

Hauptarten der Aetzerscheinungen und die metallographischen Aetzverfahren.

Von J. Czochralski in Berlin-Karlshorst¹⁾.

(Hierzu Tafel 13 und 14.)

A. Hauptarten der Aetzerscheinungen.

Die gebräuchlichen metallographischen Aetzverfahren gehen im wesentlichen darauf aus, die Einzelkristalle auf Metallschliffen abzugrenzen, teils indem sie nur die Korngrenzen bloßlegen, teils indem sie die einzelnen Kristallfelder ent-

weder verschieden färben oder gemäß ihrer Neigung zu den Kristallachsen verschieden stark aufrauen oder auch wohl begrenzte Gebilde, die sogenannten Aetzfiguren, auf den einzelnen Kristallen bloßlegen.

Man hat demnach zu unterscheiden zwischen:

1. Kristallgrenzen-Aetzung,
2. Kristallfelder-Aetzung,
3. Kristallfiguren-Aetzung.

¹⁾ Bericht aus der Materialprüfungsanstalt der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, Kabelwerk Oberspree.

1. Die Kristallgrenzen-Aetzung. In Abb. 1 erkennt man auf der Schlifffebene eine polygonale Zeichnung, die durch ein Maschenwerk feiner Linien hervorgerufen wird. Die feinen Linien entsprechen den Schnittlinien der Schlifffebene mit den Kristallbegrenzungsflächen. Die Grenzlinien erscheinen schon bei mäßiger Vergrößerung als Bänder von geringerer oder größerer Breite¹⁾. Man hat bereits an Hand zahlreicher Hypothesen das Auftreten dieser Grenzschichten zu erklären versucht, ohne daß sich eine dieser Vorstellungen endgültig durchgesetzt hätte. Daß die Grenzlinien zwischen den Polygonen lediglich durch lamellenartige Lücken (Kapillarspalten) zustande kommen, ist ebensowenig wahrscheinlich wie die uneingeschränkte Annahme der Anwesenheit von Fremdstoffen zwischen den Berührungsflächen der Kristalle. Durch tatsächliche Beobachtungen sind diese Anschauungen jedenfalls nicht gestützt. Gelegentliche Anwesenheit von Kapillarlücken, unlöslichen Fremdstoffen oder neuen Phasen zwischen den Begrenzungsflächen der Kristalle kann natürlich eine zusätzliche Wirkung ausüben und eine Verbreiterung der natürlichen Grenzschichten hervorrufen.

Auch die vielfach verbreitete Annahme, daß die Grenzschichten aus amorphem Metall bestehen, steht mit dem unverlierbaren Richtungssinn (Vektorialität) der Metallkristalle im Widerspruch.

Am ungezwungensten lassen sich die Grenzschichten als Wände umgelagerter und in der Richtung der Spannungslinien der Oberflächenenergie und der Adsorptionskraft — die eine zwangsweise Gleichlagerung der Moleküle bewirken — abgelenkter Elementarteilchen auffassen. Diese Schlußfolgerung ist um so wahrscheinlicher, als bei stark verfestigten Metallen eine tiefgreifende Verlagerung des regelmäßigen Raumgitters der Kristalle bereits eindeutig nachgewiesen worden ist.

Diese feinen Grenzschichten bilden also gleichsam ein Gerippe, das offenbar eine Sonderstellung im Gefüge einnimmt. Nun ist es bekannt, daß die Löslichkeit von verfestigten und nicht verfestigten Metallen im allgemeinen verschieden ist, und daß auch die Grenzschichten zwischen den Berührungsflächen der Kristalle den Lösungsmitteln anderen Widerstand entgegenzusetzen wie das eingekapselte Korninnere.

Die Löslichkeitsunterschiede stehen mit den Aetzerscheinungen an Schlifffen insofern in guter Übereinstimmung, als bei Metallen, wie Eisen, die durch Verfestigung löslicher werden, das Lösungsmittel die Grenzschichten stärker angreift als das Korninnere und an Stelle der Grenzschichten feine Furchen ausätzt.

Gegenteiliges Verhalten zeigen Metalle, bei denen durch Verfestigung der Lösungswiderstand

erhöht wird, beispielsweise Kupfer und Aluminium. Die Grenzschichten bleiben hier in der Regel als schwach vorstehende Metallrippen zurück.

Die voreilende bzw. nachbleibende Aetzbarkeit der Grenzschichten ist schon wiederholt als Kennzeichen von Verfestigung gedeutet worden, indes können bei sehr geringen Spannungsunterschieden die Versuchsergebnisse durch zahlreiche Störungsercheinungen, beispielsweise innere Spannungen u. dgl., leicht getrübt werden. Aber auch noch andere Beobachtungstatsachen, z. B. der korndurchquerende (intragranulare) Bruchverlauf, die Abhängigkeit der Festigkeit vom prozentualen Querschnittsanteil der Grenzschichten sprechen zugunsten eines Festigkeitsvorsprungs der Grenzstände.

2. Die Kristallfelder-Aetzung. Abb. 2 gibt zu erkennen, daß die Aetzung den Bereich jedes Kristalles durch Helligkeitsunterschiede klar anzeigt. Bei bestimmten Winkeln zwischen den Lichtstrahlen und seinen Achsen erreicht jeder Kristall ein Höchst- und Niedrigstmaß von Helligkeit; Relativbewegungen zwischen Schliff und Lichtquelle verändern die Helligkeitsverteilung

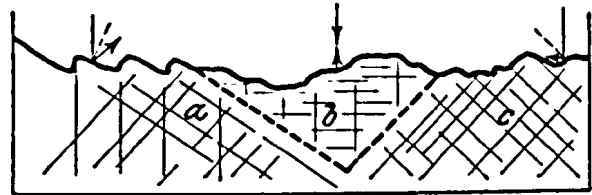


Abbildung 4. Schematische Darstellung einer ungleich reflektierenden Schlifffebene. Schnitt senkrecht zur Schlifffebene.

auf dem Schliff. Die Erscheinung kann zweckmäßig als dislozierte (unterbrochene) Reflexion bezeichnet werden.

Das Lichtspiel zeigt weitgehende optische Übereinstimmung mit dem sogenannten „Labradorisieren“. Am Labrador, einem geschätzten Luxusbaustein, dürfte jedem diese eigentümliche, in Abb. 3 wiedergegebene Glitzererscheinung vielfach aufgefallen sein. Bei diesem Mineral sind die Glitzererscheinungen bekanntlich auf innere Reflexe an Einlagerungen, an Luftporen oder an Kapillarspalten zurückzuführen. Je nach der Regelmäßigkeit der Anordnung solcher Einschlüsse kommen auch entsprechend regelmäßige Reflexbilder zustande.

Die Helligkeitsunterschiede an geätzten Metallschliffen, wie sie Abb. 2 veranschaulicht, werden hervorgerufen durch gesetzmäßige, treppenartige Ausfressungen, die mit der Kristallstruktur im innigen Zusammenhang stehen und die, stark vergrößert, in der schematischen Abb. 4 wiedergegeben sind. Die Abbildung stellt einen Schnitt senkrecht zur Schlifffläche dar. Jeder Kristall wird entsprechend der Lage seiner Achsen zur Schlifffläche anders angeätzt. Der Kristall b wird z. B. infolge der günstigen Lage der reflek-

¹⁾ Vom Verfasser wurden bei sehr reinen Kupfer-Zink-Legierungen Grenzschichten von etwa 0,1 mm Breite beobachtet.

tierenden Flächen mehr Licht in der Richtung der optischen Achse (senkrecht zur Schlißfläche) zurückwerfen als die Kristalle a und c, bei denen die reflektierenden Flächen ungünstiger gelegen sind. Infolgedessen wird bei einer Beleuchtung senkrecht zur Schlißfläche der mittlere Kristall heller erscheinen als die beiden übrigen.

