

# BARVNO JEDKANJE KOVIN IN ZLITIN – BARVNA METALOGRAFIJA

Tonica Bončina

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

## POVZETEK

Metalografija je znanstvena veda, ki se ukvarja z analizo in opredelitvijo mikrostrukturnih sestavin v kovinah, zlitinah in drugih materialih. Barvna metalografija se je v preteklosti nanašala predvsem na poseben način priprave vzorcev, načine jedkanja in postopke svetlobne mikroskopije, ki so omogočali barvno sliko brez računalniških obdelav in predelav. Klasična metalografska priprava vzorcev z brušenjem, poliranjem in jedkanjem je uveljavljena metoda. Postopek jedkanja, pri čemer nastanejo na površini različne oksidne ali sulfidne tanke plasti, ki se razlikujejo po debelini in orientaciji, ter različni reliefi površine, ki pod vplivom osvetlitve z belo svetlobo povzročijo nastanek raznolikih barvnih odtenkov posameznih mikrostrukturnih sestavin, imenujemo barvno jedkanje. V preteklosti, pred iznajdbo in uporabo vrstičnih elektronskih mikroskopov in spektroskopskih metod, predvsem mikrokemijske analize (EDS in WDS), je barvno jedkanje imelo pomembno vlogo pri opredelitvi mikrostrukturnih sestavin v zlitinah in pri konstituciji faznih diagramov. Namreč, po barvnem jedkanju imajo faze in nekatere druge mikrostrukturne sestavine, ki se razlikujejo po kemijski sestavi in kristalni strukturi, različno barvo. Barvno jedkanje uporabljamo tako za rutinske analize kontrole kvalitete kovinskih materialov kot za znanstveno raziskovanje. Pogosto je v uporabi v kombinaciji z drugimi metodami za fazne analize (SEM-EDS, WDS, XRD) in kristalografske orientacije mikrostrukturnih sestavin (EBSD). Do danes pa niso poznani načini barvnega jedkanja za vse zlitine, prav tako pa niso v celoti pojasnjeni mehanizmi nastanka tankih plasti na površini in tvorba barvnih odtenkov. To pomeni, da je to področje, ki ga bo treba raziskati in podati še kar nekaj odgovorov.

**Ključne besede:** jedkanje, metalografska priprava, metalografija, aluminijeve zlitine, bakrove zlitine

## Colour etching of Metals and Alloys – Colour Metallography

### ABSTRACT

Metallography is a scientific discipline dealing with the analysis and identification of microstructural constituents in metals, alloys and other materials. In the past, color metallography related primarily to the special way of preparing samples, the method of etching and the procedures of light microscopy, which allowed a color picture without computer image processing. The classic metallographic preparation of samples, which includes grinding, polishing and various etching methods, is an established method. The etching process that produces different oxide or sulphide films on the surface varying in thickness and orientation, and various surface reliefs that, under the influence of white light illumination, lead to the formation of different color shades of individual microstructural components, is called color etching. Color etching played an essential role in determining microstructural constituents in alloys and by the construction of phase diagrams before of the invention and use of scanning electron microscopes and spectroscopic methods, especially microchemical analysis (EDS and WDS). Namely, during the color etching, individual phases with different chemical composition and crystal structure can get different types of color and their intensity. Color etching is still used to identify various microstructural components because it enables a simple, quick and cheap metallographic analysis on a macro- and microlevel. Color etching is used for routine analysis of the quality control of metallic materials as well as for scientific research. It is often used in combination with other methods for phase analysis (SEM-EDS, WDS, XRD) and crystallographic orientation of microstructural components

(EBSD). The mechanisms of film formation on the surface and the formation of color shades have also not been fully explained yet. This means that this is an area, which requires further investigations.

**Keywords:** etching, metallographic preparation, metallography, aluminum alloys, copper alloys

## Seznam kratic

AES:	spektroskopija Augerjevih elektronov
AFM:	mikroskopija na atomsko silo
EBSD:	uklon odbitih elektronov
EDS:	energijska disperzijska spektroskopija
EELS:	spektroskopija energijskih izgub elektronov
FIB:	fokusirani ionski pramen (curek)
HRTEM:	visokoločljiva presečna elektronska mikroskopija
SEM:	vrstična elektronska mikroskopija
SM:	svetlobna mikroskopija
STEM:	vrstična presečna elektronska mikroskopija
TEM:	presečna elektronska mikroskopija
XRD:	rentgenska difrakcija
WDS:	valovnodolžinska disperzijska spektroskopija
3D CT:	tridimenzionalna računalniška tomografija

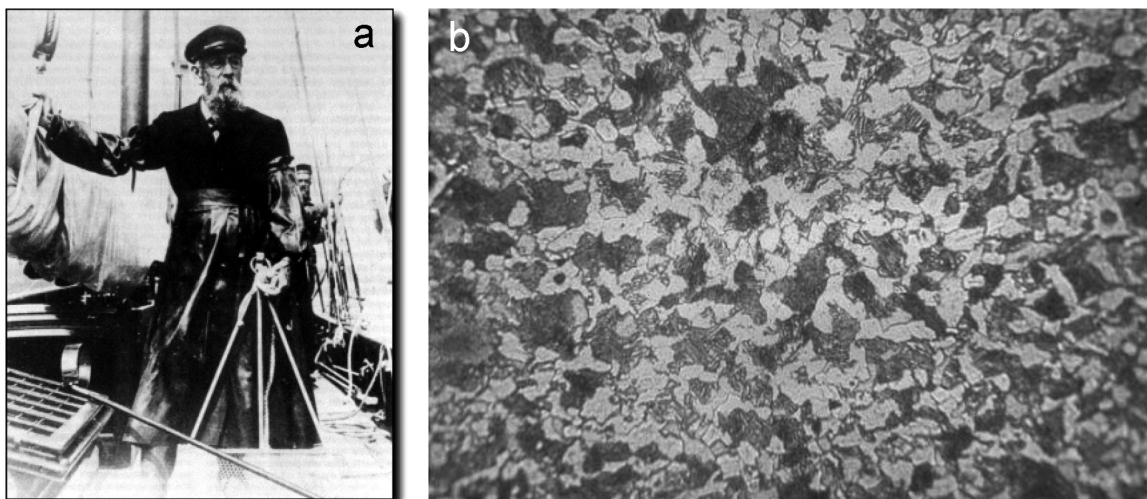
## 1 UVOD

### 1.1 Zgodovina metalografije

Kovine in zlitine so imele v zgodovini velik pomen pri tehnološkem razvoju. Poznamo več tisoč kovinskih materialov, ki imajo velik razpon mehanskih, fizikalnih in kemičnih lastnosti. Zato jim na številnih področjih ni konkurenčna nobena druga skupina materialov. Za razumevanje lastnosti kovinskih materialov, kot so na primer natezna trdnost, lomna žilavost, raztezak, toplotna in električna prevodnost ter korozijska obstojnost, moramo poznati in razumeti mikrostrukturne značilnosti. Poznavanje povezave med mikrostrukturno in lastnostmi ima velik pomen pri razvoju materialov, kontroli kvalitete, pri odkrivanju napak v materialu, pri uporabi in konstruiranju sestavnih elementov ter na številnih drugih področjih.

Po definiciji je metalografija znanstvena veda, ki se ukvarja z analizo in opredelitvijo mikrostrukturnih sestavin v kovinah, zlitinah in drugih materialih (materialografija). Glavne metode pa so: metalografska priprava vzorcev, strukturna metalografija z rentgensko difrakcijo za fazno in strukturno karakterizacijo (XRD), mikroskopija in mikrokemijska analiza (SM, SEM, TEM, ...) ter nove metode karakterizacije (SEM/FIB, FIB/HRTEM, 3D CT, AFM ...).

