit Ammoniumpersulfat. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 127
- [145] Friede, I.: Modifizierte Schraffurätzung nach Šved mit alkalischem Natriumpikrat an Transformatorenblechen. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 325

- [146] Kosec, L. u. a.: Das Ätzen von Transformatorenblechen auf Ätzfiguren. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 333
- [147] Ettwig, H. H., u. Pepperhoff, W.: Lichtmikroskopische Untersuchungen über Antiphasengrenzen in Fe-Si-Legierungen. Arch. Eisenhüttenw. 40 (1969), S. 237
- [148] Op Het Veld, A., u. Bogers, P.: Eine Präparationsmethode zur Gefügeentwicklung von Hartmetallen Praktische Metallogr. 4. (1967), S. 235
- [149] Peter, W., u. a.: Sichtbarmachung der Gefüge von Hartmetallen durch Interferenz-Aufdampfschichten. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 284
- [150] Naumann, F. K., u. Langenscheid, G.: Die Unterscheidung von Eisen- und Chromkarbiden durch Ätzen. Arch. Eisenhüttenw. 38 (1967), S. 463
- [151] Lichtenegger, P., u. Bloch, R.: Selektive Anätzung von Karbiden in Stählen mit Potentiostaten. Arch. Eisenhüttenw. 42 (1971), S. 795
- [152] Nestler, C.-G.: Metallographische Ätzung bei konstantem Potential. Die Technik 20 (1965), S. 404
- [153] Пасперова И. А. — «Новые методы испытания металлов». Сб. трудов ИИИЧМ. М., Metallургиздат, (1962), вып. 24, стр. 230.
- [154] Pepperhoff, W., u. Bühler, H.-E.: Metallographischer Nachweis der Ferritbildung in austenitischen Cr-Ni-Stählen. Arch. Eisenhüttenw. 33 (1962), S. 711.
- [155] Scortecchi, A., y. Stagno, E.: Sichtbarmachung des Ferritgefüges in austenitischen nichtrostenden Stählen durch elektrolytisches Polieren. Mém. sci. Rev. Métallurg. 62 (1965), S. 733
- [156] Wagner, I., u. a.: Ätzmittel für den Nachweis der σ -Phase. Neue Hütte 14 (1969), S. 501
- [157] Rideout, S. P., u. Beck, P. A.: Ätzmittel auf interkristalline Korrosion. U. S. Nat. Adv. Comm. Aeron, Rep. 1122 (1953); Arch. Eisenhüttenw. 30 (1959), S. 299
- [158] Skuin, K.: Eine mikroskopische Prüfung auf interkristalline Korrosion. Neue Hütte 10 (1965), S. 40
- [159] Skuin, K., u. Goetzel, W.: Vergleichsuntersuchung der Wirkung verschiedener spezieller Ätzmittel auf die Anlaßsprödigkeit. Neue Hütte 9 (1964), S. 114
- [160] Grützner, G., u. Schüller, H.-J.: Potentiostatisches Farbätzen von nichtrostenden Stählen. Praktische Metallogr. 6 (1969), S. 346
- [161] Bereha, E.: Neue metallographische Reagenzien für nichtrostenden Stahl und hitzebeständige Legierungen. J. Iron Steel Inst. 204 (1966), S. 248. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 443
- [162] Bereha, E. u. Schechtman, D.: Mit einer Farbätzung verbundene Mikrosondenuntersuchungen. Praktische Metallogr. 9 (1972), S. 161
- [163] Jain le May u. White, W. E.: Über die Anwendung von Farbätzungen bei rostfreien Stählen. Praktische Metallogr. 6 (1969), S. 53
- [164] Wallner, J.: Vortragstagung Fortschritte in der Metallographie, Leoben 1963. Berg.- u. hüttenm. Monatshefte 109 (1964), S. 107
- [165] Šved, S. A.: Stal (in deutscher Sprache) 2 (1962), Fizika Metallov: Metallovedenie 15 (1963), S. 13
- [166] Blankenstein, K.: Arch. Eisenhüttenw. 34 (1963), S. 625
- [167] Wiester, H.-J., Schüller, H.-J., u. Schwaab, P.: Arch. Eisenhüttenw. 30 (1959), S. 299
- [168] Naumann, F. K.: Arch. Eisenhüttenw. 34 (1963), S. 187; s. a. S. 465 u. S. 187
- [169] Felgel-Farnholz, O., u. Sidan, H.: Vortragstagung, Fortschritte in der Metallografie, Leoben 1963
- [170] Capus, J. M.: J. Iron Steel Inst. 200 (1962), S. 922
- [171] Jaquet, P. A.: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 256 (1963), S. 664
- [172] Léger, M. T., u. Détrez, P.: Mém. sci. Rev. Métallurg. 60 (1963), S. 513; Stahl und Eisen (1963), S. 1594

- [1] *Schrader, A.*: Ätzheft, Berlin: Gebr. Borntraeger 1941, 3. Aufl.
- [2] *Berglund, T.*, u. *Meyer, A.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Verlag Julius Springer 1940
- [3] *Sykes, W. P.*: Trans. Amer. Soc. Steel Treating 21 (1933), S. 395
- [4] *Kroll, W.*: Z. Metallkde. 28 (1936), S. 317
- [5] *Jenicek, L.*: Congr. Internat. Min. Met. Géol. 1935 (II), S. 132; Rev. Métall. 33 (1936), S. 371
- [6] *Adcock, F.*: J. Iron Steel Inst. 124 (1931), S. 99.
- [7] *Coons, W. C.*: Trans Amer. Soc. Met. 41 (1949), S. 1415
- [8] *Roll, F.*: Z. Metallkde. 30 (1938), S. 205
- [9] *Templin, R. C.*: Metals & Alloys 3 (1932), S. 137
- [10] *Чистяков Ю. Д., Пекарев А. И.* — «Заводская лаборатория», (1965), т. 31, № 12, с. 1467—1471.
- [11] *Lehwald, S.*, u. a.: Ein orientierungsempfindliches Farbätzverfahren für polykristallines Wolfram. Praktische Metallogr. 9 (1972), S. 510
- [12] *Масленков С. Б., Демкин Ю. И.* — «Заводская лаборатория», (1960), т. 26, № 9, с. 1093—1099.
- [13] *Hassan, R.*: Farbätzung für Molybdän. The microscope 16 (1968), S. 329
- [14] *Гивельберг Г. Е., Эдельман Ф. Л., Муравский Б. М.* — «Заводская лаборатория», (1966), т. 32, № 2, с. 214—219.
- [15] *Abe, T.*, u. a.: Über Ätzfiguren in versetzungsfreien Silizium-Einkristallen. Jap. J. Appl. Phys. 5 (1966), S. 458
- [16] *Brander, R. W.*, u. *Boughey, A. L.*: Das Ätzen von α -Siliziumkarbid. Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967), S. 905
- [17] *Walker, D. E. Y.*: Elektrolytisches Ätzen von selbstbindendem Siliziumkarbid. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 376
- [18] *Schaffer, P. T. B.*: Verbessertes Ätzverfahren für SiC. J. Appl. Phys. 39 (1968), S. 5332
- [19] *Lee, D. B.*: Anisotropes Ätzen von Silizium. J. Appl. Phys. 40 (1969), S. 4569
- [20] *Gyarmati, E.*, u. *Hoven, H.*: Verfahren zum elektrolytischen Ätzen von pyrolytischem Siliziumkarbid. Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 117
- [21] *Herold, H. C.*, u. a.: Elektrolytisches Ätzen von Siliziumkarbid in mit PyC-SiC-PyC überschichteten Brennstoffteilchen. Praktische Metallogr. 9 (1972), S. 674
- [22] *Kirner, K.*: Z. f. Metallkde. 54 (1963), S. 813
- [23] *Schulze, E.*: Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle, 2. Aufl., Bd. II. E 5a, Düsseldorf: VDI-Verlag 1960

К гл. X

- [1] *Schrader, A.*: Ätzheft. 4. Auflage. Berlin-Nikolassee: Verlag Gebr. Borntraeger 1957
- [2] *McQuillan, A. D.*, u. *McQuillan, M. K.*: Metallurgy of the rarer metals. No. 4. Titanium Verlag Butterworth, London 1956, S. 439 ff.
- [3] *Ence, E.*, u. *Margolin, H.*: J. Metals 6 (1954), S. 346; s. a. Metall 10 (1956), S. 1160
- [4] *Zwicker, U.*: Z. f. Metallkde. 54 (1963), S. 482
- [5] *Агеев Н. В., Петрова Л. А., Матвеева М. П., Гранкова Л. П.* — «Изв. АН СССР. Металлы», (1968), № 1, с. 165—171.
- [6] *Stark, K.*: Ätzmittel für TiC. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 96
- [7] *Rice, L.*, u. a.: Verfahren der Licht- und Elektronenmikroskopie von Titan. Metallography 4 (1971), S. 257
- [8] *Smith, W. D.*: Neue chemische Ätzung für β -Titan-Legierungen. Metallography 4 (1971), S. 371

- [9] *Olsen, R. H.*, u. *Smith, W. D.*: Farbmetallographie zur Texturanalyse von Titan. *Metallography* 4 (1971), S. 515
- [10] *Horn, E.*: Untersuchungen zum Ätzverhalten von Titanlegierungen. *Praktische Metallogr.* 9 (1972), S. 270