Eine andere Aetzerscheinung, die beim Zusammenkristallisieren mehrerer verschiedener Stoffe zu sogenannten gleichteiligen (homogenen) Mischkristallen mehr oder weniger unbegrenzter Zusammensetzung zu beachten ist, erklärt sich durch die Vorgänge beim Erstarren. Man nennt sie Mischkristalle, weil in ihnen die Moleküle nicht, wie in Verbindungen oder Doppelsalzen, chemisch gebunden, sondern mechanisch vermischt auftreten. Die Anordnung der verschiedenen kleinsten Teilchen ist zwar gesetzmäßig, ihre Verteilung ist es dagegen nicht immer, insbesondere nicht bei Metallen.

Abb. 5 zeigt einen Schnitt durch einen ungleichteiligen (inhomogenen) Kupfer-Zink-Mischkristall. Der Kristall ist nicht gleichmäßig zusammengesetzt; man erkennt es an dem Auftreten zweier unscharf voneinander abgegrenzter Bestandteile. Der zunächst ausgeschiedene dunkle Kernbestandteil a ist gemäß einer bekannten empirischen Erstarrungsregel stets reicher an dem höher schmelzenden Bestandteil, in unserm Fall also an Kupfer, als seine Umgebung, in der er gleichsam eingebettet ist. Mischkristalle sind demnach vielfach ungleichmäßig zusammengesetzt. Nur wenn bei der Erstarrung oder beim späteren Glühen kräftige Diffusionsenergien gewaltet haben, wird die Verteilung der kleinsten Teilchen im Kristall eine gleichmäßige sein (s. Abb. 6). Die Anordnung des dunklen Bestandteils ist tannenbaumartig gesetzmäßig. Dies kommt daher, daß rasch wachsende Kristalle nicht sogleich ihre volle Gestalt annehmen, sondern an Ecken und Kanten infolge besserer Ableitung der Kristallisationswärme und größerer Dichte des Diffusionsstromes in ihrem Wachstum begünstigt werden. Diese voreilig erstarrten Gerippe bezeichnet man allgemein als Wachstumskristalle, Kristallskelette oder Dendriten und Kristalle mit entmischten Skelettkernen als geschichtet oder dendritisch.

Einige Metalle, wie Wismut und Zink, zeichnen sich durch eigenartige Skelettformen aus. In Abb. 7 sind Wachstumskristalle von Wismut abgebildet; kennzeichnend für Wismut ist die immer wiederkehrende mäanderlinienartige Ausbildung der Kristallskelette.

3. Die Kristallfiguren-Aetzung. Durch Verwendung geeigneter Aetzmittel können auch auf den Kristallen Gebilde bloßgelegt werden, die den in der Mineralogie planmäßig durchforschten Aetzfiguren völlig ähneln (vgl. Abb. 8). Abb. 9 stellt einen schematischen Schnitt senkrecht zu einer Schlißfläche mit Aetzfiguren dar. Grundsätzliche Unterschiede zwischen Abb. 9 und Abb. 4 bestehen

nicht; Abb. 9 unterscheidet sich nur durch die regelmäßige und scharfe Ausbildung der Kanten und Ecken.

Die Aetzfiguren sind auf ein und derselben Kristallfläche ähnlich und kongruent gelegen, sie haben auch zur Fläche selbst die gleiche Lagerung. Auf kristallographisch gleichwertigen Flächen sind die Aetzfiguren gleichartig und auf kristallographisch verschiedenen Flächen verschiedenartig. Ihre Gestalt steht mit dem Symmetriegrad der Kristalle im innigsten Zusammenhang.

Die Größe der Aetzfiguren und unter Umständen auch ihre Gestalt ist von den verschiedenen Aetzmitteln sowie von der Aetzdauer abhängig (vgl. Abb. 10 und 11). Würde es sich bei den Aetzfiguren um Miniaturkristalle konstanten Volumens handeln, so wäre dieser Wechsel nicht möglich.

Bedecken die Aetzfiguren, wie in Abb. 8, ganze Kristallflächen, so spricht man wohl auch

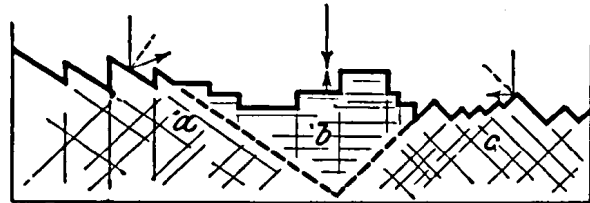


Abbildung 9. Schematische Darstellung einer Schlißebene mit Aetzfiguren. Schnitt senkrecht zur Schlißfläche.

vom Aetzgefüge. In Abb. 12 ist das Aetzgefüge eines Gold-Magnesium-Mischkristalles wiedergegeben. Durch starkes Aetzen mittels Bromsalzsäure ist der eine Bestandteil teils oder völlig ausgelöst worden, der andere als Gerippe zurückgeblieben. Ganz ähnliches Gefüge kann man auch bei den nichtdendritischen technischen Zinnbronzen mit etwa 10% Zinn nach kräftigem Aetzen mittels Ammoniak beobachten. Der Schliff wird nur zur Hälfte in die Aetzflüssigkeit eingetaucht. An der Berührungslinie Ammoniak-Luft ist der Angriff am stärksten. Die Aetzdauer beträgt eine bis mehrere Stunden. Auch hier bleibt der eine Bestandteil gewissermaßen als ein von dem Aetzmittel unangreifbares Fachwerk zurück (vgl. Abb. 13). In Abb. 14 bis 17 sind Gefügebilder von Rohzinkkristallen wiedergegeben. Ob es sich hierbei nur um das eigentliche Aetzgefüge, um Zwillinge, Dendriten, Spaltflächen o. dgl. handelt, wurde seinerzeit nicht näher untersucht. Gegen Spaltflächen sprechen die großen Nadeln (vgl. Abb. 15) mit deutlich sichtbarer Eigenstruktur sowie die hellen Nadeln in Abb. 16. Austenit-ähnliche Gebilde (Abb. 17) sind am häufigsten.

Die Untersuchung der Aetzerscheinungen führt zu dem Ergebnis, daß die Lösungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Achsenrichtungen der Kristalle verschieden ist und nur in den kristallographisch

gleichwertigen Richtungen übereinstimmt. Das Auftreten regelmäßig begrenzter Aetzfiguren ist, wie die dislozierte Reflexion, nur Stoffen eigen, die eine gesetzmäßige Verkettung der kleinsten Teilchen aufweisen. Die Kristallfiguren-Aetzung bildet ein wertvolles kristallographisches und, wie weiter gezeigt wird (s. Abschnitt B), auch ein wichtiges technologisches Prüfverfahren.