Prelomno leto za metalografijo je bilo 1863, ko je Henryju Cliftonu Sorbyju kot prvemu uspelo metalografsko pripraviti kovinski vzorec z brušenjem, poliranjem in jedkanjem (**slika 1**). Tako pripravljen



**Slika 1:** a) Henry Clifton Sorby, dokumentirano prvi, ki je začel z metalografijo pred 155 leti [1–3], b) Fotografija mikrostrukture vzorca, ki ga je pripravil H. C. Sorby leta 1863. Vzorec je bil iz Bessemerjevega jekla z 0,2 % C, povečava v razmerju 450 : 1 (tako so včasih označevali povečavo v knjigah in člankih, pomeni pa, da je mikrostruktura na sliki 450-krat povečana pri ustrezni velikosti fotografije). Metoda priprave je vključevala grobo brušenje z različnimi brusnimi papirji, fino brušenje z brusnim kamnom, imenovanim »Water-of-Ary stone«, ki so ga takrat pridobivali na Škotskem. Sledi fino poliranje s prahom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ki je bil v uporabi za obdelavo draguljev [4].

vzorec je bil primeren za analizo pod svetlobnim mikroskopom. Sam je izjavil, da je odprl novo področje raziskav – »mikroskopsko metalurgijo«. V navdušenju je v svoj dnevnik zapisal, da je odkril strukturo jekla [1–3].

Sorby je bil po izobrazbi geolog, ukvarjal se je še z metalurgijo in biologijo. Mogoče mu je prav ta interdisciplinarnost omogočila, da je dušično kislino, ki jo pogosto uporabljajo geologi, preskusil še na kovinah. A kolegi so ga zbadali, da z mikroskopom ne bo mogel analizirati hribov.

A razvoj metalografije je bil skupaj s kovinsko-predelovalno ter metalurško industrijo v naslednjih desetletjih zelo intenziven. Za potrebe metalografije so izdelali poseben metalurški ali metalografski svetlobni mikroskop, ki izrablja optično lastnost kovin, da imajo visoko refleksijo, ki izhaja iz gladke površine in majhne sposobnosti prodiranja svetlobe v notranjost (**slika 2**). Pri teh mikroskopih nastanek slike povzroči odbita svetloba od površine vzorca [5].

## 2 ODKRIVANJE MIKROSTRUKTURE

V preteklosti so metalografi pripisovali barvnemu jedkanju različen pomen. Najpomembnejši promotor barvnega jedkanja je prav zagotovo G. F. Van der Voort, ki je celo življenje zbiral in preizkušal jedkala za različne kovinske materiale. Objavil je knjigo *Metallography: Principles and Practice* [7], ki spada med temeljna gradiva za metalografijo. Je tudi avtor več poglavij v ASM-zbirkah [1, 8]. Zanj je značilno, da je svoje izkušnje rad posredoval drugim raziskovalcem na številnih predavanjih in tečajih ter najboljše in preizkušene recepture ter postopke objavljaj na svetovnem spletu [9]. Gostili smo ga tudi na Univerzi v Mariboru, Fakulteti za strojništvo, leta 2008 v okviru delavnice Kontrola kvalitete kovinskih materialov. Na nemško govorečem področju je treba omeniti še znanega metalografa profesorja Günterja Petzowa, ki je prav tako namenjal veliko pozornost jedkanju [10].

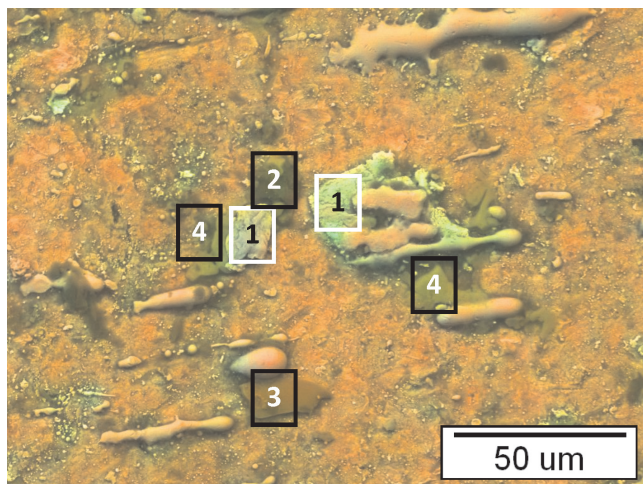
Razvoj barvne metalografije je bil v začetku predvsem odvisen od barvnega jedkanja in optičnega kontrastiranja slike in je močno povezan z razvojem barvne fotografije. Čeprav razvoj barvne fotografije sega v 19. stoletje, se je rutinska uporaba barvnih



**Fig. 86.** — Metallurgical microscope constructed by Watson and Sons.

**Slika 2:** Metalurški svetlobni mikroskop iz leta 1904, izdelan v delavnici Watson in Sons Ltd., ki ima vrtljivo okroglo mizico za fine nastavitve [6]





**Slika 3:** Elektronska slika z EDS-analizo površine prevleke iz zlitine NiSiB z različno obarvanimi mikrostrukturnimi sestavinami (faza označena z 1 ima povečan delež kositra, 2 – povečan delež železa, 3 – povečan delež aluminija in kisika, 4 – povečan delež klora, oranžni odtенок je nikljeva osnova). Vrstični elektronski mikroskop SIRION FEI 400 NC.

filmov in polaroidov pri svetlobni mikroskopiji začela uporabljati v šestdesetih in sedemdesetih letih 20. stoletja, ko so se cene filmov in postopka izdelave fotografij znižale. V fotografskih aparatih, ki so bili inštalirani na mikroskopih, je bilo mogoče uporabljati tako črno-bele kot tudi barvne filme.

Z razvojem digitalne fotografije se je način fotografiranja in dokumentiranja mikrostrukture močno spremenil. Klasične fotografske kamere smo zamenjali z digitalnimi kamerami. Digitalne slike pa je mogoče kadar koli digitalno spreminjati in popravljati. Barvna metalografija tako ni več odvisna samo od priprave vzorcev in optičnega kontrastiranja. V zadnjem času je precej popularno spreminjanje tradicionalno črno-belih slik vrstične elektronske mikroskopije v barvne odtene. Metode digitalnega obarvanja so poimenovali metalografija z barvnim ločevanjem (Color Separation Metallography). Uporablja se za metode, kjer v praksi ne dobimo barvnih odtentov (SEM, TEM, EDS...) [11]. Primer različno obarvanih mikrostrukturnih sestavin je na **sliki 3**. Rezultat je dobljen z mikrokemijsko EDS-analizo (Oxford Instruments, programski paket Cameo+).

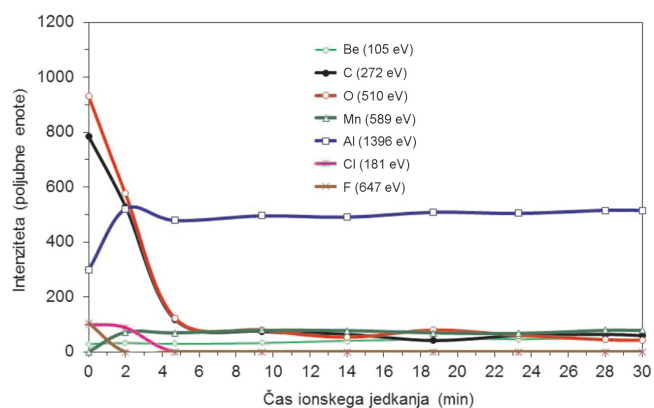
#### 4 Barvno jedkanje

Ena izmed stopenj metalografske priprave vzorcev je tudi jedkanje. Na vzorcih, ki smo jih predhodno zbrusili in spolirali ter imajo gladko površino s kovinskim sijajem, z jedkanjem odkrijemo mikrostrukturo. Dva najpomembnejša parametra barvnega jedkanja sta kemična sestava jedkala in čas jedkanja. Jedkala so pogosto poimenovali po raziskovalcih. Najbolj znani barvni metalografi so Heinz Klemm, Emmanuel Beraha in Erica Weck.