К гл. XI

- [1] *Mitsche, R.*: *Arch. Eisenhüttenw.* 10 (1936/37), S. 263; *Stahl und Eisen* 56 (1936), S. 1538
- [2] *Roll, F.*: *Arch. Eisenhüttenw.* 8 (1934/35), S. 129
- [3] *Hanemann, H.*, u. *Schrader, A.*: *Atlas Metallographicus*, Bd. 2, Berlin: Verlag Gebr. Borntraeger 1936
- [4] *Jurich, H.*: *Gießerei* 24 (1937), S. 341; vgl. *Gießereikalender* 1961, S. 173 u. 174
- [5] *Wittmoser, A.*: *Gießerei, Techn. Wissensch. Beihefte März* 1952, Heft 6—8, S. 323
- [6] *Wood, M. A.*: s. *Berglund, T.*, u. *Meyer, A.*: *Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren*. Berlin. Springer Verlag 1940, S. 153
- [7] *Berglund, T.*, u. *Meyer, A.*: *Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren*. Berlin: Springer Verlag 1940
- [8] *Czikel, J.*, u. *Klemm, H.*: *Freiberger Forschungshefte B* 3., 1953, S. 61
- [9] *Klemm, H.*: *Ztschr. Metallurgie u. Gießereitechnik* 4 (1954), S. 362
- [10] *Klemm, H.*: *Metallkunde. Ber. Bd. 5*. Berlin: Verlag Technik 1951
- [11] *Bolton, J. W.*: *Foundry Trade J.* 50 (1922), S. 53
- [12] *Valenta, E.*: *Iron Steel Inst.* 19 (1930), S. 79
- [13] *Campbell, W.*: *Chem. metall. Engng.* 26 (1929), S. 1163; *Stahl und Eisen* 42 (1922), S. 1219
- [14] s. u. [7], S. 149
- [15] *Girardet, L. F. C.*: *Bull. Assoc. techn. Fond. Sept.* 1931, S. 312; *Gießerei* 19 (1932), S. 317
- [16] *Sauveur, A.*: *The Metallographist* IV (1901), S. 284
- [17] *Bardenheuer, P.*, u. *Künkele, M.*: *Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschung* 12 (1930), S. 33
- [18] *Schrader, A.*: *Ätzheft*, 3. Auflage. Berlin: Verlag Gebr. Borntraeger 1941
- [19] *Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen V* 11, Verlag Stahleisen 1953
- [20] *Keil, O. v.*, u. *Mitsche, R.*: *Arch. Eisenhüttenw.* 3 (1929/30), S. 153
- [21] *Girardet, L. F. C.*: s. *Portevin, A.*, u. *Bastien, P.*: *Réactifs, d'Attaque Métallographique* 1937
- [22] *Portevin, A.*: *Annees au Cours de Métallographie de l'Ecole superieure de Fonderie* (1926), S. 48
- [23] *Vogel, R.*: *Arch. Eisenhüttenw.* 3 (1929/30), S. 379
- [24] *Heike, W.*, u. *Gerlach, J.*: *Gießerei* 20 (1933), S. 561
- [25] *Stead, I. E.*: *Metallographist* 3 (1900), S. 220
- [26] *Stead, I. E.*: *Iron Steel Inst.* 58 (1900), II, S. 60 u. 137
- [27] *Wüst, F.*, u. *Oberhoffer, P.*: *Metallurgie* 5 (1908), S. 85
- [28] *Goerens, P.*, u. *Dobbelstein, W.*: *Metallurgie* 5 (1908), S. 561
- [29] *Jungbluth, H.*: *Krupp. Mh.* 5 (1924), S. 95; *Stahl und Eisen* 44 (1924), S. 955
- [30] *Künkele, M.*: *Gießerei* 18 (1931), S. 75
- [31] *Gießereikalender* 1961, Düsseldorf 1960, S. 173 bis 174
- [32] *Metall* 17 (1963), S. 97
- [33] *Anbrion, G.*: Feststellung von Gefügeunterschieden bei Gußeisen mit Hilfe der Farbfotographie. *Gießerei* 43 (1956), S. 203
- [34] *Turner, R. W.*: Die Herstellung von Schliffproben aus Gußeisen. *BCJRA-J. Res. Development* 8 (1960), S. 238
- [35] *Малиночка Я. Н.*, *Ковальчук Г. З.* — *ДАН УССР*, (1961), № 1 с. 25—29.
- [36] *Riedl, F.*: Die Verbesserung der Aussage über Gußeisenproben durch eine Primärätzung. *Praktische Metallogr.* 6 (1969), S. 309
- [37] *Büttler, J.*: Makro-Ätzmittel zum Sichtbarmachen der eutektischen Zellen in reinen Fe-C- und Fe-C-Si-Schmelzproben. *Praktische Metallogr.* 1 (1964), S. 73

- [38] Brown, G. T.: Ätzmittel für Eisenphosphid. J. Iron Steel Inst. 202 (1964), S. 453
- [39] Langenscheid, G., u. Naumann, F. K.: Die Unterscheidung von Eisenkarbid und Eisenphosphid durch Ätzen. Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966), S. 259; vgl. Stahl u. Eisen 86 (1966), S. 495
- [40] Калинина Л. Т., Фомичев О. И. — «Заводская лаборатория», (1967), т. 33, № 6, с. 740—744.
- [41] Жукот А. А. — МнТОМ, (1968), № 5, с. 54—59.
- [42] Иоффе А. Я., Косников Г. А. — «Заводская лаборатория», (1968), т. 34, № 4, с. 455—458.
- [43] Bereha, E.: Ätzmittel zur Identifizierung von Sulfideinschlüssen in Eisen und Stahl und zur Unterscheidung von Phosphid und Zementit in Gußeisen. Praktische Metallogr. 6 (1969), S. 565

К гл. XII

- [1] Castro, R. U., u. Portevin, A.: J. Iron Steel Inst. 132 (1935), S. 237; 134 (1936), S. 213; 135 (1937), S. 223; Stahl und Eisen 56 (1936), S. 75 u. 1391; Rev. Met. 33 (1936), S. 400, 448, 516, 574, 671; 34 (1937), S. 307
- [2] Schafmeister, P., u. Moll, G.: Arch. Eisenhüttenw. 10 (1936/37), S. 155
- [3] Goerens, P.: Einführung in die Metallographie, 5. Aufl. Halle: W. Knapp Verlag 1926, S. 287
- [4] Witheley, J. H.: J. Iron Steel Inst. 102 (1920), I, S. 145
- [5] McCance, A.: J. W. Scot. Iron Steel Inst. 24 (1916/17), S. 55; J. Iron Steel Inst. 97 (1918), I, S. 239; Iron Coal Tr. Rev. 96 (1918), S. 439
- [6] Mahin, E. G., u. Botts, H. W.: Chem. metall. Engng. 27 (1922), S. 980; Stahl und Eisen 42 (1922), S. 1918
- [7] Künkele, M.: Ber. Werkstoffausschuß VDEH Nr. 75 (1925)
- [8] Comstock, G. F.: Trans. Amer. Soc. Steel Treating, Handbuch 1929
- [9] Matwieff, M.: Rev. Metall. 17 (1920), S. 736
- [10] Berglund, T., u. Meyer, A.: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Verlag Julius Springer 1940
- [11] Niedenthal, A., u. Bennek, H.: Arch. Eisenhüttenw. 7 (1933/34), S. 683
- [12] Hilpert, S., u. Colvert-Glauert, E.: J. Iron Steel Inst. 82 (1910), II, S. 54
- [13] Campbell, W., u. Comstock, G. F.: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. (1923), Nr. 1, S. 521
- [14] Law, E. F.: J. Iron Steel Inst. 74 (1907), II, S. 94
- [15] Baeyer, M.: Trans. Amer. Soc. Met. 21 (1934), S. 625
- [16] Urban, S. F., u. Chipman, J.: Trans. Amer. Soc. Met. 23 (1935), S. 93; Teil II, S. 645
- [17] Wohrmann, C. R.: Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14 (1928), S. 81, 255, 385, 539
- [18] Urban, S. F., u. Schneidewind, R.: Metal Progr. 22 (1932), S. 39
- [19] Feigl, F.: Z. anal. Chemie 74 (1928), S. 369
- [20] Niessner, M.: Arch. Eisenhüttenw. 3 (1929/30), S. 157
- [21] Naeglele u. Vogt-Markus: s. u. [10], S. 173
- [22] Schneiderhöhn, H., u. Ramdohr, P.: Erz-mikroskopie. Berlin: Verlag Gebr. Borntraeger 1931
- [23] Fonderie 166 (1959), S. 516
- [24] Frick, C., u. Rohde, H.: Ätzversuche: Titansulfide in Roheisen. Arch. Eisenhüttenw. 31 (1960), S. 419
- [25] Bereha, E.: Metallographischer Nachweis von Sulfideinschlüssen. J. Iron Steel Inst. 202 (1964), S. 696
- [26] Wilpert, G.: Tüpfelprobe zur schnellen Unterscheidung zwischen Automatenstählen und nicht geschwefelten Stählen. Praktische Metallogr. 3 (1966), S. 219

- [27] *Schrader, H.-J.*: Mikroskopische Identifizierung von nichtmetallischen und metallischen Einschlüssen in Stählen. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 457
- [28] *Wallner, J.*: Arch. Eisenhüttenw. 27 (1956), S. 101
- [29] Neue Hütte 8 (1963), S. 58, 61 und 191