B. Abhängigkeit der Aetzerscheinungen von der Kaltbearbeitung.

Zu ganz anderen mikroskopischen Erscheinungen gelangt man, wenn man das Gefüge der meisten kaltgereckten Metalle einer eingehenden Prüfung unterzieht. Alle Erscheinungen, die an eine nur den kristallisierten Stoffen eigentümliche gesetzmäßige Verkettung der kleinsten Teilchen gebunden sind, verschwinden in dem Grade, wie die Verfestigung zunimmt.

In Abb. 18 ist das in Abb. 2 wiedergegebene Metallstück nach äußerst kräftiger Kaltreckung dargestellt. Die Abbildung läßt erkennen, daß die dislozierte Reflexion auf Schlifflinien kaltgereckter Metalle verwaschen wird bzw. im Endzustand höchster Verfestigung völlig verschwindet. Die Grenzschichten zwischen zwei benachbarten Kristallen werden dagegen, da sie beim Kaltrecken infolge überwiegender Oberflächenenergie und Adsorptionskraft der gewaltsamen Gleichlagerung am längsten Widerstand bieten, in der Regel nur schwer völlig zerstört. Bei fortgesetzter Aetzung wird das Gefüge griesig, und schließlich entstehen statt regelmäßig begrenzter Aetzfiguren zahlreiche unregelmäßige und verwaschene Aetzgruben und Aetzhügel auf der Schlifflfläche.

Durch das Kaltrecken wird die gesetzmäßige Verkettung der kleinsten Teilchen gestört. Punkt-reihen, die ursprünglich eine gerade Linie bildeten, werden nach und nach in solche umgewandelt, die irgendeiner nach Maßgabe der inneren Kräfte ununterbrochen verlaufenden Raumkurve folgen. Die ursprünglich regelmäßige Raumgitterstruktur eines Kristalls wird bei fortgesetzter Formänderung unter Bildung mehr oder weniger verlagelter Uebergangszonen völlig verwirrt und die Kristalle selbst gestreckt, verzerrt und verbogen. Erst nachdem bei einer bestimmten Uebergangsgrenze die Bildsamkeit des Metalls durch das Kaltrecken gänzlich erschöpft ist, das Arbeitsgut also bis zum Bruch angestrengt und verfestigt ist, tritt ein Aufbrechen der einzelnen Kornindividuen ein. In Abb. 18 ist noch jeder ursprüngliche Kornverband deutlich zu erkennen (s. Abb. 19); nur am Rande, an dem die Formbarkeit des Metalls völlig erschöpft war, traten Brüche auf. Würden die Kristalle, wie vielfach noch angenommen wird, beim Kaltrecken in mikroskopische Teilchen zerfallen, so müßte dies auch optisch nachweisbar sein. Der Kornverband stark gereckter Metalle bleibt aber, wie der

mikroskopische Befund lehrt, unzertrümmert erhalten.

Wesentlich leichter erfolgt das Aufbrechen der gereckten Kristallkörner durch Wärme. Ein vorübergehendes Ausglühen kürzester Dauer genügt schon, um eine völlige Neuordnung des Gefüges zu schaffen. Jede infolge ähnlicher Lagerung erstzeitig eingeformte, aber wegen der vorangegangenen Strukturverwirrung im Kristall willkürlich orientierte Molekelgruppe trachtet ein Höchstmaß an Raum zu beherrschen und führt zur Bildung winziger neuer Kristallkerne in dem ursprünglichen Korn. Je länger die molekulare Beweglichkeit anhält, desto mehr werden die zahllosen Kristalle und Kristallkerne sich zu größeren Kristallen zusammenscharen. In Abb. 20 hat der Druck von beiden Walzen her nur bis zu einem Viertel der Dicke des Arbeitsgutes kräftig gewirkt; beim nachfolgenden Glühen sind die stark gereckten Körner am Rande zerfallen,

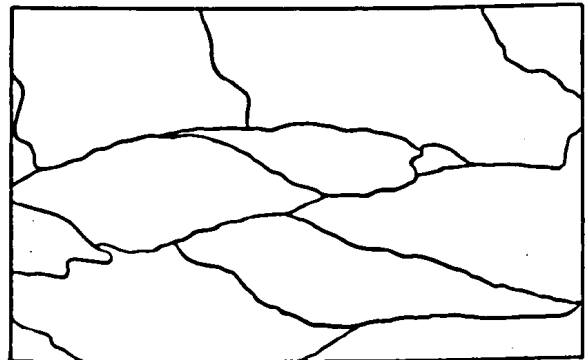


Abbildung 19. Schematische Darstellung des Kornverbandes zu Abbildung 18.

die gar nicht oder nur schwach gereckten im Innern im wesentlichen unverändert geblieben.

Bei vielen kaltgereckten Metallen, wie Kupfer, Gold, Blei und ihren Mischkristallen gleicher Formart, werden im geätzten Querschnitt eigentümliche Liniensysteme beobachtet, die infolge der anfänglichen Neigung geordneter Verschiebung der kleinsten Teilchen in kristallographisch definierten Gleitebenen schlechthin als geometrisch ebene Gebilde erscheinen, im Grunde aber verlagerte Molekularverbände von beträchtlicher Schichtdicke darstellen (Abb. 21). Diese Metalle zeigen auch starke Neigung zur Zwillingsbildung. Durch bleibende Formänderung werden nämlich an zahlreichen Stellen ganze Teile eines Kristalls in andere kristallographische Lage (Zwillingslage) umgedreht. Beim nachträglichen Glühen nimmt die Zahl der Zwillinge noch wesentlich zu, indem die zwangsweise verlagerten Moleküle bei hinreichender molekularer Beweglichkeit in die vorgebildeten möglichen Zwillingslagen einschnappen, so daß die Kristalle von Zwillingen völlig durchsetzt erscheinen (s. Abb. 22). Es handelt sich hierbei teils um strukturelle, teils kristallographische Zwischenerscheinungen, die

J. Czochralski, Berlin: Hauptarten der Aetzerscheinungen und die metallographischen Aetzverfahren.

× 560

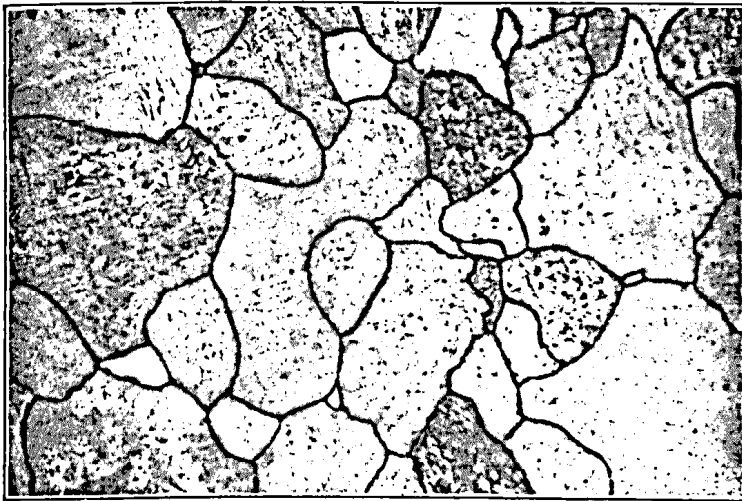


Abbildung 1. Kristallgrenzen-Aetzung. Reines Eisen; die Grenzschichten der Kristalle sind als dunkle Linien sichtbar. Geätzt mit alkoholischer Pikrinsäure. Aufnahme von Guertler (Ausschnitt).