V uporabi sta dva glavna načina jedkanja. Kemično jedkanje s kontrolirano korozijo, s katerim odstranimo zgornjo površinsko plast in selektivno jedkamo posamezne sestavine v mikrostrukturi, ter barvno jedkanje, kjer na površini nastane nova plast, ki pod vplivom svetlobne interference med odbojem na kovinski površini in plasti na površini daje različne barvne odtene. Debelina tankih plasti na površini je odvisna od časa in intenzitete jedkanja ter je v povezavi z orientacijo kristalnih zrn. Nekateri avtorji so z dodatno EBDS-analizo potrdili, da enake orientacije zrn ustrezajo enakim barvam (primer jedkanja jeklene litine z vodno raztopino  $K_2S_2O_5$  in  $Na_2S_2O_3$ ) [12, 13].

Tanke plasti, ki nastanejo na površini vzorca s kemičnim ali mikrokemičnim jedkanjem, lahko delimo na: zelo tanke ( $< 0,04 \mu m$ ), tanke ( $0,04-0,5 \mu m$ ) in debele ( $\geq 0,5 \mu m$ ). Tanke plasti, ki vsebujejo okside, sulfide, kompleksne molibdate, pa tudi tanke plasti, ki vsebujejo krom in selen, dajo različno obarvano površino. Zelo tanke plasti so prosojne in ne daje nobene barve. Prav tako se zelo debele oksidne plasti ne obarvajo [14]. Z nastankom in mehanizmom nastanka tankih plasti na površini se ukvarjajo številne študije [13, 15–23].

Slabost jedkanja je, da v vsakem primeru sprememo površino in vplivamo na mikrostrukturne sestavine, jedkala pa pustijo na površini vzorcev sledi elementov iz jedkal, ki ne pripadajo originalni kemični sestavi vzorcev. Pogosto se v jedkalih tudi v celoti ali delno raztopijo določene mikrostrukturne sestavine in jih kasneje pri analizi ne moremo več zajeti. Ta pojav lahko izkoristimo pri globokem jedkanju, kjer raztopimo osnovo, na površini pa ostanejo druge faze, pri katerih lahko ugotovljamo 3D-morfologijo in izvajamo mikrokemijsko EDS-analizo brez vpliva osnove, ki bi bila zajeta v interakcijskem analiznem volumnu vzorca.



**Slika 4:** Profilni diagram spektroskopije Augerjevih elektronov vzorca zlitine  $Al_{86}Mn_3Be_{11}$ , ki je bil kemično jedkan z raztopino, sestavljeno iz  $HNO_3$ ,  $HCl$  in  $HF$ ; hitrost jedkanja je bila  $4 \text{ nm min}^{-1}$  [24].

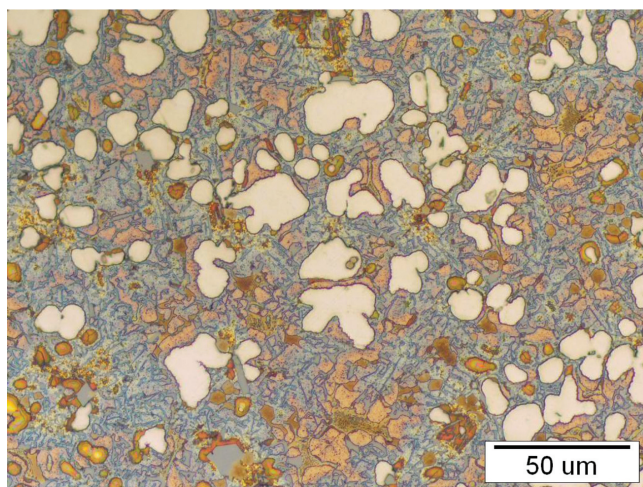
Za zanesljivo metalografsko analizo je torej potrebno veliko izkušenj in ustrezna raziskovalna oprema. Pogosto pa za mikrostrukturno analizo namesto jedkanja in svetlobne mikroskopije uporabljamo detektor za odbite elektrone in elektronski vrstični mikroskop. Postopek jedkanja, ki lahko vpliva na izhodno mikrostrukturo, pa lahko opustimo.

Elementi, ki so v jedkalnih raztopinah, lahko vplivajo na kemijsko sestavo površine in s tem na zanesljivost rezultatov pri metalografski analizi. Na **sliki 4** je analiza vzorca s spektroskopijo Augerjevih elektronov zlitine  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_3\text{Be}_{11}$ , ki je pokazala kontaminacijo s fluorom in klorom na površini vzorca, ki je bil kemično jedkan z mešanico koncentriranih kislin:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  in  $\text{HF}$ . Po petih minutah ionskega jedkanja oziroma čiščenja z argonom s hitrostjo  $4 \text{ nm min}^{-1}$  smo odstranili fluor in klor ter izrazito zmanjšali koncentracijo kisika in ogljika, ki pa sta bila v manjši koncentraciji tudi v analiziranem materialu. Iz analize AES lahko sklepamo, da je oksidna plast, ki vsebuje klor, fluor in ogljik, na površini debela okoli 20 nm. Taki vzorci so manj primerni za vrstično elektronsko mikroskopijo, predvsem pa za mikrokemijsko analizo [24].

V nadaljevanju pozornost namenjamo primerom metalografske analize z barvnim jedkanjem dveh skupin zlitin; aluminijevih in bakrovih, ki so jih nekoč razvrščali v tako imenovane »barvne kovine«.

## 5 ALUMINIJ IN ALUMINIJEVE ZLITINE

Aluminijeve zlitine imajo siv kovinski videz, so mehke in navadno nimajo visokih trdnostnih lastnosti. Zaradi številnih zlitinskih elementov (Mn, Mg, Si, Cu, Zr, Fe, Cr ...) in nečistoč najdemo v mikrostrukturi številne faze z različno kemijsko sestavo in kristalografsko strukturo, ki so lahko stabilne ali metastabilne.



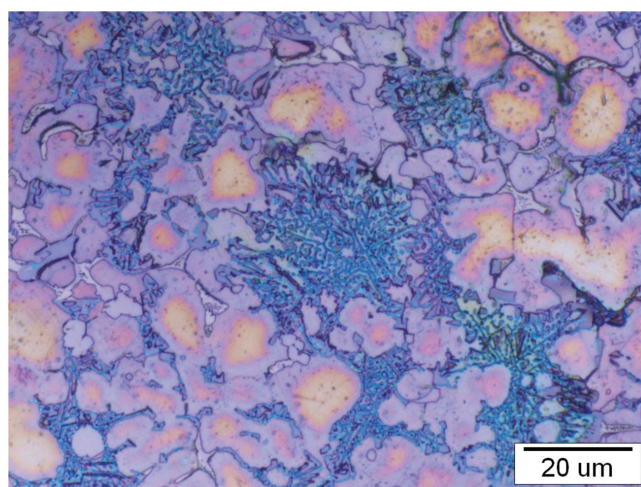
**Slika 5:** Mikrostruktura zlitine  $\text{AlSi10Cu}$ , barvno jedkana z jedkalom Weck (SM)

Zelo pogoste so trde intermetalne faze, mikro- ter nanoizločki ter kristalne izceje (kemijska nehomogenost v posameznih fazah). Posebnost aluminijevih zlitin je tudi, da na sveže pripravljene površini hitro nastane transparentna oksidna plast, ki ima pomembno vlogo pri korozijski odpornosti, hkrati pa oteži jedkanje in odkrivanje mikrostrukture.

Metalografska priprava mehkih aluminijevih vzorcev navadno zahteva pet ali šest stopenj priprave: žaganje vzorcev na ustrezno velikost, vroče ali hladno vlaganje v polimerno maso, brušenje s SiC-papirji, poliranje z diamantno pasto ali glinico in dodatno tudi s koloidno raztopino  $\text{SiO}_2$  z delci velikosti  $0,06 \mu\text{m}$  ter jedkanje. Posebnost aluminijevih vzorcev je, da ne brusimo do finih stopenj brusnega papirja, saj je velika verjetnost, da delci SiC ostanejo v mehki aluminijevi osnovi. Težave so lahko tudi zaradi velikih razlik med trdoto intermetalnih faz in aluminijeve osnove. Težavam zaradi nastanka oksidne plasti pa se izognemo tako, da neposredno po poliranju, preden se oksidna plast preveč odebeli, vzorce jedkamo.