К гл. XIII

- [1] *Rawdon, H. S.*, u. *Lorentz, M. G.*: U. S. Bur. Stand. Sci. Papers 1920, Nr. 399
- [2] *Schramm, J.*: Metallogr. Prüfung; in *E. Siebel*: Die Prüfung der metallischen Werkstoffe. Berlin: Springer Verlag 1939, S. 553—650
- [3] *Schrader, A.*: Ätzhft, 3. Aufl. Berlin: Gebr. Borntraeger 1941
- [4] *Hinzmann, R.*: Werkstoffhandbuch für Nichteisenmetalle, C 13/14; Berlin: VDI-Verlag 1938
- [5] *Czochralski, J.*: Stahl und Eisen 35 (1915), S. 1073 u. 1129; Z. VDI 61 (1917), S. 345
- [6] *Berglund, T.*, u. *Meyer, A.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940
- [7] *Truitt, E. S.*: s. [6] bzw. *Berglund, T.*: Metallographers Handbook of Etching
- [8] *Czochralski, J.*: Moderne Metallkunde. Berlin: Springer Verlag 1924
- [9] *D'Ans, J.*, u. *Lax, E.*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer Verlag 1943, S. 1599—1611
- [10] *Holman, B. W.*: J. Inst. Met. 37 (1927), I, S. 69
- [11] *Schottky, H.*: Praktische Metallprüfung. Braunschweig: Georg Westermann Verlag 1953
- [12] *Vilella, J. R.*: Iron age 117 (1926), S. 834
- [13] *Flachbarth, C. T.*, u. *Pondo, C. S.*: Metal Progr. 56 (1949), Novemberheft
- [14] *Martens, A.*: Z. VDI 22 (1878), S. 11
- [15] *Behrens, H.*: Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Hamburg und Leipzig 1894
- [16] *Osmond, F.*: Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. 1895, deutsch von Heurich 1895, W. Knapp Verlag Halle
- [17] *Pulsifer, H. B.*: Metal Progr. 26 (1934), S. 31
- [18] *Klemm, H.*: Metall 10 (1956), S. 1117
- [19] *Northcott, L.*: Métallurgist (Beilage zu «The Engineer») Okt. 1934, S. 163, Febr. 1935, S. 7; Okt. 1936, S. 165, 184
- [20] *Bernhardt, E. O.*, u. *Wiester, H. J.*: Z. VDI 79 (1935), S. 7
- [21] *Pouslet, A.*, u. *Bavian, D.*: Thermisches Ätzen von Kupfereinkristallen. Acta Met. 12 (1964), S. 593
- [22] *Inada, S.*, u. *Uesaki, K.*: Thermisches Ätzen von phosphordesoxydiertem Kupfer nach Verformung bei hohen Temperaturen. Bull. Faculty Eng. Tokushima University 2 (1965) nach Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 273
- [23] *Wilke-Dörfurt, U.*: Über den Nachweis geringer Mengen von Oxydul in Kupfer. Praktische Metallogr. 3 (1966), S. 200
- [24] *Teodorescu, J.*: Das thermische Ätzen von Kupfer im Vakuum bei hohen Temperaturen. Rev. Roumaine Phys. 11 (1966), S. 469
- [25] *Mance, A.*, u. a.: Potentiostatisches Ätzen und Polieren von Kupfer und Kupferlegierungen. Metallography 4 (1971), S. 287, Metallography 6 (1973), S. 123
- [26] *Gowri, S.*, u. a.: Das Ätzen von Kupfer und seinen Legierungen. Metal Finishing 64 (1966), S. 54 nach Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 501
- [27] *Maciejny, A.*: Identifizierung von Einschlüssen in Kupfer durch metallographische Untersuchung im polarisierten Licht. Zesc. Nauk. Politech. Slaskiej. 130 (1965), S. 78

К гл. XIV

- [1] *Berglund, T.*, u. *Meyer, A.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940
- [2] *Guillet, L.*: Rev. Métall. 17 (1920), S. 494

- [3] Schrader, A.: Ätzheft, 3. Aufl. Berlin: Borntraeger 1941
- [4] Moore, H., Beckinsale, S., u. Mallison, C. F.: Engineering 1921
- [5] Jennison, H. C.: Metall & Alloys 6 (1935), S. 348
- [6] Klemm, H.: Metallwirtschaft 22 (1943), S. 308
- [7] Rawdon, H. S. u., Lorentz, M. G.: U. S. Bur. Stand. Sci. Papers 1920, Nr. 399
- [8] Werkstoffhandbuch für Nichteisenmetalle. Berlin: VDI-Verlag 1953
- [9] Rawdon, H. S., u. Lorentz, M. G.: Chem. metall. Engng. 25 (1921), S. 955
- [10] Hanke, E.: Prüfung metallischer Werkstoffe. Berlin: VEB Verlag Technik 1954, S. 383—487
- [11] D'Ans, J., u. Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin. Springer Verlag 1943, S. 1599—1611
- [12] Pulsifer, H. B.: Metal Progr. 26 (1934), S. 31
- [13] Grad: Cuivre et laitons à cartouches. Berger-Levrault 1909
- [14] Bauer, O., u. Hansen, M.: Kupfer-Zink-Legierungen. Berlin: Springer Verlag 1927
- [15] Miller, S. W.: J. Inst. Met. 18 (1917), S. 253; Stahl und Eisen 38 (1918), S. 494
- [16] Rawdon, H. S., u. Lorentz, M. G.: U. S. Bur. Stand. Sci. Papers 1922, Nr 435; Stahl und Eisen 43 (1923), S. 1177
- [17] Klemm, H.: Metall 10 (1956), S. 1117
- [18] Campbell, W.: Chem. metall. Engng. 26 (1929), S. 1163; Stahl und Eisen 42 (1922), S. 1219
- [19] Knight, O. A.: Iron age 105 (1920), S. 327
- [20] Bolton, J. W.: Foundry Trade J. 50 (1922), S. 53
- [21] Gilligan, F. P., u. Curran, J. J.: Iron age 105 (1920), S. 657; Stahl und Eisen 40 (1920), S. 1671
- [22] Strauß, I.: Chem. metall. Engng. 28 (1923), S. 852
- [23] Hitsatsune, C.: Mem. Coll. Engng. Kyoto 1934, S. 74
- [24] Panseri, C.: Alluminio 1935, S. 3—50
- [25] Bassett, W. H.: Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs. Inst. Met. Div. 1927, 74a, S. 218
- [26] Hume-Rothery, W., u. Raynor, G. V.: J. Inst. Met. 61 (1937), S. 205
- [27] Taylor, R.: J. Inst. Met. 54 (1934), S. 255
- [28] Wise, E. M.: s. Metals-Handbook 1936, S. 1272
- [29] Smith, G. S., u. Lindlief, W. E.: Amer. Inst. Min. Met. Engrs-Inst. Met. Div 99 (1932), S. 100
- [30] Maréchal, J., u. Doucet, M.: Rev. Métall. Mém. 48 (1951), S. 563; Metall. Treatm. Drop. Forgg. 18 (1951), S. 565
- [31] Northcott, L.: Metallurgist (Beilage zu «The Engineer») Okt. 1934, S. 163; Febr. 1935, S. 7; Okt. 1936, S. 165, 184
- [32] Лунес Б. Я., Иванов И. Г. — «Кристаллография», (1966), т. 11, вып. 5, с. 802—808.
- [33] Cowri, S., u. a.: Das Ätzen von Kupfer und seinen Legierungen. Metal Finishing 64 (1966), S. 54
- [34] Mance, A., u. a.: Potentiostatisches Ätzen und Polieren von Kupfer und Kupferlegierungen. Metallography 4 (1971), S. 287; Metallography 6 (1973), S. 123
- [35] Bereha, E.: Farbätzung für Kupferlegierungen. Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 131
- [36] Manion, S. A., u. Mulhearn, T. O.: Messung des Verformungsgrades in α -Messing durch eine elektrolytische Thiosulfatätzung. Metallography 4 (1971), S. 551
- [37] Thury, W., u. Christ, K.: Metallkde. 54 (1963), S. 538
- [38] Czikel, J., u. Klemm, H.: Freiburger Forschungshefte, Reihe B, Heft 3, 1953, S. 61
- [39] Cibula, A.: The British Foundryman (1958), S. 581
- [40] Visscher, W., u. Schneider, F. A.: Metalloberfläche 17 (1963), S. 239]

- [1] *Rawdon, H. S.*, u. *Lorentz, M. G.*: U. S. Bur. Stand. Sci. Papers 1922, Nr. 435; Stahl und Eisen 43 (1923), S. 1177
- [2] *Schumann, H.*: Metallographie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1960
- [3] Bureau of Standards Circular Nr. 100, 1921
- [4] *Sachs, G.*: Handbuch der Metallphysik
- [5] *Hanke, E.*: Prüfung metallischer Werkstoffe. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
- [6] *D'Ans, J.*, u. *Lax, E.*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer Verlag 1943, S. 1599—1611
- [7] *Merica, P.*: U. S. Bur. of Stand. Circular Nr. 76 (1919); Chem. metall. Engng. 19 (1928), S. 135
- [8] *Mudge, W. A.*: Metal Progr. 18 (1930), S. 72; Metals-Handbook 1939, S. 1675
- [9] *Schramm, J.*: Metallographische Prüfung; in *E. Siebel*: Die Prüfung metallischer Werkstoffe. Berlin: Springer Verlag 1939, S. 553—650
- [10] *Flachbarth, C. T.*, u. *Pondo, C. S.*: Metal Progr. 56 (1949), Novemberheft
- [11] *Wensch, G. W.*: Metal Progr. 58 (1950), S. 735
- [12] *Campbell, W.*: Chem. metall. Engng. 26 (1929), S. 1163; Stahl und Eisen 42 (1922), S. 1219
- [13] *Norbury, A. L.*: Inst. Met. 39 (1928), S. 145
- [14] *Velguth, W.*: Chem. metall. Engng. 25 (1921), S. 567; Stahl und Eisen 41 (1921), S. 1552
- [15] *Gruber, H.*: Z. Metallkde. 23 (1931), S. 151
- [16] *Bückle, Ch.*, u. *Poulignier, J.*: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 233 (1951), Nr. 16, S. 869
- [17] *Meace, E.*: Elektroplating and Metal Finishing. Febr. 1956, S. 51
- [18] *Northcott, L.*: Metallurgist (Beilage zu «The Engineer»), Okt. 1934, S. 163; Febr. 1935, S. 7; Okt. 1936, S. 165, 184
- [19] *Beland, R.*: Metallographische Präparation von reinem Nickel. Metals and Materials 2 (1968), S. 54
- [20] *Piontelli, R.*, u. *La Vecchia, A.*: Das Verhalten von mono- und polykristallinem Nickel in Salzschnmelzen (Metallographische Anwendung von Salzschnmelzen). Ric. Sa.-Rediconti, Teil 2, Abschnitt A, Biologie 8 (1965), S. 1401
- [21] *Garz, I.*, u. *Gerth, G.*: Zum metallographischen Nachweis von Schwefel in Nischeinkristallen. Praktische Metallographie 7 (1970), S. 417
- [22] *Schatt, W.*, u. *Worch, H.*: Versetzungsätzung an Nickel-Einkristallen durch potentiostatische Elektrolyse. Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 483
- [23] Steel 145 (1959), S. 118
- [24] *Довгалецкий Я. М., Поволоцкий Е. Г., Мимеев Н. И.* — «Заводская лаборатория», (1962), т. 28, № 3, с. 311—315.
- [25] *Shirakow, Y.*, u. a.: Über Lichtfiguren auf Alnico-Dauermagneten und ihre Auswertung zur Bestimmung der Kornorientierung. J. Japan. Inst. of Met. 27 (1963), S. 130 nach Praktische Metallogr. 1 (1964), S. 44
- [26] *Bassi, A.*, u. a.: Morphologie und Gefüge der Legierung Alnico V. Metallurg. Ital. 57 (1965), S. 443
- [27] *Ringpfeil, H.*, u. *Illgen, L.*: Beitrag zum metallographischen Nachweis von Nickelsulfid und Nickeloxid. Praktische Metallogr. 2 (1965), S. 264
- [28] *Sullivan, C. P.*, u. a.: Potentiostatisches Ätzen von Ni-Al-Legierungen. Trans. ASM 61 (1968), S. 582
- [29] *Brassard, T. V.*: Schliffherstellung von Nickel-Bor und anderen Verbundwerkstoffen für lichtmikroskopische Untersuchung. Metallography 2 (1969), S. 293
- [30] *Bartosiewicz, L.*: Elektrolytisches Ätzverfahren für den selektiven Angriff der γ' -Phase in Nickelbasislegierungen. Praktische Metallogr. 10 (1973), S. 450
- [31] *Kohlhaas, E.*, u. *Fischer, A.*: Zur Metallographie der Superlegierungen. Praktische Metallogr. 8 (1971), S. 3