× 26

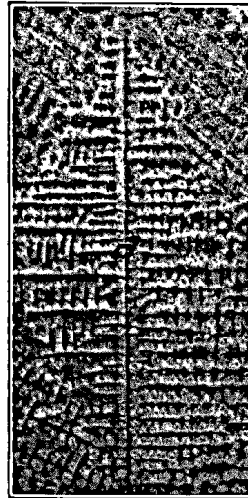


Abbildung 5. a) ungleichmäßig zusammengesetzter (dendritischer) Kupfer-Zink-Mischkristall; ätzpoliert mit ammoniakgetränktem Wattebausch.

× 26

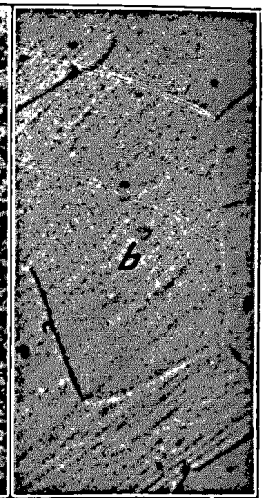


Abbildung 6. b) gleichmäßig zusammengesetzter (homogengeglühter) Kupfer-Zink-Mischkristall; ätzpoliert mit ammoniakgetränktem Wattebausch.

× 2



Abbildung 2. Kristallfelder-Aetzung. α -Messing; die einzelnen Kristalle werden infolge ungleicher Oberflächen-Reflexion durch Helligkeitsunterschiede angezeigt. Geätzt mit 10prozentiger Ammoniumpersulfatlösung.

× 70

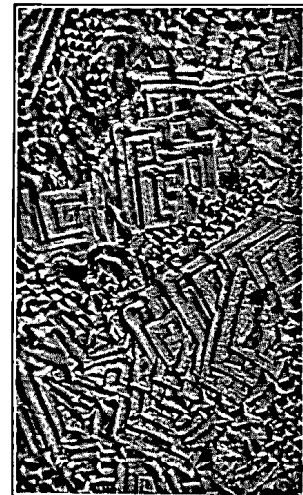


Abbildung 7. Wismutkristalle mit kennzeichnenden mäanderlinienartigen Skeletten.

Nat. Größe

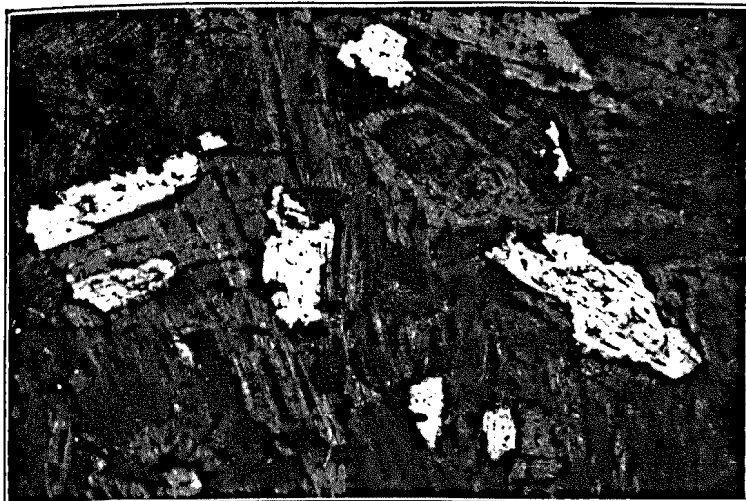


Abbildung 3. Glitzererscheinungen (Labradorisieren) am Labrador, hervorgerufen durch innere Reflexe an Einlagerungen. Ungeätzt

× 210



Abbildung 8. Kristallfiguren-Aetzung. Kupferkristall mit Aetzfiguren. Geätzt mit 10prozentiger Ammoniumpersulfatlösung.

× 210

× 210

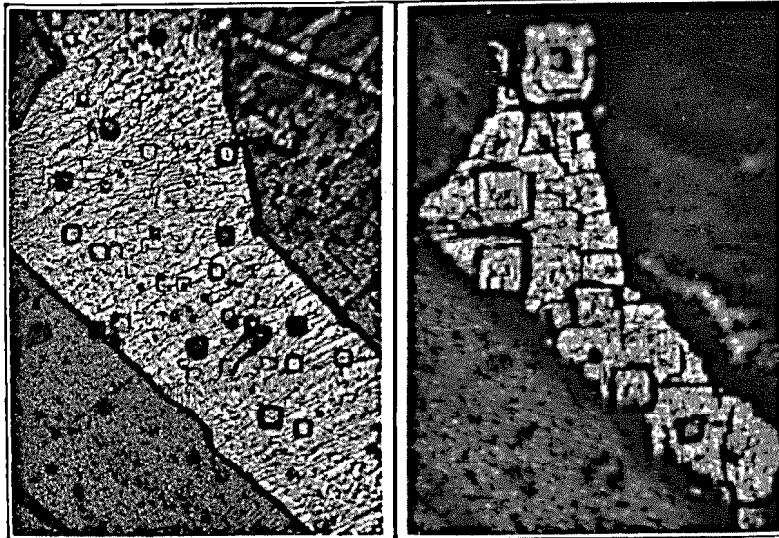


Abbildung 10.

Abbildung 11.

Aetzabbau eines Kupferkristalls in 10prozentiger Ammoniumsulfatlösung.
 Abb. 10 nach 10 min, Abb. 11 nach 50 min langer Aetzung.

× 100

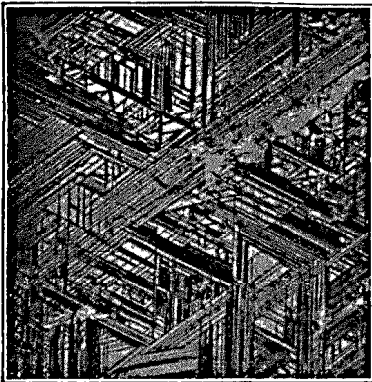


Abbildung 12. Aetzgefüge
 eines Gold-Magnesium-Mischkristalls
 Geätzt mit Bromsalzsäure,
 Aufnahme von Krassow.

× 465

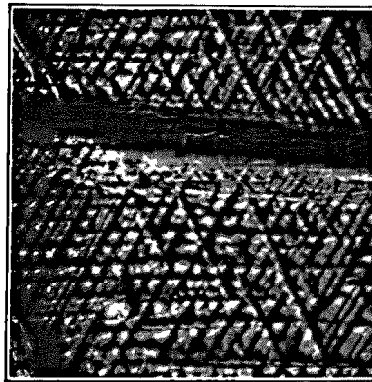


Abbildung 13. Aetzgefüge,
 eines Kupfer-Zinn-Mischkristalls
 Geätzt mit Ammoniak

× 70

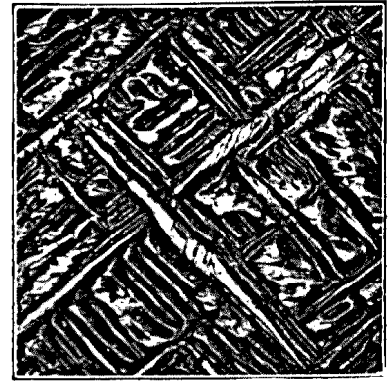


Abbildung 14. Aetzgefüge
 eines Rohzink-Kristalls.
 Geätzt mit konzentrierter Chromsäure.