Za barvno jedkanje aluminijevih zlitin je zahtevana finopolirana površina s kovinskim sijajem. Eno najbolj poznanih in za večino aluminijevih zlitin uporabnih jedkal je jedkalo Weck, ki sta ga v osemdesetih letih prejšnjega stoletja razvili metalografinji Erika Weck in Elisabeth Leistner [25]. Njegove glavne sestavine so kalijev permanganat, natrijev hidroksid in voda (4 g  $\text{KMnO}_4$ , 1 g  $\text{NaOH}$  na 100 mL destilirane vode). Jedkalo odkriva mikroizceje v kristalnih zrnih, v dendritih in tudi omogoča razločevanje različnih faz v mikrostrukturi. Uspešno je tudi za odkrivanje kristalnih mej in za določevanje velikosti kristalnih zrn.

Na **sliki 5** je mikrostruktura zlitine  $\text{AlSi10Cu}$ , barvno jedkana z jedkalom Weck, kjer se vidijo mikroizceje v dendritih, sive intermetalne faze in različno obarvana območja v meddendritnem prostoru.



**Slika 6:** Mikrostruktura zlitine  $\text{AlSi12}$ , odkrita z jedkalom Weck. Uporabljen je bil modri filter za svetlobo.



**Tabela 1:** Postopek barvnega jedkanja z jedkalom Weck [26]

Parametri	1. jedkanje	2. jedkanje
jedkalo	100 mL destilirane vode 2 g NaOH	100 mL destilirane vode 1 g NaOH 4 g KMnO <sub>4</sub>
čas jedkanja	1 min	15 s
temperatura raztopine	sobna temperatura	sobna temperatura
način jedkanja	Potopno jedkanje v raztopini. V nekaterih primerih jedkalo napade okolico izločkov, takrat zmanjšamo čas jedkanja na polovico.	Potopno jedkanje v raztopini. Zahtevano sveže pripravljeno jedkalo. Jedkanje je končano, ko ima površina vzorca s prostim očesom vidno rumeno-zeleno barvo.

Podobna mikrostruktura zlitine AlSi12 je predstavljena na **sliki 6**, odkrita z jedkalom Weck in uporabo modrega filtra za svetlobo. Izrazita barvna razlika je med središčem dendritov (rožnato rumeni), kjer se je začelo strjevanje, in med robovi dendritov (temnejši), ki se so tvorili v nadaljnjem procesu strjevanja. Intermetalne faze v meddendritnem prostoru imajo različne odtenke vijolične barve. V meddendritnem prostoru pa je še moder evtektik.

Prednost jedkala Weck je tudi v tem, da ne napada intermetalnih faz in izločkov, kar je pri nekaterih jedkalih zelo pogost pojav. Slabost tega jedkala pa je, da je zelo občutljivo za reakcijo z deformacijsko plastjo, ki nastane na površini vzorca med mehansko pripravo vzorcev. Možnost je, da nastala plast glede na barvne odtenke ne ustreza dejanski mikrostrukturi v notranjosti. Fino poliranje z oksidi navadno ne odpravi deformacijske plasti. Strokovnjak za metalografijo Thomas Zwieg [26] predlaga dvostopenjski postopek barvnega jedkanja, ki zmanjša vpliv deformacijske plasti (**tabela 1**). Poleg tega ta postopek zahteva sveže pripravljeno jedkalo za vsak vzorec posebej.

Pogosto uporabljene sestavine v klasičnih jedkalih za temno–svetlo jedkanje aluminijevih zlitin so pred-

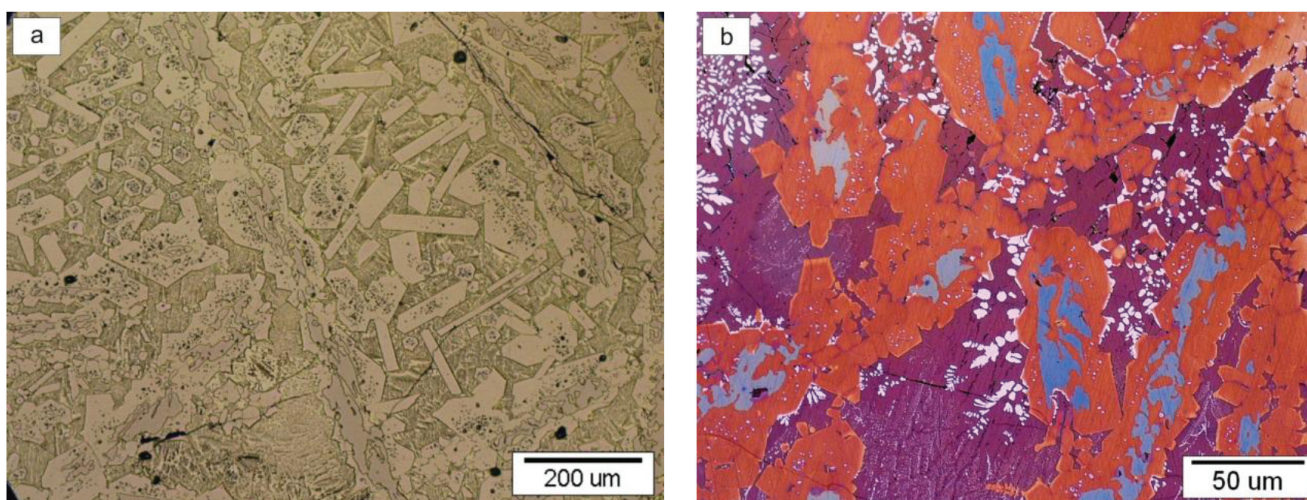
vsem kisline: HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, razredčene z destilirano vodo [1, 7, 8, 10].

Na **sliki 7a** je predstavljena mikrostruktura zlitine Al<sub>66</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>9</sub>, žarjene na 750 °C in počasi ohlajene v peči, in je bila jedkana s klasičnim jedkalom: 20 mL HF, 80 mL HNO<sub>3</sub> in 100 mL destilirane vode. Jedkalo odkrije kristalna zrna in kristalne meje, zelo težko pa razločimo različne faze. Barvno jedkana zlitina z vodno raztopino NaOH in NaCO<sub>3</sub> povzroči izrazit fazni barvni kontrast (**slika 7b**) [24, 27].

Mikrostruktura na **slikah 7a** in **b** je sestavljena iz: *i*-faze (ikozaedrična kvazikristalna faza),  $\lambda$  in L. Modra obarvana faza  $\lambda$ (Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>) je obdana z rdeče obarvano kvazikristalno ikozaedrično *i*-fazo, svetla faza  $\theta$ -(Al<sub>2</sub>Cu) je razporejena v vijoličnem heterogenem zlogu hitro strjene taline L [24, 27].