- [32] Razim, S.: Die Metallographie warmfester und hochwarmfester Legierungen I und II. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 225, u. 299
- [33] Morral, F. R.: Metallographie der Kobaltbasis- und kobalthaltigen Legierungen. Praktische Metallogr. 10 (1973), S. 398

К гл. XVI

- [1] Bayer, K.: Zink-Taschenbuch. Halle: Verlag W. Knapp 1941, S. 80
- [2] Hayes, H. H.: J. Inst. Met. 23 (1920), S. 541; Engineering 109 (1920), S. 466; Stahl und Eisen 40 (1920), S. 731
- [3] Schottky, H.: Praktische Metallprüfung. Braunschweig: Georg Westermann Verlag 1953
- [4] Schramm, J.: Z. Metallkde. 30 (1938), S. 12
- [5] Bingham, K. E.: J. Inst. Met. 24 (1920), S. 542
- [6] German, S.: Z. Metallkde. 45 (1954), S. 484
- [7] Anderson, E. A., u. Rodda, J. L.: s. Metals-Handbook 1939, S. 1763 u. 1766
- [8] Hinzmänn, R.: Werkstoffhandbuch für Nichteisenmetalle, C 13/14. Berlin: VDI-Verlag 1938
- [9] Czochralski, J.: Moderne Metallkunde. Berlin: Verlag J. Springer 1924
- [10] D'Ans, J., u. Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer Verlag 1943, S. 1599—1611
- [11] Schramm, J.: Z. Metallkde. 28 (1936), S. 159
- [12] Timoféef: Amer. Soc. Test. Met. Stand. (1930), I, S. 578
- [13] Desch, C. H.: J. Inst. Met. 13 (1915), S. 201
- [14] Goerens, P.: Einführung in die Metallographie, 7. u. 8. Aufl. Halle: W. Knapp Verlag 1948
- [15] Schramm, J.: Z. Metallkde. 28 (1936), S. 205
- [16] Schramm, J.: Z. Metallkde. 32 (1940), S. 405
- [17] Honda, K., u. Murakami, T.: Stahl und Eisen 40 (1920), S. 1677
- [18] Hanemann, H.: Z. Metallkde. 32 (1940), S. 91
- [19] Schrader, A.: Ätzheft, 3. Aufl. Berlin: Gebr. Borntraeger 1941
- [20] Le Chatelier, H.: C. R. Bd. 120 (1958), S. 835
- [21] Edmunds, G., u. Bartholomew, C. W.: s. Berglund, T., u. Meyer, A.: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940
- [22] Borchers, H., u. Maier, R. G.: Metall 17 (1963), S. 775
- [23] Sagar, A., u. a.: Ätzmittel für ZnSe. J. Appl. Phys. 39 (1968), S. 5336
- [24] Koch, R.: Metallographische Präparation von Zink-Wolfram-Mischungen. Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 522
- [25] Rowe, J. E., u. Forman, R. D.: Neues Ätzmittel für Verbindungen der II. und VI. Gruppe. J. Appl. Phys. 39 (1968), S. 1917

К гл. XVII

- [1] Durrant, I.: Inst. Met. 45 (1931), S. 99
- [2] Czochralski, J.: Moderne Metallkunde. Berlin: Springer Verlag 1924
- [3] Kaneda, T., u. Sakamoto, M.: Ätzfiguren auf (1010)-Flächen von plastisch verformten CdS-Kristallen. Jap. J. Appl. Phys. 5 (1966), S. 451; Praktische Metallogr. (1967)
- [4] Rowe, J. E., u. Forman, R. A.: Neues Ätzmittel für Verbindungen der II. und VI. Gruppe. I. Appl. Phys. 39 (1968), S. 1917

К гл. XVIII

- [1] Taffs, H. J.: J. roy. microsc. Soc. 56 (1936), S. 300
- [2] Czochralski, J.: Int. Z. f. Metallographie (1916), S. 1
- [3] McKeethan, L. W., u. Hoge, H. J.: Z. Kristallogr. 92 (1935), S. 476
- [4] Schottky, H.: Praktische Metallprüfung. Braunschweig: Georg Westermann Verlag 1953

- [5] Drake, E. B.: Metals & Alloys 2 (1931), S. 20; 3 (1932), S. 77
- [6] Nelson, G. A.: Metals & Alloys 3 (1932), S. 168
- [7] Hargraves, F.: J. Inst. Met. 38 (1927), S. 315
- [8] Schubert, K., u. Fricke, H.: Z. Metallkde. 44 (1953), S. 458
- [9] Mason u. Forgeng, W. D.: Metals & Alloys 6 (1935), S. 87
- [10] Schrader, A.: Ätzheft, 3. Aufl. Berlin: Gebr. Borntraeger 1941
- [11] Hanke, E.: Prüfung metallischer Werkstoffe. Berlin: VEB Verlag Technik 1954, S. 383—487
- [12] D'Ans, J., u. Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer Verlag 1943, S. 1599—1611
- [13] Schumann, H.: Metallographie. Leipzig: VEB Fachbuchverlag 1955
- [14] Hanson, D., u. Peel-Walpole, W. T.: J. Inst. Met. 56 (1935), S. 165
- [15] Vogel, R., u. Apel, U.: Z. Metallkde. 44 (1953), S. 323
- [16] Bicelli, L. D., u. a.: Ätzerscheinungen an metallischen Einkristallen, Teil IV — Sn. Metallurg. Ital. 56 (1964), S. 54

К рл. XIX

- [1] Bassett jr., W. H., u. Snyder, C. J.: Proc. Amer. Soc. Test. Mat. 32 (1932), S. 558
- [2] Schumacher, E., u. Bounton, G. M.: Proc. Amer. Soc. Test. Mat. 32 (1932), S. 569
- [3] Jones, B.: J. Inst. Met. 52 (1933), S. 73
- [4] D'Ans, J., u. Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer Verlag 1943, S. 1599—1611
- [5] Johnston, R. J.: Metal Ind. 21 (1932), S. 392
- [6] Brinkley, J.: Inst. of Metals 52 (1933), S. 73
- [7] Russel u. Greenwood, N.: Proc. Austral. Inst. Min. Metallurgy 87 (1932), S. 135
- [8] Lucas, F. F.: Proc. Inst. of Metals Div., A.I.M. and M. E. 1927, S. 481
- [9] Lillpopp, E.: ZeiB-Nachrichten (1934), Heft 7, S. 20
- [10] Hanemann, H., u. Schrader, A.: Z. Metallkde. 29 (1937), S. 37
- [11] Vilella, J. R., u. Beregekoff, D.: Industr. Engng. Chem. 19 (1927), S. 1049
- [12] Rutherford: Proc. Amer. Soc. Test. Mat. 24 (1924), S. 739
- [13] Czochralski, J.: Moderne Metallkunde. Berlin: Springer Verlag 1924
- [14] Baucke, H.: Int. Z. Metallogr. 2 (1912), S. 243
- [15] Beckinsale, S., u. Waterhouse, H. J.: J. Inst. Met. 39 (1928), S. 375
- [16] Osmond, F.: Metallographist 3 (1900), S. 181 u. 275
- [17] Jaque, P.: C. R. Acad. Sci. Paris 201 (1935), S. 1473; Rev. Métall. 35 (1938), S. 49, 116, 176
- [18] Berglund, T., u. Meyer, A.: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940
- [19] Schramm, J.: Metallogr. Prüfung in E. Siebel: Die Prüfung der metallischen Werkstoffe. Berlin: Springer Verlag 1939, S. 553—650
- [20] Schrader, A.: Ätzheft. 3. Aufl. Berlin: Gebr. Borntraeger 1941
- [21] Guertler, W.: Metalltechnischer Kalender. Berlin 1926; Metalltechnisches Handbuch. Berlin 1939
- [22] Hughes, W. E., J.: J. Inst. Met. 26 (1921), S. 361
- [23] Wegner, K. H.: Metals & Alloys 3 (1932), S. 116
- [24] Большанина М. А., Елсукова Т. Ф. — «Заводская лаборатория», (1964), т. 30, № 3, с. 315—318.
- [25] Rhodes, C. G., u. Spurling, R. A.: Metallographische Präparation von Pb-Bi-Legierungen. Trans. metallurg. Soc. AJMF 233 (1965), S. 1193
- [26] Griffins, R. C., u. Corbett, J. A.: Ätzen und chemisches Polieren von Blei für metallographische Untersuchungen. Metallurgia 74 (1966), S. 239
- [27] Weber, H.: Herstellung von Bleischliffen. Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 378
- [28] Verhaege, M., u. de Wilde, R.: Neues elektrolytisches Polier- und Ätzverfahren für Blei. Praktische Metallogr. 10 (1973), S. 220