× 70

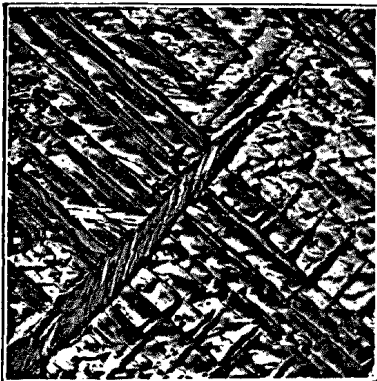


Abbildung 15. Aetzgefüge
 eines Rohzink-Kristalls. Große Nadeln
 mit Eigenstruktur.
 Geätzt mit konzentrierter Chromsäure.

× 465

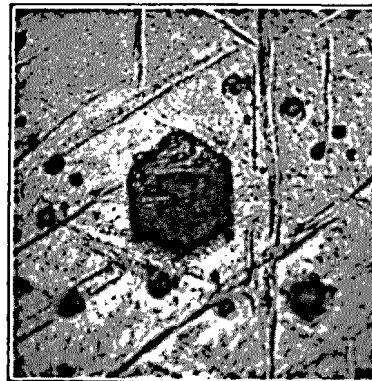


Abbildung 16. Aetzgefüge
 und Aetzfiguren auf einem Rohzink-
 Kristall.
 Geätzt mit konzentrierter Chromsäure.

× 70



Abbildung 17. Aetzgefüge
 eines Rohzink-Kristalls mit austenit-
 ähnlichen Nadeln.
 Geätzt mit konzentrierter Chromsäure.

J. Czochralski, Berlin: Hauptarten der Aetzerscheinungen und die metallographischen Aetzverfahren.

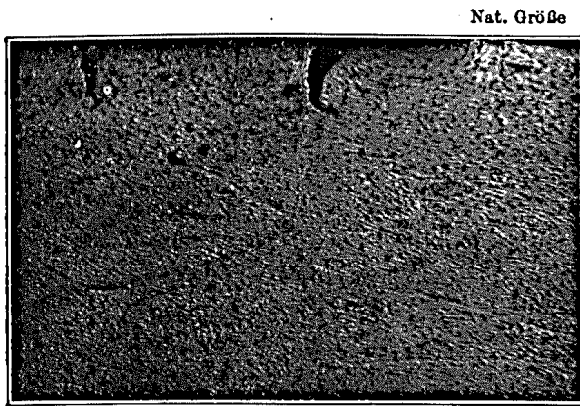


Abbildung 18. Das in Abb. 2 dargestellte Metallstück nach dem Kaltrecken. Kornverbände erhalten, Korninneres bis zur Homöotropie verlagert.

Geätzt mit 10prozentiger Ammoniumpersulfatlösung.

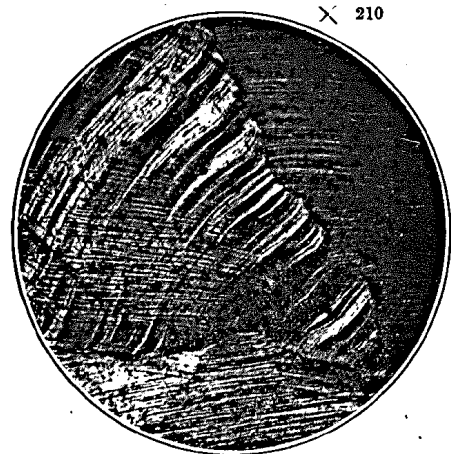


Abbildung 21.

Im metallischen Querschnitt einiger Metalle nach dem Aetzen sichtbare „Deformationslinien“ (Aluminiumbronze, α -Kristall). Aetzpoliert mit ammoniakgetränktem Wattebausch.

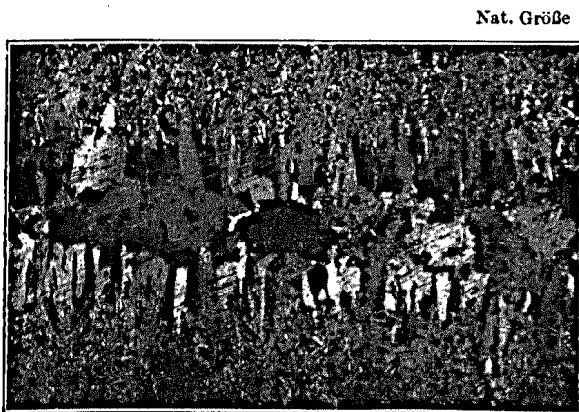


Abbildung 20. Aluminiumbronze, schwach gewalzt und danach gegläht. Der Druck hat von beiden Walzen nur bis zu einem Viertel der Stückdicke gewirkt; bei nachfolgendem Glühen sind nur die gereckten Körner am Rande zerfallen.

Geätzt mit 10prozentiger Ammoniumpersulfatlösung.



Abbildung 22.

Zerfall und Neuordnung des Gefüges kaltgereckter Metalle beim Ausglühen unter vielfacher Verzwilligung. Aluminiumbronze, α -Kristalle. Aetzpoliert mit ammoniakgetränktem Wattebausch.

bei fortgesetzter Formänderung wieder von selbst verschwinden, nachdem nämlich jeder Kristall in seinem regelmäßigen Aufbau in allen Teilen gestört wird.

Andere Metalle, beispielsweise α -Eisen, Aluminium, β -Messing, sind selbst von diesem Einfluß der Kristallnatur frei. Deformationsstreifen im Innern und Zwillinge wurden bei diesen Metallen noch nicht mit Sicherheit beobachtet.

Die Endlage der geometrisch mindestens einachsial bevorzugten kleinsten Teilchen nach Erschöpfung der Bildsamkeit ist nicht ungeordnet, sondern infolge der stattgehabten Rollbewegung (Drehung und Schub) erzwungen homöotrop. Die erzwungene Homöotropie wird erklärt als die gewaltsame Gleichlagerung vektorieller Moleküle quer zu der Richtung des Schubes (nach Lehmann). Dieses kennzeichnende Verhalten der Metalle beim Kaltrecken erklärt auch zur Genüge, warum es schwierig, ja unter Umständen sogar unmöglich ist, die Einzelkristalle auf Schlifflinien kaltgereckter Metalle durch Aetzen o. dgl. abzurufen. Alle Erscheinungen, wie die dislozierte Reflexion, die Kristallfigurenätzbarkeit u. dgl., die an eine natürliche, nur den kristallisierten Stoffen eigentümliche gesetzmäßige Verkettung der kleinsten Teilchen gebunden sind, werden durch Kaltrecken nach und nach gänzlich abgeschwächt oder völlig un wahrnehmbar, wenn auch eine mindestens einachsiale mechanische Bevorzugung des Reckgutes unverlierbar erhalten bleibt.

C. Entnahme und Vorbereitung der Probestücke für das Aetzen.

1. Probeentnahme. Für die Gefügebeurteilung ist die genaue Kenntnis der Korngliederung von grundlegender Bedeutung. Eine örtliche Prüfung kann infolge der meistens vom Erstarren oder von der nachträglichen Kaltbearbeitung herrührenden Gefügeungleichmäßigkeiten zu ganz falschen Ergebnissen führen. Daher ist bei der Probeentnahme stets auf die Art des Untersuchungsgegenstandes Rücksicht zu nehmen.