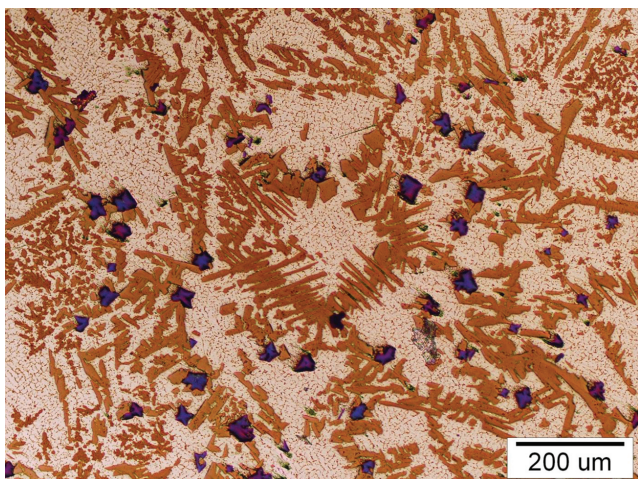
### 5.1 Obarvanje faz z lahкими elementi

Pri razvoju in načrtovanju kvazikristalnih zlitin Al-Mn-Be(B,Cu), ki vsebujejo različne deleže berilija (od masnega deleža 0,7 % do 4,0 %), smo naleteli na vprašanje, v katere faze se veže berilij. Berilij je lahek element z gostoto 1,85 g/cm<sup>3</sup>, je četrti v periodnem sistemu in ga je s spektroskopskimi metodami težko

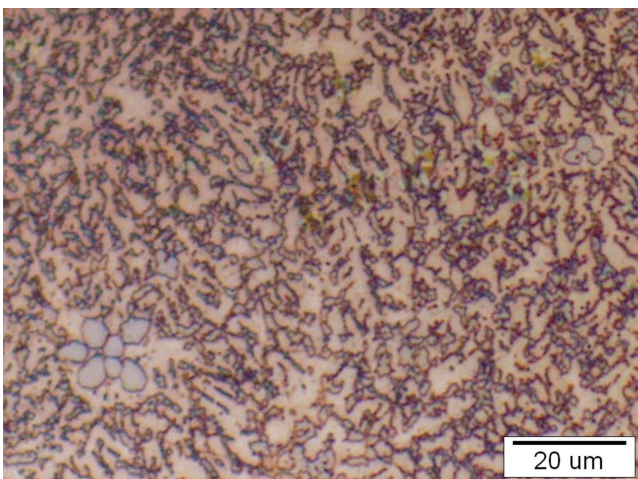


**Slika 7:** Mikrostruktura zlitine Al<sub>66</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>9</sub>, žarjena na 750 °C in počasi ohlajena v peči. Jedkano z: a) klasičnim jedkalom in b) barvnim jedkalom





**Slika 8:** Mikrostruktura zlitine  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_3\text{Be}_{11}$  z masnim deležem 4 % berilija, izdelane z litjem z zmernim ohlajanjem, v kateri so izrazito modro obarvane faze, ki imajo velik delež berilija. Uporabljeno jedkalo Weck.



**Slika 9:** Mikrostruktura kontinuirno lite zlitine  $\text{Al}_{94}\text{Mn}_2\text{Be}_2\text{Cu}_2$ , v kateri so primarni kvazikristalni delci in kvazikristalni eutektik, obe fazi sta obarvani rahlo modro in obe vsebujeta berilij. Uporabljeno jedkalo Weck.

identificirati. Posebno zahtevna je kvantitativna analiza berilija.

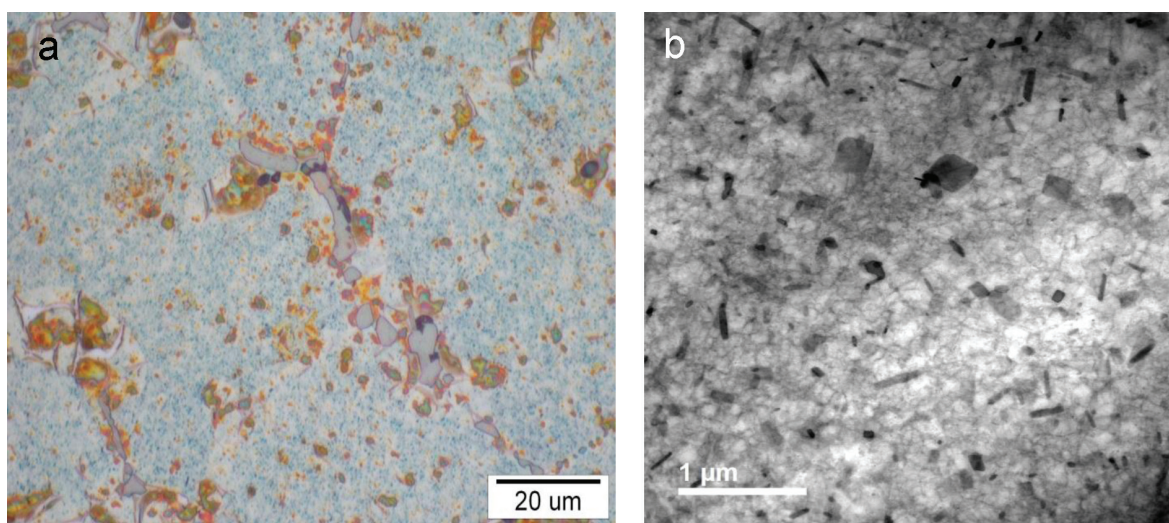
Kot uspešna kvalitativna metoda ugotavljanja berilijevih faz pa se je izkazalo tudi barvno jedkanje. Uporabili smo jedkalo Weck, ki je fazo z berilijem obarvalo modro.

Na **sliki 8** je predstavljena mikrostruktura zlitine  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_3\text{Be}_{11}$  z masnim deležem 4 % berilija, izdelane z litjem z zmernim ohlajanjem. Pri strjevanju se tvori večfazna mikrostruktura, ki vsebuje poleg  $\alpha$ -Al še večje količine intermetalnih faz  $\text{Be}_4\text{AlMn}$  in H-faze ( $\text{Al}_4\text{Mn}$ ). Faza  $\text{Be}_4\text{AlMn}$  z visokim deležem berilija se obarva modro. Prisotnost berilija in njegov delež v teh fazah smo potrdili tudi z drugimi metodami, predvsem z Augerjevo spektroskopijo (AES) in Tof-SIMS-metodo [24, 28].

Na **sliki 9** je mikrostruktura zlitine  $\text{Al}_{94}\text{Mn}_2\text{Be}_2\text{Cu}_2$ , izdelane z metodo kontinuirnega litja. Pri hitrem strjevanju so nastali primarni kvazikristalni delci in kvazikristalni eutektik, obe fazi sta obarvano rahlo modro in obe vsebujeta berilij. Pri hitrem strjevanju so kvazikristalni delci manjši, manjši pa je tudi delež berilija v primerjavi s fazo  $\text{Be}_4\text{AlMn}$ . Pri barvnem jedkanju z jedkalom Weck zato nismo dobili tako izrazitih barv.

## 5.2 Obarvanje nanodelcev

S svetlobnim mikroskopom, ki ima ločljivost okoli  $0,2 \mu\text{m}$ , ne moremo opredeliti velikosti in oblike nanodelcev, lahko pa ugotovimo njihovo prisotnost in razporeditev. Z uporabo modificiranega jedkala Weck smo ugotovili prisotnost majhnih izločkov v zlitini  $\text{AlMgSi1}$  z dodatkom cirkonija, ki je bila toplotno obdelana (**slika 10a**). Številni modro obarvani nanoizločki so v notranjosti kristalnih zrn. Njihova gostota je manjša v okolici kristalnih mej. Velikost, obliko in



**Slika 10:** a) Mikroskopski posnetek barvno jedkane mikrostrukture toplotno obdelane zlitine  $\text{AlMgSi1}$  z dodatkom cirkonija; b-d) HRTEM-posnetek izločkov v aluminijevi osnovi.





**Slika 11:** Svetlobni posnetek kvazikristalne zlitine  $\text{Al}_{89}\text{Mn}_2\text{Be}_2\text{B}_7$ , lite na vrteče bakreno kolo

vrsto izločkov pa lahko ugotovimo le z metodami, ki omogočajo slike pri večjih povečavah, mikrokemijsko analizo in rentgensko difrakcijo. Na **sliki 10b** je HRTEM- posnetek tanke kovinske folije, narejene iz vzorca zlitine na **sliki 10a**, kjer so v aluminijevi osnovi poleg izločkov  $\text{Mg}_2\text{Si}$  še druge vrste izločkov.