- [1] *Atkinson, R. H., u. Raper, A. R.*: J. Inst. Met. 55 (1936), S. 179
- [2] *Raub, E.*: Edelmetalle und ihre Legierungen. Berlin 1940
- [3] *Schrader, A.*: Ätzheft. 3. Aufl. Berlin: Gebr. Borntraeger 1941
- [4] *D'Ans, J., u. Lax, E.*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer Verlag 1943, S. 1599—1611
- [5] *Hanke, E.*: Prüfung metallischer Werkstoffe. Berlin: VEB Verlag Technik 1954, S. 383—487
- [6] *Urassow, G. G.*: Z. anorg. allg. Chemie 64 (1909), S. 375
- [7] *Czochralski, J.*: Moderne Metallkunde. Berlin: Springer Verlag 1924
- [8] *Schramm, J.*: Metallogr. Prüfung; in *E. Siebel*: Die Prüfung der metallischen Werkstoffe. Berlin: Springer Verlag 1939, S. 553—650
- [9] *Berglund, T., u. Meyer, A.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940
- [10] *Pickus, M. R., u. Pickus, I. W.*: Trans AIME 152 (1943), S. 94
- [11] *Raub, E., Zwicker, U., u. Baur, H.*: Z. Metallkde. 44 (1953), S. 312
- [12] *Glocker, R., u. Widman, H.*: Z. Metallkde. 20 (1928), S. 129
- [13] *Schottky, H.*: Praktische Metallprüfung. Braunschweig. Georg Westermann Verlag 1953
- [14] *Wüst, F.*: Metallurgie 5 (1908), S. 73
- [15] *Guillet, L., u. Cournot, J.*: Rev Métall. 27 (1930), S. 2
- [16] *Northcott, L.*: Metallurgist (Beilage zu «The Engineer»), Okt. 1934, S. 163; Febr. 1935; S. 7; Okt. 1936, S. 165, 184
- [17] *Leach, R. H., u. Chatfield, C. H.*: Proc. Amer. Inst. min. met. Engrs. Inst. Met. Div. 1928, S. 743
- [18] *Norbury, A. L.*: J. Inst. Met. 39 (1928), S. 145
- [19] *Smith, C. S.*: J. Inst. Met. 38 (1927), II, S. 133; Trans. Amer. Soc. Steel Treating 12 (1927), S. 837
- [20] *Reynolds u. Hume-Rothery, W.*: J. Inst. Met. 46 (1931), S. 239
- [21] *Guertler, W.*: Metalltechnischer Kalender. Berlin 1926; Metalltechnisches Handbuch. Berlin 1939
- [22] *Sloman*: s. [9], S. 223
- [23] *Hinzmann, R.*: Werkstoff-Handbuch für Nichteisenmetalle, C 13/14. Berlin: VDI-Verlag 1938
- [24] *Raub, E., u. Buß, G.*: Z. Elektrochemie 46 (1940), S. 195
- [25] *Beck, F.*: Metallwirtschaft 12 (1933), S. 636
- [26] *Le Blanc*: Z. Elektrochemie 9 (1903), S. 636; 11 (1905), S. 705
- [27] *Ruer, F.*: Z. Elektrochemie 9 (1903), S. 235; Z. phys. Chem. 44 (1903), S. 81
- [28] *Zwingsmann, G.*: Metall 17 (1963), S. 796
- [29] *Patel, H. B.*: Thermisches Ätzen von Silbereinkristallen. Curr. Sci. 34 (1965), S. 689
- [30] *Perderau, J., u. Rhead, G. E.*: Thermisches Ätzen von Silber in H-H₂S-Atmosphären. Compt. rend. 262 (1966) [C], S. 257
- [31] *Kilner, E., u. Plumtree, A.*: Anlauffreie Silberätzung. Trans. AIME 239 (1967), S. 129 nach Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 316
- [32] *Gärtner, S., u. Clausnitzer, B.*: Beitrag zur Metallographie dispersionsgehärteter Ag-Legierungen. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 545

К гл. XXI

- [1] *Fuß, O.*: Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen. Berlin: Springer Verlag 1934
- [2] *Hanemann, H., u. Schrader, A.*: Atlas Metallographicus, Bd. III, Aluminium. Erster Teil: Binäre Legierungen des Aluminiums. Berlin: Gebr. Borntraeger 1941; zweiter Teil: Ternäre Legierungen des Aluminiums. Düsseldorf: Stahl-eisen-Verlag 1952
- [3] *Zeerleder, A. v.*: Technologie des Aluminiums und seiner Legierungen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1947
- [4] *Kostron, H.*: s. *Schottky, H.*: Praktische Metallprüfung. Braunschweig: Georg Westermann Verlag 1953, S. 52

- [5] *Scholtky, H.*: Praktische Metallprüfung. Braunschweig: Georg Westermann Verlag 1953
- [6] Aluminium-Taschenbuch. Düsseldorf: Aluminium-Verlag GmbH 1955, 11 Aufl.
- [7] *Tucker, C. M.*: Metals & Alloys 1 (1930), S. 655
- [8] *Flick, F. B.*: Trans. Amer. Inst. min. metall. Engrs. 71 (1925), S. 816
- [9] *Röhrig, H.*: s. u. [2]
- [10] *Portevin, A.*, u. *Bastien, P.*: Réactifs d'Attaque Métallographique 1937
- [11] *D'Ans, J.*, u. *Lax, E.*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer Verlag 1943, S. 1599—1611
- [12] *Arkel, A. E. v.*: s. u. [10], S. 182
- [13] *Carpenier, H. C. H.*, u. *Elam, G. F.*: J. Inst. of Metals 1920, S. 95
- [14] *Czochralski, J.*: Moderne Metallkunde. Berlin: Springer Verlag 1924
- [15] *Siebel, G.*, *Altenpohl, D.*, u. *Cohen, H. M.*: Z. Metallkde. 44 (1953), S. 173
- [16] *Altenpohl, D.*: Z. Metallkde. 44 (1953), S. 536
- [17] *Servi, J. S.*: Metal Progr. 58 (1950), S. 732
- [18] *Schramm, J.*: Metallogr. Prüfung; in *E. Siebel*: Die Prüfung der metallischen Werkstoffe. Berlin: Springer Verlag 1939, S. 553—650
- [19] *Brislee, s. u.* [38], S. 231
- [20] *Dix, E. H. jr.*, u. *Keith, W. D.*: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 26 (1926), S. 317
- [21] *Bohner, H.*: Z. Metallkde. 26 (1934), S. 268
- [22] *Nowotny, H.*, u. *Holik, L.*: Mikroskopie 5 (1950), S. 31, 184; 6 (1951), S. 47
- [23] *Stein, R.*: Die Technische Assistentin 7 (1940), Heft 12
- [24] *Thury, W.*, u. *Landerl, H.*: Mikroskopie 6 (1951), S. 109
- [25] *Schenk, M.*: Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation. Bern: Francke 1948
- [26] *Roll, F.*, u. *Kielblock, I.*: Metall 3 (1949), S. 289
- [27] *Jacquet, P. A.*: Sheet Metals Industrie 26 (1949), Nr. 263, S. 577
- [28] *Vilella, J. R.*: Iron age 117 (1926), S. 903
- [29] *Dix, E. H.*, u. *Keller, F.*: Min. Metall. 9 (1928), S. 327
- [30] *Keller, F.*, u. *Wilcox, G. W.*: Metal Progr. 23 (1933), S. 45
- [31] *Klemm, H.*: Metallwirtschaft 21 (1942), S. 255
- [32] *Lacombe, P.*, u. *Mouflard, M.*: Métaux Corrosion-Ind. 28 (1953), Nr. 340, S. 471—488
- [33] *Kostron, H.*, *Höfller, E.*, u. *Sautter, W.*: Z. Metallkde. 44 (1953), S. 17
- [34] *Jacquesson, R.*, u. *Manenc, J.*: C. R. Acad. Sci. 230 (1950), Nr. 10, S. 959
- [35] *Kostron, H.*, u. *Schippers, M.*: Z. Metallkde. 44 (1953), S. 192, 477, 489
- [36] *Northcott, L.*: Metallurgist (Beilage zu «The Engineer»), Okt. 1934, S. 163; Febr. 1936, S. 7; Okt. 1936, S. 165, 184
- [37] *Schrader, A.*: Ätzheft. 3. Aufl. Berlin: Gebr. Borntraeger 1941
- [38] *Berglund, T.*, u. *Meyer, A.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier-, und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940
- [39] *Reynolds u. Hume-Rothery, W.*: J. Inst. Met. 46 (1931), S. 239
- [40] *Buckeley, s. u.* [6], S. 221
- [41] *Sutton u. Peake*: J. Inst. Met. 59 (1936), S. 59
- [42] *Käpernick, E.*: Aluminium 24 (1942), S. 272
- [43] *Ruppel, E.*: Metallwirtschaft 16 (1937), S. 1307
- [44] *Möckel, E.*: Aluminium 19 (1937), S. 433
- [45] *Winterhager, H.*: Aluminium 20 (1938), S. 704
- [46] *Schulz, E.*, u. *Wassermann, G.*: Z. Metallkde. 32 (1940), S. 415
- [47] *Doan, G.*: Z. Metallkde. 18 (1926), S. 350
- [48] *Kostron, H.*, u. *Müller-Busse, A.*: Metall 4 (1950), S. 41
- [49] *Kostron, H.*: Z. Metallkde. 39 (1948), S. 333
- [50] *Kostron, H.*, u. *Schippers, M.*: Z. Metallkde. 43 (1952), S. 303
- [51] *Anderson, R. J.*: Chem. metall. Engng. 18 (1918), S. 172
- [52] *Dix, E. H. jr.*: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. 69 (1923), S. 957
- [53] *Keller, F.*, *Fink, S. W. L.*, u. *Smith, D. W.*: Amer. Inst. min. Metallurg. Engrs. Techn. Publ. (1936), Nr. 706
- [54] *Gayler, M. L. V.*: J. Inst. Met. 60 (1937), S. 75