Bei Formguß (Barren, Platten, Blöckchen, Maschinenteilen u. dgl.) ist das Gefüge der Randzonen in der Regel senkrecht zu den äußeren Abkühlungsflächen mehr oder weniger stark nadelig, da die Erstarrung von den kalten Formwänden nach dem Innern der Schmelze zu fortschreitet. Bei der Probeentnahme ist auf diese Art des Kristallisierens besonders zu achten, da strahliges Gefüge in seinen Hauptschnitten ungleich körnig (dispers) und ungleich gestaltet erscheint.

Bei der Untersuchung von Preß-, Zieh- und Walzgut auf Gefügemängel, Seigerungserscheinungen, Einschlüsse usw. werden zweckmäßig nicht zu schwere Scheiben parallel und quer zu den Hauptrichtungen größter Gestaltsänderung

mit der Kaltsäge entnommen und nötigenfalls in mehrere kleine Stücke geteilt. Draht, feine Profile u. dgl. werden in Woods-Metall eingeschmolzen und nach dem Erkalten in beliebige Teile zerlegt. Bei Brüchen werden in der Regel Schnitte senkrecht zur Bruchfläche gelegt. Das Gefüge der Fehlerstelle wird dann mit einwandfreien Stellen des Metalls verglichen. Die Probeentnahme bei spröden Metallen, wie Gußeisen, Eisenlegierungen u. dgl., die sich nur schwer schneiden lassen, erfolgt am besten durch Abschlagen einer vorspringenden Ecke mit dem Hammer. Das Anschleifen einer Fläche geschieht an einer groben Schmirgelscheibe.

Es ist stets darauf zu achten, daß die zu prüfenden Teile bei der Probeentnahme und bei der weiteren Nachbehandlung keine bleibenden Formänderungen erleiden, weil dadurch das Gefüge verändert wird. Auch jede schädliche Erwärmung der Proben ist zu vermeiden. Gehärteter Stahl erleidet schon durch geringes Erwärmen Gefügeänderungen; das Gefüge kaltgereckter Metalle wird leicht umgeformt und aufgebrochen.

2. Schleifen und Polieren. Die Verfahren des Schleifens und Polierens sind so allgemein bekannt, daß ihre Besprechung an dieser Stelle sich erübrigt. Nur das Schleifen und Polieren von Hand soll hier kurz berührt werden, da es wegen seiner allgemeinen Anwendbarkeit in größerem Umfange als bisher eingeführt zu werden verdient. Auch kommt die Beschaffung maschineller Einrichtungen in Wegfall.

a) Schleifen. Die Schlißseite der Probestücke wird mit der Vorfeile und Schlichtfeile sorgfältig glatt gefeilt. Das Schleifen erfolgt mit Schmirgelpapier auf einer überhobelten Metallplatte (Richtplatte) von etwa 30 bis 50 cm Größe. Man geht beim Schleifen allmählich von gröberen Schmirgelblättern bis zu den feinsten über, und zwar in der Reihenfolge: Schmirgel-Leinwand — mittel, fein —, Schmirgel-Papier — mittel, fein, staubfein. Erst nachdem die Schleiffrisse von der vorhergehenden Schmirgelsorte völlig entfernt sind, geht man auf die nächstfolgende Schmirgelsorte über; dabei wird die Schleifrichtung jedesmal um 90° gedreht und der Schliff selbst von etwa anhaftenden Schmirgelkörnern befreit. Das feinste Papier wird zum Schluß zweckmäßig mit einigen Tropfen eines flüssigen Poliermittels benetzt. Ist die Schlißfläche nahezu rißfrei, so wird das Schleifen unterbrochen; dann wird der Schliff poliert.

b) Polieren. Das Polieren erfolgt mit Tuch auf einer Richtplatte. Velour¹⁾, wie es zum Polieren von Gold- und Silbergegenständen verwendet wird, zeichnet sich durch große Polierfähigkeit aus und ist allen übrigen Tucharten

¹⁾ Poliertücher, die unter dem Namen Velourette im Handel geführt werden.

vorzuziehen. Flüssige Poliermittel sind den trockenen vorzuziehen¹⁾. Starkes Andrücken der Schliffe beim Schleifen und Polieren ist zu vermeiden. Zeigt der Schliff eine vollständig spiegelglatte Oberfläche, so wird das Polieren sofort unterbrochen und der Schliff an einer sauberen Stelle des Tuches sorgfältig fettfrei gerieben, so daß eine nachträgliche Entfettung der Schlifffläche mit Alkohol unterlassen werden kann. Zu langes Polieren verdirbt den Schliff infolge Reliefbildung. Die Herstellung von Schliffen bis etwa 5 qcm Schlifffläche nimmt rd. 15 min in Anspruch.

Bei Materialien, deren Gefügebestandteile verschieden hart sind, ist die Ausbildung eines Reliefs in einigen Fällen sogar erwünscht. Der Schliff wird dann auf einer Unterlage von weichem Gummi ohne starken Druck weiter-

¹⁾ Solarine von Meyers & Co., Berlin-Weißensee, hat sich gut bewährt. Verbrauch für 10 Schliffe etwa 1 ccm.

poliert. Durch den verschiedenen Widerstand, den die Bestandteile dem Abschleifen entgegenzusetzen, entsteht schließlich ein deutliches Flachrelief. Unterstützt wird noch der Angriff, wenn man zum Polieren gleichzeitig chemisch wirkende Flüssigkeiten verwendet; 2prozentige Ammoniumnitratlösung ist am gebräuchlichsten. Einzelne Bestandteile können sogar bei geeigneter Wahl der Polierflüssigkeit (siehe „D. Metallographische Aetzverfahren“) an ihrer Oberfläche gefärbt erscheinen. Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist nur auf Sonderfälle begrenzt, indes sind auch bereits hervorragende Ergebnisse mit ihm erzielt worden.

Bei Weichblei und Zinn ist es nicht möglich, eine Schlifffläche herzustellen, ohne die oberste Schliffhaut beim Schleifen und Polieren stark zu verändern. Auf eine Studie über diesen Gegenstand wird seinerzeit an dieser Stelle hingewiesen.

(Schluß folgt.)

Hauptarten der Aetzerscheinungen und die metallographischen Aetzverfahren.

Von J. Czochralski in Berlin-Karlshorst.

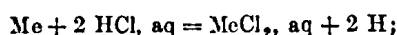
(Schluß von Seite 1078.)