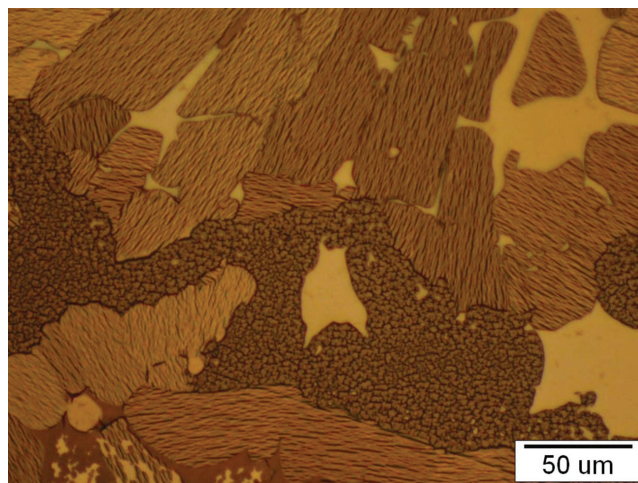
Na **sliki 11** je svetlobni posnetek kvazikristalne zlitine  $\text{Al}_{89}\text{Mn}_2\text{Be}_2\text{B}_7$  (z masnim deležem 0,77 % berilija in 2,97 % bora) lite na vrteče bakreno kolo. Pri barvnem jedkanju se kvazikristalni izločki, ki vsebujejo berilij in bor, obarvajo zelenkasto, v mikrostrukturi pa se odkrijeta še območji usmerjenega in enakoosnega strjevanja ter različno orientirana zrna. Lahko ugotovimo, da so zeleni izločki razporejeni po celotnem prerezu vzorca, in ne samo v zelo hitro strjenem območju.

### 5.3 Nastanek reliefa

Barvno jedkanje pa lahko poleg različnih barv, vpliva tudi na različen relief posameznih mikrostrukturnih sestavin. Raziskovalci so ugotovili, da mehanizem obarvanja ni povezan samo z nastankom plasti na različno orientiranih kristalnih zrnih in fazah, ampak tudi s hrapavostjo posameznih mikrostrukturnih sestavin [20]. Na **sliki 12** je mikrostruktura zlitine  $\text{Al}_{66,4}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{9,1}$ , žarjene na  $750\text{ }^\circ\text{C}$  in počasi ohlajene v peči. Različne faze ( $i$ ,  $\lambda$ ,  $\theta$  in  $\beta$ ) dobijo pri dolgotrajnem jedkanju v raztopini  $\text{NaOH}$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  različen relief. Aluminijeva osnova pa ostane gladka, kot da ne bi reagirala z jedkalom [27].

## 6 BAKER IN BAKROVE ZLITINE

V 60. in 70. letih prejšnjega stoletja sta dva uspešna metalografa, Heinz Klemm in E. Beraha, ugotovila in v literaturi opisala številna jedkala na osnovi natrijevega tiosulfata in kalijevega metabisulfita. Natrijev



**Slika 12:** Barvano jedkana mikrostruktura zlitine  $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_9$ , žarjene na  $750\text{ }^\circ\text{C}$  in počasi ohlajene v peči

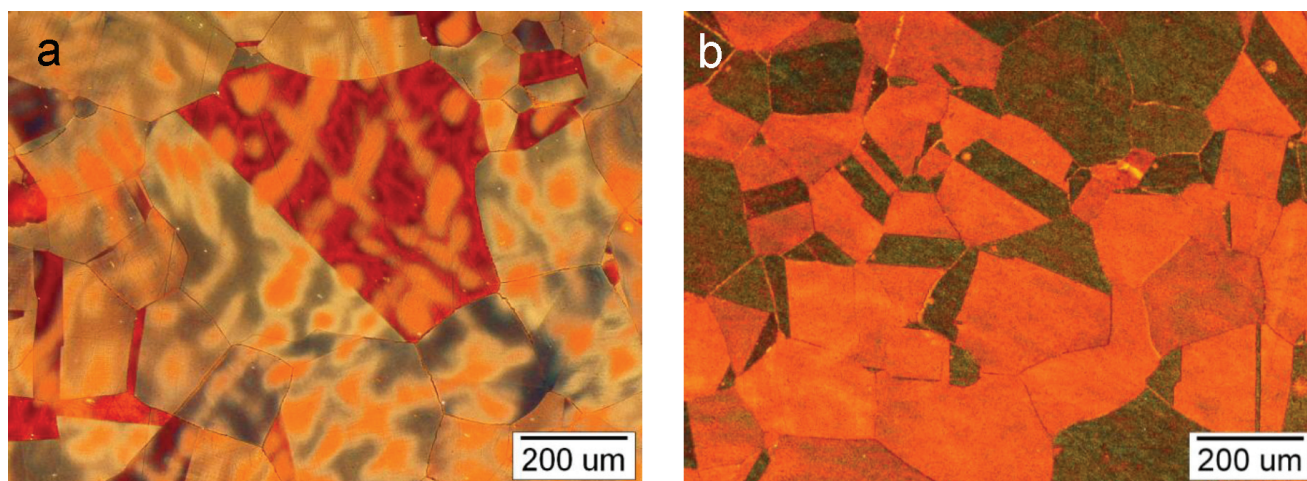
tiosulfat, ki je v uporabi tudi kot medicinsko sredstvo za razstrupljanje, in kalijev metabisulfit, ki se uporablja tudi za žveplanje mošta in vina, tvorita na površini vzorcev tanko sulfidno interferenčno plast. Najpomembnejša Klemmova jedkala so predstavljena v **tabeli 2** [29–32]. Beraha pa je naštetim sestavinam dodajal še klorovodikovo kislino, selen,  $\text{NH}_4\text{FHF}$  in druge komponente v različnih koncentracijah (**tabela 3**).

**Tabela 2:** Klemmova jedkala [29–32]

Jedkalo	Sestava	Za materiale
Klemm-1	25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ v 50 mL destilirane vode in 1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	jeklo, siva litina, $\beta$ -medenina, bakrove zlitine, cink in cinkove zlitine
Klemm-2	25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ v 50 mL destilirane vode in 5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$\alpha$ -medenina, kositer, mangan in jeklo
Klemm-3	2,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ v 5 mL destilirane vode in 20 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 45 mL destilirane vode	bron, monel (zlitina Ni, Cu in Fe)

**Tabela 3:** Berahova jedkala [29, 33–40]

Sestava jedkala	Za materiale
20 g $\text{CrO}_3$ 2 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1,7 g $\text{HCl}$ 100 mL destilirane vode	aluminijeve zlitine
24 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 3 g citronske kisline 2,4 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 100 mL destilirane vode	baker in bakrove zlitine
1g $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 100 mL destilirane vode	litine in jekla
10 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 100 mL destilirane vode	železo in jekla
20 mL $\text{HCl}$ 0,5–1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 100 mL destilirane vode	nerjavna jekla
20 mL $\text{HCl}$ 2,4 g $\text{NH}_4\text{FHF}$ 100 mL destilirane vode	nerjavna jekla



**Slika 13:** Mikrostruktura zlitine Cu-Ni-Be, jedkana z jedkalom Klemm II (10 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}$ , 2,5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  v vodni raztopini): a) lito stanje in b) toplotno obdelano stanje

Poleg jedkal za bakrove zlitine se je Beraha posvečal tudi jedkalom za jeklo [29, 33–40].