- [55] *Onitsch, E. M.*: Mikroskopie 5 (1950), S. 94
- [56] *Hanson, D.*, u. *Archbutt, S. L.*: J. Inst. Met. 21 (1919), S. 291; Stahl und Eisen 39 (1919), S. 1477
- [57] *Meyer, A.*: Z. Metallkde. 15 (1923), S. 257; J. Inst. Met. 31 (1924), S. 443; Chem. Abstr. 18 (1924), S. 1972
- [58] *Kawakami, M.*: Anniversary Volume, dedicated to Prof. K. Honda, Sendai (Japan), Okt. 1936, S. 727
- [59] *Panseri, C.*: La fonderia d'alluminio, Milano: Hoepli 1934
- [60] *Köster, W.*, u. *Moeller, K.*: Z. Metallkde. 34 (1942), S. 206
- [61] *Phragmén, G.*: J. Inst. Metals 77 (1950), S. 489
- [62] *Choulant, H.*: Z. Metallkde. 21 (1929), S. 197
- [63] *Anderson, R. J.*: Metall Ind. (New York) 19 (1921), S. 69
- [64] *Suhr, Rev.* Aluminium Appl. 34 (1929), S. 969
- [65] *Wrazej, W. J.*: J. Inst. Metals 88 (1960), Nr. 5, S. 239/240
- [66] *Grewen, J.*, u. *Wassermann, G.*: Metall 17 (1963), S. 869
- [67] *Schatt, W.*: Entstehung der Ätzschräffur auf Reinaluminium und ihr Zusammenhang mit der Kornorientierung. Neue Hütte 7 (1962), S. 539
- [68] *Klemm, H.*: Neue Hütte 5 (1960), S. 298
- [69] *Ahlborn, H.*: Tagung Fortschritte in der Metallographie 1963 in Leoben. Berg- u. hüttenm. Monatshefte 103 (1964), S. 91
- [70] *Lenzi, P. L.*, u. *Russo, E. D.*: Aluminium 32 (1963), S. 159
- [71] *Benedict, U.*: Ätzung und Korrosion von Al-Proben im Gußzustand. Metall 15 (1961), S. 415
- [72] *Маркова Н. Ю., Чернышова Т. Д.* — «Заводская лаборатория», (1964), т. 30, № 2, с. 207—211.
- [73] *Nizinski, J.*, u. *Wozniacki, A.*: Gefügebestandteile der Al-Mg-Zn-Legierungen vom Konstruktal-Typ. Rudy i metale niezelazne 9 (1964), S. 290 nach Praktische Metallogr. 2 (1964), S. 150
- [74] *Stevens, R. N.*: Über die Sichtbarmachung von Substrukturen in Aluminium. J. Inst. Metals 93 (1964/65), S. 328
- [75] *Schippers, M.*: Sichtbarmachung des Korngefüges in Schliffproben von Aluminium durch anodische Oxydation. Praktische Metallogr. 3 (1966), S. 66
- [76] *Gödecke, T.*: Ätzverfahren zur Unterscheidung der ternären Kristallarten T₁ und T₂ im System Kupfer-Aluminium-Titan. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 601
- [77] *Schröder, K.*: Zur Morphologie der Ausscheidungsphase in untereutektischen Al-Ag-Legierungen. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 533
- [78] *Klemm, H.*: Zur Korngrenzenentwicklung des eutektischen Mischkristalls, insbesondere bei Legierungen mit Silizium. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 662
- [79] *Palmer, J. A.*: Makro- und Mikroätzmittel für Al-Legierungen. Metal Progress 96 (1969), S. 21
- [80] *Gerstlauler, W.*, u. *Franchini, M.*: Farbätzung an G-AlSiCuNi-Legierungen. Praktische Metallogr. 6 (1969), S. 623
- [81] *Gonschior, G.*, u. *Weiland, E.*: Zur Metallographie des Aluminiums. Neue Hütte 15 (1970), S. 245
- [82] *Engelhardt, R.*: Beitrag zum Ätzverhalten von Reinstaluminiumkristallen. Praktische Metallographie 8 (1971), S. 102
- [83] *Baumgarten, J.*, u. *Ernst, M.*: Anodisches Ätzverfahren zur optischen Orientierungsbestimmung an grobkristallinem Gußmaterial aus Al 99,5. Praktische Metallogr. 8 (1971), S. 702
- [84] *Moravec, M.*, u. *Kudrman, J.*: Die Entwicklung von Ätzgrübchen in polykristallinem Aluminium. Praktische Metallogr. 9 (1972), S. 642
- [85] *Kowatschewa, R.*, u. a.: Metallographische Bestimmung von intermetallischen Kristallarten in Al-Legierungen. Praktische Metallogr. 10 (1973), S. 131
- [86] *Koch, R.*: Schliffherstellung der eutektischen Al-Ge-Legierung. Praktische Metallogr. 3 (1966), S. 346

- [1] *Klemm, H., u. Wiegmann, K.*: Fertigungstechnik 8 (1958), S. 507
- [2] *Beck, A.*: Magnesium und seine Legierungen. Berlin: Springer Verlag 1939
- [3] *Bulian, W., u. Fahrenhorst, E.*: Metallographie des Magnesiums und seiner technischen Legierungen, 2. Aufl. Berlin: Springer Verlag 1949
- [4] *Schichtel, G.*: Magnesium-Taschenbuch. Berlin: VEB Verlag Technik 1954
- [5] *Bastien, P.*: Rev. Métall. 30 (1933), S. 493
- [6] *Northcott, L.*: Metallurgist (Beilage zu «The Engineer»), Okt. 1934, S. 163; Febr. 1935, S. 7; Okt. 1936, S. 165, 184
- [7] *Schottky, H.*: Praktische Metallprüfung. Braunschweig: Georg Westermann. Verlag 1953
- [8] *Schumann, H.*: Metallographie. Leipzig: VEB Fachbuchverlag 1955
- [9] *Schrader, A.*: Ätzheft, 3. Aufl. Berlin. Gebr. Borntraeger 1941
- [10] *Busch, W.*: Gießerei 23 (1936), S. 291
- [11] *Gann, I. A.*: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. Inst. Met. Div. (1929), S. 309
- [12] *Haughton, J. L., u. Schofield, T. H.*: J. Inst Met. 60 (1937), S. 339
- [13] *Blumenthal, A.*: Zeiß-Nachrichten, April 1934, S. 28
- [14] *Borchers, H., u. Wrede, H.*: Metallwirtschaft 19 (1940), S. 573 u. 601
- [15] *Mechel, R.*: Z. Metallkde. 33 (1941), S. 34
- [16] *Jan, H.-Y., u. Hofmann, W.*: Z. Metallkde. 33 (1941), S. 361
- [17] *James, R. W.*: Metals-Handbook 1939 u. 1948
- [18] *Vosskühler, H.*: s. *Berglund, T., u. Meyer, A.*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Berlin: Springer Verlag 1940, S. 248
- [19] *Schulz, E.*: Neue Ätzmittel für NE-Metalle. In: Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle 2. Aufl. Düsseldorf: VDI-Verlag 1960
- [20] *Haddrell, V. J.*: Eine Ätzpoliertechnik zur metallographischen Präparation von Magnesium und seinen Legierungen. J. Inst. Metals 92 (1963/64), S. 121

К гл. XXIII

- [1] *Kaufmann, A. R., Gordon, P., u. Lillie, D. W.*: Metal Progr. 56 (1949), Novemberheft
- [2] *Kvernes, J.*: Metallkde. 54 (1963), S. 449
- [3] *Erben, E., u. Sperner, F.*: Metall 17 (1963), S. 1019
- [4] *Gebhardt, G., u. Rothenbacher, R.*: Z. Metallkde. 54 (1963), S. 623
- [5] *Rösner, O.*: Z. Metallkde. 46 (1955), S. 225
- [6] *Zielasek, G.*: Z. Metallkde. 46 (1955), S. 229
- [7] *Schell, H. A.*: Z. Metallkde. 47 (1956), S. 614
- [8] *Faust, J. W.*: Elektrochem. Soc. Semicond. Symp. May 1955
- [9] *Thedieck, R.*: Z. Metallkde. 54 (1963), S. 601
- [10] *Carapella, S. C., u. Pereitti, E. A.*: Metall Progr. 56 (1949), 11, S. 666
- [11] *Зарубин Н. М., Сытин М. В.* — «Заводская лаборатория», (1934), № 9, с. 821—830.
- [12] *Bakish, R.*: Plansee-Bericht Pulvermetallurgie 8 (1960), Nr. 2, S. 54
- [13] *Braun, H., Kieffer, R., u. Sedlatschek, K.*: Plansee-Bericht Pulvermetallurgie 6 (1958), Nr. 3, S. 104
- [14] *Russell, R. B.*: US Atomic Energy Comm. TJD-7523 (1956) 7/10; nach C. A. 51 (1957), 4907 g.
- [15] *Roth, H. P.*: Siehe Referat von R. Mitsche in Z. Mikroskopie 5 (1950), S. 148
- [16] *Petzow, G., u. Kvernes, J.*: Z. Metallkde. 52 (1961), S. 693
- [17] *Petzow, G., u. Gitlesen, G.*: Z. Metallkde. 53 (1962), H. 8, S. 517
- [18] *Petzow, G., Steeb, S., u. Tank, R.*: Z. Metallkde. 53 (1962), S. 526
- [19] *Müller, E.*: Jenaer Rundschau 7 (1962), Heft 4, S. 145
- [20] *Milkinson-Murphy*: Nuclear Reactor Metallurgy ND. van Nostrand Comp. Inc. 1958, Chapter 5
- [21] *Mott, B. W., u. Haines, H. R.*: Lab. Meth. May 1941, Vol. XVIII, No. 259
- [22] *Roberson, A. H.*: Metall Progr. 56 (1949), Novemberheft