D. Metallographische Aetzverfahren.

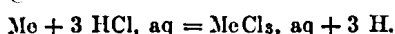
Ungeätzt sind die Metallschliffe der mikroskopischen Untersuchung nur in Ausnahmefällen zugänglich. In der Regel muß das Gefüge noch durch Ätzen bloßgelegt werden. Von den technischen Ätzmitteln und Beizen sind nur wenige zum Ätzen von Schliffen verwendbar. Salzsäure und Salpetersäure dürften die gebräuchlichsten sein. Von der großen Zahl der vorgeschlagenen und empfohlenen metallographischen Ätzmittel und Ätzverfahren sind mit fortschreitender Erforschung der Ätzerscheinungen nur wenige als zuverlässig in bezug auf Wirksamkeit und einfache Handhabung erkannt worden. Die bewährtesten sollen hier kurz behandelt werden. Eine Uebersicht der wichtigsten Ätzmittel und Ätzerscheinungen ist in der am Schluß wiedergegebenen Tafel zusammengefaßt. Auch die ungefähren Einwirkungszeiten sind in dieser Tafel vermerkt. Sie haben jedoch in den meisten Fällen nur wenig Wert; allenfalls bieten sie dem Anfänger einigen Anhalt. Für die Beurteilung des Ätzfortschrittes ist das Aussehen der Schlifffläche allein maßgebend. Die Proben werden beim Ätzen in der Regel mit der polierten Fläche senkrecht aufgestellt, Konzentrationsänderungen der Ätzlösung werden auf diese Weise durch Diffusion leicht ausgeglichen. Anhaftende Luft- und Gasbläschen müssen auf die eine oder die andere Weise von der Schlifffläche entfernt werden, da sie stets fehlerhafte und ungleichmäßige Ätzung verursachen.

1. Säuren. a) Salzsäure. Konzentrierte Salzsäure (1,12) findet hauptsächlich Verwendung für Blei, Zinn, Antimon, Wismut und deren Legierungen. Man hat hier zwei Wirkungsweisen zu unterscheiden, einerseits die rein lösende, beispielsweise bei den reinen Metallen, andererseits die bei vielen Legierungen auftretende elektrolytische.

Der Lösungsvorgang bei den zweiwertigen reinen Metallen (Blei und Zinn) vollzieht sich nach der Formel

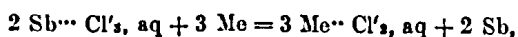


entsprechend ist der Lösungsvorgang bei den dreiwertigen Metallen Antimon und Wismut:



Durch das Ätzmittel werden hauptsächlich die Kornfelder bloßgelegt. Geätzt wird in einem Schälchen und erforderlichenfalls unter Anwendung von Wärme.

Legierungen der vorgenannten Metalle werden zweckmäßig durch Verdunstenlassen eines Tropfens konzentrierter Salzsäure auf der polierten Schlifffläche geätzt. Die Wirkungsweise des Ätzmittels ist auch hier zunächst, wie bei den reinen Metallen, eine lösende, später eine elektrolytische, indem beispielsweise bei Zinn-Antimon-Legierungen das gelöste Antimon auf der stärker elektropositiven Grundmasse, nach der allgemeinen Formel:



metallisch niedergeschlagen wird. Die Reaktion gelangt in dieser Phase freiwillig zum Stillstand oder wird durch Abspülen der Ätzlösung unterbrochen. Die kräftigste Ätzwirkung erfolgt

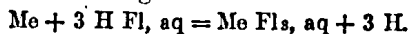
an den äußeren Zonen des Aetzfeldes, und sie wird nach der Mitte zu schwächer. Man bekommt auf diese Weise eine größere Reihe Aetzstufen, was besonders für die Herstellung von Lichtbildern von Nutzen ist.

Um die Säure in ihrer Wirkung abzuweichen, verdünnt man sie auch vielfach mit der 1—10fachen Menge Wasser. Besonders stark abgeschwächt wird ihre Aetzwirkung durch Zusatz von Stoffen, die den Dissoziationsgrad der Säure stark herabsetzen, wie Aethylalkohol, Amylalkohol, Aether u. dgl. Martens-Heyn geben folgende Zusammensetzung an: 1 ccm Salzsäure (1,19), 100 ccm absoluten Alkohol, doch ist es oft vorteilhaft, den Salzsäurezusatz auf 5 bis 10 % zu erhöhen.

Die alkoholische Salzsäure eignet sich auch als Aetzmittel für weiches Eisen, Stahl, Aluminium, Magnesium, Zink und für einige Legierungen dieser Metalle. Beim Stahl kann man u. a. aus der Fortdauer der Aetzung auf den Grad der Härtung schließen. Bei sehr hartem Stahl nimmt die Aetzung vielfach 1 st und darüber in Anspruch.

Sehr reines Zink wird von verdünnter Säure kaum angegriffen. Nur eine kleine Menge Zink geht in Lösung, dabei wird das Zink negativ-, die Lösung positiv-elektrisch. Da ein Ausgleich der Elektrizitäten am Zink nicht stattfindet, gehen weitere Teile des Metalls nicht in Lösung. Bringt man das Zink aber mit einem edleren Metall, beispielsweise Kupfer, in Berührung, so werden die Elektrizitäten ausgeglichen und der Spannungsunterschied aufgehoben, da das Fremdmittel mit dem Zink ein kurzgeschlossenes galvanisches Element bildet. Es kann nunmehr das Zink wieder in Lösung gehen. Der Wasserstoff entweicht an dem edleren Metall. Das fremde Metall, das den Ausgleich der Elektrizitäten ermöglicht, kann auch im Zink selbst enthalten sein. Die Lösung erfolgt dann durch Bildung von elektrischen Lokalströmen, die von Stellen geringerer Reinheit durch den Elektrolyt zu Stellen größerer Reinheit gehen.

b) Flußsäure. Flußsäure wird nur zum Aetzen von Aluminium und seinen Legierungen verwendet. Der Lösungsvorgang vollzieht sich nach der Gleichung:



Durch das Aetzmittel werden die Kornfelder kristallographisch gesetzmäßig angegriffen; sie zeigen nach dem Aetzen starke dislozierte Reflexion und gesetzmäßig ausgebildete Aetzfiguren. Die Säure wird zweckmäßig mit Alkohol verdünnt in dem Verhältnis: 10 bis 20 ccm Flußsäure auf 100 ccm absoluten Alkohol. Kurzes Nachätzen der Schlitze in konzentrierter Salzsäure hat sich als sehr brauchbar erwiesen.

c) Salpetersäure. Konzentrierte Salpetersäure (1,18 bis 1,40) wird gelegentlich zum

Aetzen von Guß- und Schmiedeeisen, Kupfer, Silber, Kadmium und einigen Legierungen dieser Metalle verwendet. Die Wirkungsweise ist in der Regel eine rein lösende; elektrolytische Umsetzungen sind selten. Eine allgemeine Reaktionsgleichung läßt sich für Salpetersäure nicht angeben, da die Wirkungsweise der Salpetersäure von ihrer Konzentration, Einwirkungstemperatur und der Reaktionsfähigkeit der Metalle mit Sauerstoff abhängt.

Die in verdünnter Salzsäure leicht löslichen Metalle reduzieren die Salpetersäure nicht selten bis zum Stickoxydul und Stickstoff; ja sogar unter Umständen, beispielsweise bei Zink, findet noch eine weitere Reduktion des Stickstoffs bis zum Ammoniak statt. Die in verdünnter Salzsäure schwer löslichen Metalle, wie Kupfer und Blei, werden bei erhöhter Temperatur in der Regel unter Bildung rotbrauner Stickstoffdioxiddämpfe und in verdünnten Säuren und bei niedriger Temperatur unter Bildung von farblosem Stickoxydgas gelöst, das aber durch den Luftsauerstoff rasch zu rotbraunem Stickstoffdioxid oxydiert wird.