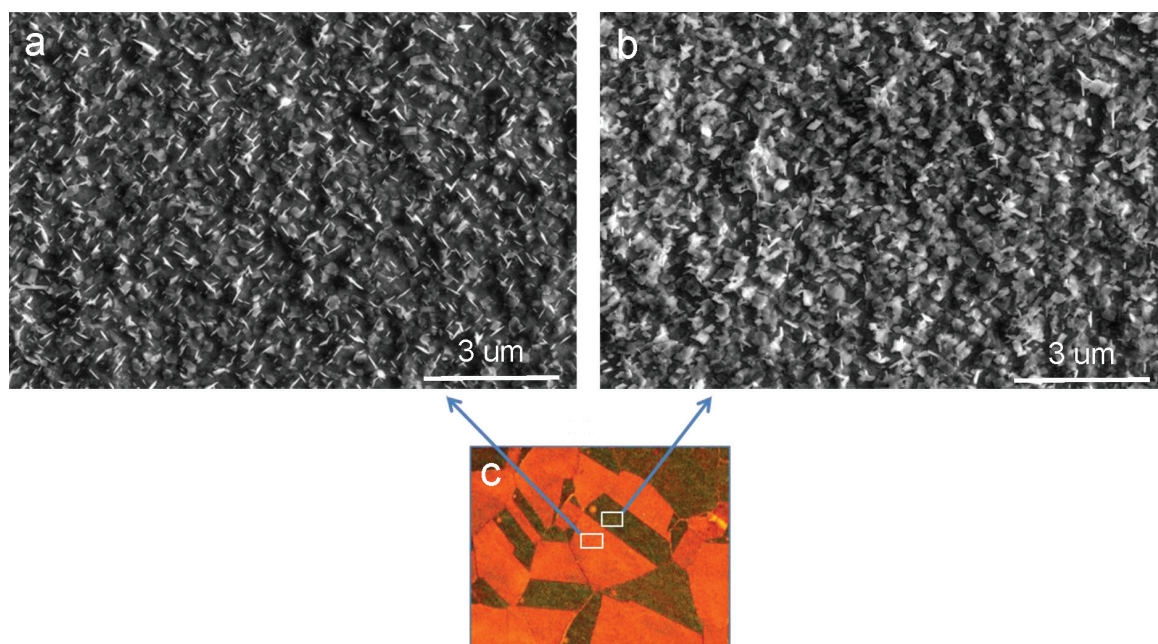
Na **sliki 13** je mikrostruktura zlitine Cu-Ni-Be, ki ima dobro kombinacijo lastnosti trdnosti in električne prevodnosti pri sobni in tudi pri povišanih temperaturah. Dobro temperaturno obstojnost zlitine omogočajo ploščati berilijevi izločki, ki nastanejo med staranjem. Za te izločke je značilno, da tudi pri dolgotrajnem žarjenju ne preidejo v kroglasto obliko in se tudi ne raztopijo.

Z barvnim jedkanjem odkrijemo kemijsko nehomogenost. V litem stanju barvno jedkanje odkrije kristalna zrna, kristalne meje in dodatno tudi nehomogeno dendritno strjevanje s kristalnimi izcejami (**slika 13a**). Po deformaciji in toplotni obdelavi z večkratnim žarjenjem dobimo rekristalizirano mikrostrukturo. Za

mikrostrukturo po toplotni obdelavi, ko nastanejo berilijevi izločki, so značilna različno obarvana kristalna zrna, kristalne in dvojčične meje (**slika 13b**). Novonastala kristalna zrna so manjša od dendritov, ki so nastali pri strjevanju (**slika 13a**).

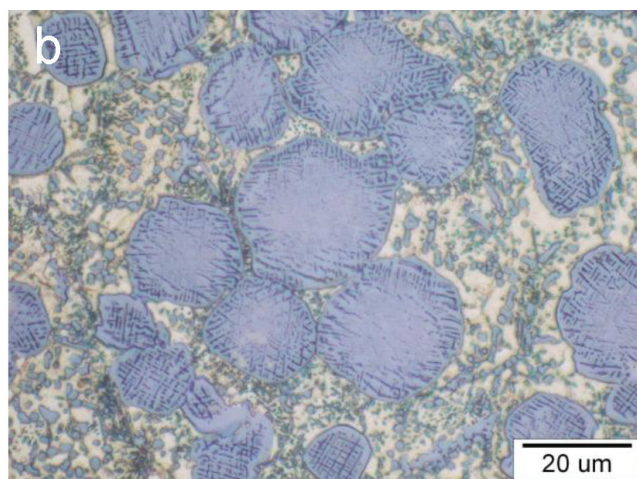
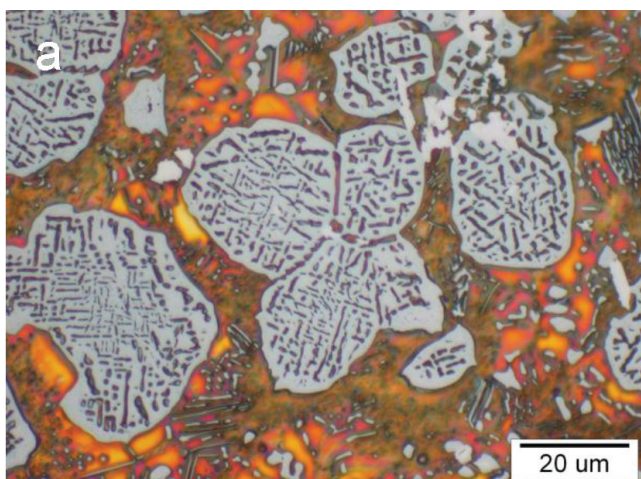
Z uporabo jedkala Klemm II, čas jedkanja 20 s, se površina obarva, vidimo pa kristalna zrna in pod kristalnimi zrni obrise dendritov, ki so nastali pri strjevanju. To so dejansko kristalne izceje, ki kažejo na kemijsko nehomogenost kristalnih zrn. Po daljšem času jedkanja (80 s) v isti raztopini pa na površini nastane debelejša sulfidna plast motne barve, ki poudari samo še kristalne meje, dvojčke in kristalna zrna.

Glede na analizo bi lahko sklepali, da na obarvanost mikrostrukture po barvnem jedkanju ne vpliva



**Slika 14:** Mikrostruktura zlitine Cu-Ni-Be, jedkane z jedkalom Klemm II (10 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}$ , 2,5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  v vodni raztopini): a, b) visokočljevostna elektronska mikrosposnetka, c) svetlobni mikrosposnetek z označenima območjema mikrosposnetkov a) in b).





**Sliki 15:** Svetlobni posnetek mikrostrukture aluminijevega bronca, jedkanega z: a) Klemmovim III jedkalom, b) klasičnim jedkalom za svetlo-temno, ki vsebuje HCl in železov klorid

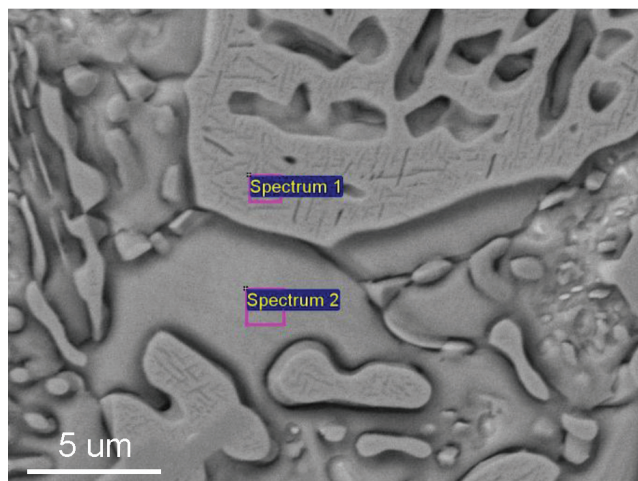
samo različna orientacija kristalnih zrn, ampak tudi razporeditev in usmerjenost nanoizločkov v zrnih (slika 14).

Sestavo raztopine Klemmovih barvnih jedkal lahko modificiramo glede na vrsto bakrovih zlitin, in ko ugotovimo ustrezno formulo, dobimo odlične rezultate za mikrostrukturno analizo. Modificiramo na način, da spreminjamo razmerje različnih komponent, dodajamo nove komponente raztopine in spreminjamo parametre jedkanja (čas, temperatura, način potapljanja v raztopino itd).