- [23] Schulz, E.: Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle, 2. Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1960, Bd. II E 5a
- [24] Schubert, K., u. Fricke, H.: Z. Metallkde. 44 (1953), S. 458
- [25] Kieffer, R., Benesovsky, F., Nowotny, H., u. Schachner, H.: Z. Metallkde. 44 (1953), S. 242
- [26] Wachtel, R.: Powder Met. Bull. 6 (1951), S. 62
- [27] Pötzschke, M., u. Schubert, K.: Z. Metallkde. 53 (1962), S. 474
- [28] Hausner, B. B.: Die Metallographie des Berylliums. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 618
- [29] Celabra, A. E., u. a.: Metallographie des Berylliums. Metallography 1 (1969), S. 311
- [30] Hepfer, W. D., u. a.: Verfahren zur Bestimmung von Bruchflächen in Berylliumblech mit Hilfe von Ätzfiguren. ASM-Transaction Quarterly 62 (1969), S. 926
- [31] Eary, R. S., u. Johnston, R. D.: Neue Gesichtspunkte beim metallographischen Ätzen von Niob. Metallurgia 69 (1964), S. 43
- [32] Hoffmann, M., u. Maier, R. G.: Anodische Oxydation von Nb-Sn-Legierungen. Praktische Metallograph. 3 (1966), S. 378
- [33] Pugh, E. N., u. Samuels, L. E.: Ätzen von Germaniumoberflächen mit CP-4-Reagens. J. Elektrochem. Soc. 109 (1962), S. 409
- [34] Koch, R.: Schliffherstellung der eutektischen Al-Ge-Legierung. Praktische Metallogr. 3 (1966), S. 346
- [35] Faust, J. W. jr.: Ätzen von Ge mit verschiedenen Ätzmittelzusätzen. J. Electrochem. Soc. 112 (1965), S. 114
- [36] Beckmann, K. H.: Über die chemische Zusammensetzung von Oberflächenschichten auf Germanium nach dem Ätzen in verschiedenen Ätzmitteln. Surface, Sci. 5 (1966), S. 187
- [37] Bogenschütz, A. F.: Der Einfluß von Silbersalzen beim chemischen Ätzen von Germaniumeinkristallen. Z. f. Metallkde. 57 (1966), S. 206
- [38] Primak, W., u. a.: H_2O_2 -Ätzung für Germanium. J. Elektrochem. Soc. 114 (1967), S. 88
- [39] Куров Г. А., Курбатов Б. С. — «Кристаллография», (1967), т. 12, вып. 1, с. 149—154.
- [40] Russel, G. J., u. Hanemann, D.: Thermisches Ätzen von Germanium und Silber im Vakuum. J. Elektrochem. Soc. 114 (1967), S. 398
- [41] Wheeler, D. J., u. Hanemann, D.: Chemisches Ätzen von Rissen in Ge und Si. J. Appl. Phys. 40 (1969), S. 3047
- [42] Schulz, M.: Metallographische Untersuchungen in der Halbleitertechnik. Praktische Metallogr. 2 (1965), S. 118
- [43] Faust, J. W. jr., u. Stickler, R.: Methoden zur Messung von Zwillingsbreiten in Halbleiterdendriten. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 137
- [44] Dasarathy, C.: Einige Hinweise zur Metallographie des Indiums und seiner Legierungen. Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 44
- [45] Dasarathy, C.: Einige Beobachtungen zur Ätzgrübenbildung bei Indium. Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 281
- [46] Moore, D. A., u. Walker, D. F. Y.: Die metallographische Präparation von Uran-Silizium-Legierungen. Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 698
- [47] Azam, N., u. Bouleau, M.: Selektiver Angriff der Gamma-Phasen in Uranlegierungen. J. Nucl. Mat. 15 (1965), S. 16
- [48] Hünlich, A.: Methoden zur Schliffherstellung von UO_2 und UO_2CeO_2 . Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 113
- [49] Cheney, D. M.: Neue Ätzmittel für bestrahlte Uranlegierungen. Metallography 3 (1970), S. 371
- [50] Spriet, B.: Über die Metallographie des Pu. J. Nucl. Mat. 12 (1964), S. 94
- [51] Greeson, R. L., u. a.: Ein elektrolytisches Wischpolieren für die Metallographie des Plutoniums. J. Nucl. Mat. 18 (1966), S. 247

- [52] *Reucken, D. G.*: Neues Verfahren zur Gefügeentwicklung von α -Plutonium. *Metallography* 1 (1969), S. 365
- [53] *Smith, F. M.*, u. a.: Schliffherstellung einiger Plutonium-Uran-Kernbrennstoffe. *Metallography* 2 (1969), S. 179
- [54] *Shaden, V.*: Chemische Ätzung für PuO_2 . *J. Nucl. Mat.* 19 (1966), S. 215
- [55] *Hays, D. D.*: Ätzmittel für δ -stabilisiertes Pu. *J. Nucl. Mat.* 19 (1966), S. 216
- [56] *Päet, P.*, u. *Müller, B.*: Über die Metallographie der Zirkoniumhydridphasen. *Praktische Metallogr.* 8 (1971), S. 272
- [57] *Bölsing, R.*, u. *Dressler, G.*: Über die Metallographie von Zirkonium und Zirkonium-Legierungen. *Praktische Metallographie* 6 (1969), S. 706
- [58] *Bungardt, W.*, u. *Liewald, G.*: Beitrag zur Metallographie technischer Cermischmetall-Eisen-Legierungen. *Praktische Metallogr.* 5 (1968), S. 417
- [59] *Erben, E.*: Die Metallographie der seltenen Erdmetalle. *Praktische Metallogr.* 2 (1965), S. 269

К гл. XXIV

- [1] *Schmidtman, E.*, u. *Kläerner, H.-F.*: Berg- u. Hüttenm. Monatshefte 109 (1964), H. 3, S. 87
- [2] *Samuel, P.*, u. *Quarrell, A. G.*: Iron and Steel Institute, Journ. Vol. 182 (1956), S. 20
- [3] *Fry, A.*: Kruppsche Monatshefte 2 (1921), S. 117
- [4] *Work, H. K.*, u. *Case, S. L.*: Trans. Amer. Soc. Metals 27 (1939), S. 771
- [5] *Van Wijk, F.*, u. *Van Dijk, J. A. B.*: Acta Metallurgica, Vol. 4 (1956), S. 657
- [6] *Boswell, F. W. C.*: Metall Progress, Vol. 72 (1957), S. 92
- [7] *Coulomb, P.*: Comptes Rendus, Vol. 245 (1957), S. 799
- [8] *Lowell, J. C.*: Progress, Vol. 74 (1959), S. 96
- [9] *Young, F. W. jr.*, u. *Canbrera, N.*: Journ. of Appl. Phys. Vol. 28 (1957), S. 339
- [10] *Lowell, J. C. N.*, u. *Wernick, J. H.*: Journ. of Appl. Phys. 1959 (zitiert nach [8])
- [11] *Jacquet, P. A.*: Comtes Rendus, Vol. 237 (1953), S. 1248
- [12] *Amelinck, S.*: Philosoph. Magaz. Vol. 44 (1953), S. 1048
- [13] *Hirsch, P. B.*, *Horne, R. W.*, u. *Whelaw, M. J.*: Philosoph. Magaz. Vol. 1 (1956), S. 677
- [14] *Guard, R. W.*: Tans. metallurg. Soc. AJME 218 (1960), S. 573
- [15] *Taoka, T.*, u. *Aoyagi, S.*: J. Phys. of Japan Vol. 11 (1956), S. 522
- [16] *Bakish, R.*: Acta Metallurgica, Vol. 6 (1958), S. 120
- [17] *Dash, W. C.*: Journ. of Appl. Phys. Vol. 27 (1956), S. 1193
- [18] *Wyon, G.*, *Marchin, J. M.*, u. *Lacombe, P.*: Rev. Metallurg. 56 (1959), S. 549
- [19] *Hannibal, W. D.*: Acta Metallurgica, Vol. 7 (1959), S. 697
- [20] *Эдельман Ф. Л.*, *Тушинский Л. Ю.* — «Изв. вуз. Черная металлургия», (1962), № 6, с. 100—106.
- [21] *Feller, H.-G.*, u. *Feller-Kniepmeier, M.*: Z. Metallkde. 54 (1963), S. 296
- [22] *Schaarwächter, W.*: Mechanismus der Versetzungsätzung. Phys. Status Solidi 12 (1965), S. 865
- [23] *Fleischer, R. L.*, u. *Walker, R. M.*: Anätzbare linienförmige Kristallbaufehler müssen nicht unbedingt Versetzungen sein. Phil. Mag. 13 (1966), S. 1083; nach Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 163
- [24] *Кедрин И. Д.*, *Маринич В. Г.* — «Изв. вуз. Черная металлургия», (1967), № 10, с. 130—135.
- [25] *Sestak, B.*, u. *Kadekova*: Ätzmittel zur Versetzungsätzung in hochreinen Eisen-Einkristallen. Physica Status Solidi 16 (1966), S. 89; nach Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 558
- [26] *Sapey, D. J.*, u. a.: Über die Erzeugung von Ätzfiguren auf Armco-Eisen. Praktische Metallogr. 3 (1966), S. 323.
- [27] *Pelosini, D. L.*, u. *Alessandrini, G.*: Beitrag zur Versetzungsätzung in polykristallinem Eisen. Energ. Nucl. 14 (1967), S. 99

- [28] Блантер М. Е., Меташов Л. А., Арцыбушева Э. И. — «Заводская лаборатория», (1964), т. 30, № 1, с. 58—60.
- [29] Schmidtman, E., u. a.: Nachweis von Versetzungen in Eisenlegierungen. Arch. Eisenhüttenw. 32 (1961), S. 769; s. a. Stahl u. Eisen 81 (1961), S. 1770
- [30] Schaarwächter, W.: Zur Bildung von Ätzgruben in dekorierten Versetzungen in Eisen-Silizium-Legierungen. Arch. Eisenhüttenw. 38 (1967), S. 805
- [31] Ringpfeil, H., u. Illgen, L.: Einfluß von Deckschichten auf die Bildung von Ätzfiguren nach elektrolytischem Polieren von Eisen-Silizium-Bleichen in Chrom-Phosphorsäure-Elektrolyten. Praktische Metallogr. 2 (1965), S. 107
- [32] Ringpfeil, H., u. Illgen, L.: Der Einfluß von Fremdmetallen in Chrom-Phosphorsäureelektrolyten auf die Bildung von Ätzfiguren auf Eisen-Silizium-Bleichen. Praktische Metallogr. 3 (1966), S. 366
- [33] Man, J., u. a.: Anwendung der Versetzungsätzung zur Untersuchung der plastischen Verformung in der Nähe eines Sprödbrechens. Kovové Mat 5 (1967), S. 371; nach Praktische Metallogr. 7 (1970), S. 169
- [34] Jasper, L., u. Schaarwächter, W.: Ätzgrubenbildung an Versetzungen in Kupfer-einkristallen durch potentiostatische Elektrolyse. Z. f. Metallkd. 57 (1966), S. 661
- [35] Bertocci, U., u. a.: Über die Bildung elektrochemischer Ätzgrübchen auf der (111)-Ebene des Kupfers. J. Elektrochem. Soc. (1963), S. 1190
- [36] Schatt, W., u. Garz, I.: Studie zur Versetzungsätzung an Al 99,99 R. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 574
- [37] Nowak, J.: Beitrag zum Einfluß des metallphysikalischen Zustandes von Reinaluminium auf die anodische Polarisation in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen. Dissertation an der TU Dresden, Sektion Chemie 1971
- [38] Finke, P.: Über die Erzeugung von Ätzfiguren auf orientierten Flächen hochschmelzender Metalle. Praktische Metallogr. 2 (1965), S. 151
- [39] Cass, T. R.: Versetzungsätzung für Titan. Trans. AIME 239 (1967), S. 1864
- [40] Gauri, C.: Die Anwendung einiger metallographischer Verfahren auf Mo-Einkristalle. Praktische Metallogr. 5 (1968), S. 199
- [41] Pink, E.: Zur Versetzungsätzung an verformtem Molybdän. Praktische Metallogr. 3 (1966), S. 248
- [42] Prekel, H. L., u. Lawley, A.: Direkte Beobachtung von Versetzungsgrübchen in Molybdän. Phil. Mag. 14 (1966), S. 545
- [43] Pink, E.: Der Nachweis von Versetzungen in Wolfram und Molybdän durch elektrolytisches Ätzen. Praktische Metallogr. 2 (1965), S. 58; s. a. Jenaer Rundschau 12 (1967), S. 36
- [44] Evans, P. R. V.: Untersuchungen über Versetzungen anhand von Ätzgrübchen in geglühtem und verformtem polykristallinem Niob. J. Less. Common Metals 6 (1964), S. 253
- [45] Cordes, H., u. Kruse, R.: Versetzungen in Antimonkristallen. Z. f. Metallkde. 57 (1966), S. 563
- [46] Маслов В. Н., Оводова А. В., Коржачкина Р. Л., Набатова Л. Л. — «Кристаллография», (1964), т. 9, вып. 4, с. 568—573.
- [47] Schell, H. A.: Ätzversuche an Germanium-Einkristallen. Z. f. Metallkde. 47 (1956), S. 614
- [48] Mills, D., u. Craig, G. B.: Versetzungsätzung für Zirkonium. Elektrochem. Technol. 4 (1966), S. 300
- [49] Садовский В. Д. — ФММ, (1963), т. 16, вып. 1, с. 140—145.
- [50] Adams, K. H., u. a.: Die Orientierungsabhängigkeit einer Versetzungsätzung für Zink. J. Appl. Phys. 37 (1966), S. 4291
- [51] Kratochvil, P., u. Homola, J.: Beitrag zur Versetzungsätzung von verformten Cd-Einkristallen. Acta Met. 14 (1966), S. 1757

- [52] *Nagorsen, H.*, u. *Schreiner, H.*: Zur Metallographie von Si-Einkristallen. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 221
- [53] *Kear, B. H.*, u. *Hornbecker, M. F.*: Anätzen von Versetzungen in Ni_3Al . Trans. Amer. Soc. Metals 58 (1965), S. 102
- [54] *Sagar, A.*, u. a.: Ätzlösung zur Versetzungsätzung von Bi_2Te_3 -Schliffen. Praktische Metallogr. 4 (1967), S. 38
- [55] *Sagan, A.*, u. *Faust, J. W. jr.*: Ätzmittel für den Nachweis von Versetzungen und Wachstumsstreifen in PtSb_2 . J. Appl. Phys. 37 (1966), S. 813
- [56] *Harys, M.*: Versetzungsätzung von GaS. J. Materials Science 5 (1970), S. 828
- [57] *Abrahams, M. S.*: Versetzungsgruben in GaAs. J. Appl. Phys. 34 (1964), S. 3626
- [58] *Narlikar, A. V.*, u. *Dew-Hughes, D.*: Vergleich zwischen Röntgenmikroskopie und Ätztechnik zum Nachweis von Versetzungen. Praktische Metallogr. 3 (1966), S. 43

А

Адлера реактив 52
Амальгама 253
Аустенит 85, 90, 138

Б

Бейльби-слой 10
Бауманна способ 38, 65

В

Вилелла реактив 122
Включения:
 в сталях 179
 — меди 192

Г

Глазунова электролит 39
Гарда реактив 200
Графит 166, 170—173

Д

Дельта-феррит 139

З

Зерен границы 27, 32, 73, 138, 186, 211, 221, 230, 236, 258, 285
— поверхность 28, 33, 35, 74, 188, 214, 222, 230, 237, 259, 286

И

Интерметаллиды в алюминии 277
Интерференция слоя напыления 22

К

Каллинга реактив 104
Карбиды 36, 86, 129—138
Клемма способ 35, 55
Коррозия интеркристаллитная 132, 145
Курбатова реактив 81
Курана реактив 122
Кюнкеле способ 177

Л

Ликвация твердого раствора 29, 105, 233, 289
— фосфора 34, 49—58

М

Макротравление 26
Малетта способ 97
Марбле реактив 116

Мартенсит 82

Метод магнитного порошка 138
 — отпечатков 20, 27, 37, 39, 58, 64, 69, 105, 267
 — фазового контраста 14
Микроскопия высокотемпературная 90
 — электронная 91
Микротравление 27
Мураками реактив 88

Н

Напряжения 36, 196
Нисснера способ 38, 58, 65
Нитриды 36, 100, 122—124

О

Обезуглероживание 41
ОберхOFFера реактив 54
Оксидосульфиды 178
Оксиды 38, 69, 178

П

Пальмертона реактив 222
Пассивирование 17, 31
Перлит 79—82, 170—173
Плакирования слой 265
Полирование:
 комбинированное 11
 механическое 10
 рельефное 14
 травящее 17
 химическое 10
 электролитическое (анодное) 11, 139
Пондо реактив 189
Проба ртутью 196
Просмотра вид:
 косое освещение 12
 поляризованный свет 13
 светлое поле 11
 темное поле 11
Пулсифера реактив 73

Р

Растворители 32

С

Свечникова реактив 88
Сера 37, 64
Сегрегация 41
Сигма-фаза 139
Силикат 179
Скелет фосфорный 100
Слой азотированный 41, 121

Соединение сварное 52
Сорбит 84
Сталь:
азотсодержащая 121—124
быстрорежущая 125
ванадиевая 137
вольфрамовая 134
доэвтектоидная 79
закаленная 82
заэвтектоидная 81
кремнистая 118, 138
легированная 102
малоуглеродистая 74, 78
марганцевая 129
марганцовистая 110
нелегированная 72
никелевая 112
специальная 154
старение 61
улучшенная 82
хромистая 113—118, 130
хромоникелевая 113—118, 130
Стеадит 167, 170—177
Стеллиты 126
Степень чистоты 174
Стида реактив 53
Структура:
волокнистая 223
дендритная 29
литая 29
общая 103, 110, 194, 264
первичная 42
строчечная 41, 49
Субструктура 29, 77, 191, 210, 219, 228, 229, 263, 286
Сульфиды 36, 64, 175

Т

Тимофеева реактив 225
Томпсона—Уайтхиды реактив 89
Травление:
анодное 17
в токе раствора 16
вакуумное 138
втиранием 16
глубокое 26, 41—47, 102
капель 16
катодное 22, 138
комбинированное 16
окрашивающее 95—98, 152, 210, 260
поверхностное 47

погружением 16
продолжительность 24
расплавленными солями 21
с желатиновым покрытием 20
температура 24
термическое 18, 128, 170
штриховое 30, 77, 190, 202
электролитическое 18, 136, 137, 141
электрохимическое 18, 257
Трещины 41, 70—72
Троостит 82

У

Уайтлея реактив 51

Ф

Файглы реактив 38
Феррит 72—78, 139, 170—173
Фигуры травления 29, 76, 109, 190, 223, 230, 261, 294
— деформации 60
Фосфиды 36, 168, 267
Фосфор 49—59, 99
Фрея реактив 53, 61

Х

Хейна реактив 50, 64
Хрупкость отпускная 147

Ц

Цементит 72, 86

Ч

Чохральского реактив 256

Ш

Шлиф:
консервация 26
обработка 25
приготовление 10
Шрамма реактив 224

Ю

Юриха реактив 162