Klemmova jedkala so odlična za aluminij-nikljeve brone. Zelo dobro odkrijejo kemično nehomogenost

$\alpha$ -faze, ki je zmesni kristal bakra, aluminija in cinka. Na sliki 15a se ta nehomogenost razloči v različni barvi od rumene do rožnate. Globuliti primarno izločene  $\beta$ -faze (AlNi) in boridi imajo podobno sivo barvo. S klasičnim jedkalom za bakrove zlitine, ki vsebuje železov klorid in klorovodikovo kislino, ni mogoče razločiti kemične nehomogenosti  $\alpha$ -faze na sliki 15b).

Z mikrokemijsko EDS-analizo lahko ugotovimo različne deleže žvepla, kisika in ogljika, ki tvorijo oksidno-sulfidne tanke plasti na teh mikrostrukturnih sestavinah. Pri EDS-analizi  $\beta$ -faze, ki je enake barve po celotnem prerezu, ugotovimo masni delež samo okoli 0,38 % S, 1,13 % O in okoli 2,1 % C. Alfa faza, ki se močno razlikuje v barvnih odtenkih, pa ima veliko večje deleže žvepla, kisika in ogljika (slika 16 in tabela 4).



**Slika 16:** Mikrostruktura aluminij-nikljevega bronca, barvno jedkanega, in mesto EDS-mikrokemijske analize dveh različnih mikrostrukturnih sestavin (Tabela 4)

**Tabela 4:** Kemična sestava globulitne beta-faze po jedkanju (spekter 1) in zmesnega kristala alfa po jedkanju (spekter 2)

Spekter/element masni delež (%)	C	O	Al	Si	S	Ni	Cu
Spekter 1	2,1	1,1	22,7	4,3	0,4	69,4	
Spekter 2	6,2	3,6	3,8		4,1		82,3

## 7 SKLEP

Barva je lahko zelo koristna pri prepoznavanju mikrostrukturnih sestavin kovinskih materialov. Namen članka je opozoriti na že dolgo obstoječe, a ne več tako popularne metode karakterizacije, ki pa so preproste, hitre in poceni. Kljub številnim možnostim digitalne obdelave slike so tehnike barvnega jedkanja še vedno zelo uporabne pri kontroli kvalitete kovinskih materialov kot tudi v znanstvene namene. Naloga metalografov je ugotoviti čim bolj optimalne parametre jedkanja, kemične sestave jedkal in postopke predpriprave površine vzorcev različnih kovinskih materialov ter razumevanje in pravilna interpretacija dobljenih rezultatov.

Pri tem pa se trudimo ugotoviti in preizkusiti jedkala, ki so čim manj strupena, smrdljiva in hlapna ter kot taka prijazna za uporabnika in okolje. Jedkalo Weck ustreza tem merilom, saj ni tako kemično agresivno in tudi ne povzroča močnega ali strupenega

izhajanja hlapov. Tudi Klemmova jedkala so iz sestavin, ki se uporabljajo v medicini in v prehranski industriji in so prijazna za uporabnika.

## 8 LITERATURA

- [1] ASM Handbook, Volume 9, Metallography and Microstructures, ur. George, F., Vander Voort, ASM International, Materials Park, 2004
- [2] [www.shef.ac.uk/aps/about/sorby](http://www.shef.ac.uk/aps/about/sorby)
- [3] L. E. Samuels, Metallographic Polishing by Mechanical Methods, 4. izdaja, ASM International, 2003, str. 345
- [4] K. Geels, Metallographic and Materialographic Specimen Preparation, Light Microscopy, Image Analysis, and Hardness Testing, ASTM International, West Conshohocken, 2007
- [5] S. Spaić, Metalografska analiza, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Oddelek za montanistiko, Ljubljana, 1993
- [6] A. Sauveur, The metallography and heat treatment of iron and steel, Sauveur and Boylston, Cambridge, 1916, str. 518
- [7] G. F. Vander Voort, Metallography: Principles and Practice, ASM International, Materials Park, Ohio, 1999
- [8] ASM Metals Handbook, Vol. 8: Metallography, Structures and Phase Diagrams, ASM International, Materials Park 1973
- [9] [www.georgevandervoort.com](http://www.georgevandervoort.com)
- [10] G. Petzow, Metallographic Etching, 2nd Edition: Techniques for Metallography, Ceramography, Plastography, ASM International, 1999
- [11] Applications of Modern Metallographic Techniques, ASTM STP 4804; 80. izdaja od ASTM special technical publication, American Society for Testing and Materials, ASTM International, 1970, 272 strani
- [12] Kardos, Z. Gácsi, P. J. Szabó, *Materials Science Forum*, 537–538 (2007), str. 389–396,
- [13] P. J. Szabó, I. Kardos, *Mater. Charact.*, 61 (2010), 814–817
- [14] E. Beraha, B. Shpigler, Color Metallography, 1. izdaja, ASM, Metals Park, Ohio, 1977
- [15] L. Gao, Y. Harada, S. Kumai, *Mater. Charact.*, 107 (2015), 426–433
- [16] L. Gao, Y. Harada, S. Kumai, *Mater. Charact.*, 107 (2015), 434–452
- [17] S. M. A. Boutorabi, J. Campbell, *Mater. Charact.*, 31 (1993), 127–132
- [18] Ray, S. Dhua, *Mater. Charact.*, 37 (1996), 1–8
- [19] C. F. Yeung, H. Zhao, W. B. Lee, *Mater. Charact.*, 40 (1998), 201–208
- [20] J. Zhou, Colour metallography of cast iron, Chapter 1, China Foundry, 9 (2009), 152–157
- [21] P. J. Szabó, A. Bonyár, *Micron*, 43 (2012), 349–351
- [22] Maltais, D. Dubé, F. Roy, M. Fiset, *Mater. Charact.*, 54 (2005), 315–326
- [23] Maltais, M. Fiset, G. Laroche, S. Turgeon, D. Dubé, *Mater. Charact.*, 52 (2004), 103–119
- [24] T. Bončina, Stabilizacija in identifikacija kvazikristalnih faz v zlitinah na osnovi Al-Mn-Be, doktorska disertacija, Ljubljana, 2010
- [25] E. Weck, E. Leistner, Metallographische Anleitung zum Farbätzen nach dem Tauchverfahren, Part III, DVS, Düsseldorf, 1986
- [26] T. Zwiég, *Praktische Metallographie*, 38 (2001) 2
- [27] T. Bončina, Karakterizacija kvazikristalnih zlitin Al-Cu-Fe in Al-Mn-Be, magistrsko delo, Ljubljana, 2006, 72 str.
- [28] F. Zupanič, B. Markoli, I. Naglič, T. Weingärtner, A. Meden, T. Bončina, *Microscopy and microanalysis*, 19 (2013) 5, 1308–1316
- [29] *Microscopy Today*, 13 (2005) 6, [www.microscopy-today.com](http://www.microscopy-today.com)
- [30] H. Klemm, Color Etching of the Fine Structure of Metals with Sodium Thiosulfate, Metallkundliche, Vol 45, Verlag Technik Berlin, 1952, str. 51
- [31] H. Klemm, *Pr. Metallogr.*, 5 (April 1968), 163
- [32] M. Beckert, H. Klemm, Handbuch der metallographischen Ätzverfahren DVG, Leipzig 1985
- [33] E. Beraha, *J. Iron Steel Inst. Jpn.*, 203 (May 1965), 454
- [34] E. Beraha, *J. Iron Steel Inst. Jpn.*, 204 (March 1966), 248
- [35] E. Beraha, *Met. Prog.*, 90 (Sept. 1966), 135
- [36] E. Beraha, *J. Iron Steel Inst. Jpn.*, 205 (Aug 1967), 866
- [37] E. Beraha, *Pr. Metallogr.*, 4 (Aug. 1967), 416
- [38] E. Beraha, *Pr. Metallogr.*, 5 (Aug. 1968), 443
- [39] E. Beraha, *Pr. Metallogr.*, 7 (March 1970), 131
- [40] E. Beraha, *Pr. Metallogr.*, 7 (May 1970), 242