Durch das Aetzmittel werden teils die Kristallfelder verschieden stark aufgeraut (Ferrit, Kupfer und seine Mischkristalle) oder einzelne Bestandteile an der Oberfläche in ihrer Grundfarbe verändert (Perlit), sei es durch Zurücklassen eines Lösungsrückstandes, sei es durch chemische Veränderung der äußersten Oberflächenschichten oder elektrolytische Einflüsse.

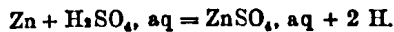
Das Aetzen erfolgt am zweckmäßigsten, indem man einen Tropfen Säure auf der schräggestellten Schlitze abfließen läßt und die Säure sofort unter einem ruhig laufenden Wasserstrahl gründlich abspült. Man erhält auf diese Weise eine Reihe Aetzstufen und vermeidet am wirksamsten ein Ueberätzen der Schlitze. Bei sehr kurzer Einwirkungsdauer werden in der Regel nur die Korngrenzen angegriffen, die Kornfelder erscheinen optisch leer und je nach der Heftigkeit des Angriffes mehr oder weniger stark glänzend.

In einigen Fällen empfiehlt sich auch die Anwendung alkoholischer Salpetersäure; Blei, Gußeisen, Mehrstoff- und stark gehärtete Stähle werden schneller angegriffen als durch alkoholische Salzsäure. Zusammensetzung nach Martens: 4 ccm Salpetersäure (1,14), 100 ccm absoluter Alkohol. Zusatz anderer Alkohole bewährt sich ganz besonders bei harten Stahlsorten. Zusammensetzung der Aetzlösung nach Kurbatoff: 4 ccm Salpetersäure (1,14) auf 100 ccm eines gleichzeitigen Gemisches von Amyl-, Aethyl- und Methylalkohol.

Unter besonderen Umständen kann das Eisen der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure anscheinend völlig widerstehen. Diese Unangreifbarkeit oder Passivität beruht darauf, daß das

Eisen sich in der Salpetersäure unter bestimmten Temperatur-Konzentrationsbedingungen mit einem Häutchen eines unlöslichen Oxydes bedeckt. Wird das schützende Oxydhäutchen entfernt, so steht der weiteren Auflösung des Metalls kein Hindernis mehr entgegen. Aehnlich verhält sich das Aluminium.

d) Schwefelsäure. Schwefelsäure mittlerer Konzentration ist zum Aetzen von warmgeschmiedbaren Messingsorten, dendritischen Kupfer-Mischkristallen und Zinn sehr geeignet. Beim Zinn ist die Wirkungsweise eine rein lösende, bei den Kupferlegierungen eine teils lösende, teils elektrolytische. Die Aetzwirkung bei den Messing-Legierungen, welche den β -Bestandteil enthalten, beruht in erster Linie darauf, daß dem β -Bestandteil durch das Aetzmittel zunächst Zink entzogen wird (auch etwas Kupfer geht in Lösung), nach der Gleichung:



Die Auslaugbarkeit einzelner Bestandteile wurde schon wiederholt an Mischkristallen beobachtet und ist nur diesen eigentümlich¹⁾.

Zusammensetzung der Säure: 1 Raumteil Schwefelsäure (1,84) auf 1 Raumteil kaltes Wasser. Da beim Verdünnen starke Erwärmung auftritt, kann man das Säuregemisch, ohne es weiter zu erhitzen, benutzen. Die günstigste Aetztemperatur beträgt 60 bis 80°. Die Schliffe werden an dünnen Kupferdrähten eingehängt und verbleiben in der Säure, bis die Schlifffläche einen Stich ins Rötliche angenommen hat.

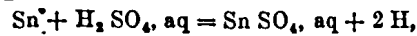
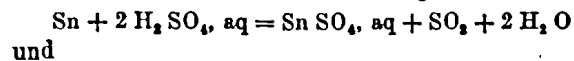
Unterstützt wird der Lösungsvorgang dadurch, daß der β -Bestandteil in Berührung mit den edleren α -Kristallen infolge Bildung von Lokalströmen gegen Korrosion beträchtlich empfindlicher wird. Wenn zu viel Zink entfernt worden ist, kehrt sich die Polarität um, indem die äußersten, zinkarmen Schichten des β -Bestandteils zu Niederschlags-elektroden werden, während die unteren unveränderten Schichten des β -Bestandteils weiter als Lösungselektroden wirken. Dies erklärt auch die bekannte „Tiefenkorrosion“ des β -Bestandteils. Es kommt nicht selten vor, daß Messinglegierungen, die den β -Bestandteil enthalten, bis zu mehreren Zentimetern Tiefe durchkorrodieren und in ihrem Gefüge derart gelockert werden, daß sie bei der geringsten Beanspruchung zerbröckeln oder zu Pulver zerfallen. Sowohl durch den Verlust an Zink als auch durch die Zufuhr von Kupfer wird der β -Bestandteil an seiner Ober-

fläche rot, während der α -Bestandteil seine ursprüngliche messinggelbe Farbe beibehält.

In Abb. 23 ist das Gefüge einer α - β -Messinglegierung nach dem Aetzen in Schwefelsäure wiedergegeben. Der α -Bestandteil ist fast unverändert geblieben, während die β -Grundmasse sich infolge elektrolytischer Selbstkorrosion stark verändert hat.

Die Aetzvorgänge bei den ungleichmäßig zusammengesetzten (dendritischen) Mischkristallen des Kupfers gleichen in allen Punkten denen der β -haltigen Messinglegierungen, nur daß die Lokalströme in dem durch das Potential gegebenen Sinne verlaufen.

Der Lösungsvorgang bei Zinn vollzieht sich hauptsächlich nach der Gleichung:



doch kann auch weitere Reduktion der Schwefelsäure bis zum Schwefelwasserstoff erfolgen. Durch

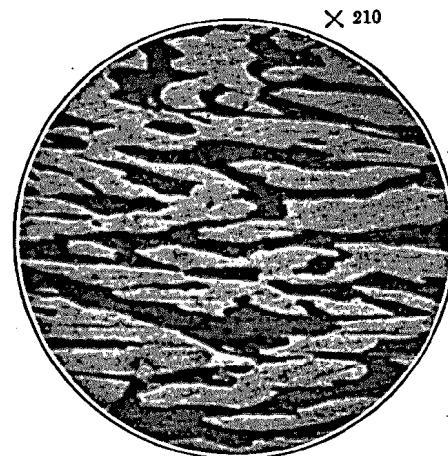


Abbildung 23.
 α - β -Messing, geätzt in warmer Schwefelsäure 1:1.
 α -Kristalle fast unverändert, β -Kristalle infolge elektrolytischer Selbstkorrosion gerötet.

das Aetzmittel werden die Kristallfelder verschieden stark aufgeraut und zeigen starke dislozierte Reflexion.

e) Chromsäure. Ein sehr geeignetes Aetzmittel für Kupfer, Zink, Kadmium und viele Legierungen dieser Metalle ist die Chromsäure. Ueber die Lösungsvorgänge ist nur wenig bekannt; am wahrscheinlichsten werden die Metalle unter Bildung von chromsauren Salzen und unter Sauerstoffentwicklung gelöst.

Durch das Aetzmittel werden bei Kupfer und Kupferlegierungen hauptsächlich die Korngrenzen bloßgelegt; die Kristallfelder werden in der Regel nicht kristallographisch gesetzmäßig angegriffen, sondern nur verschieden stark mattiert. „Glanzätzung“ wird nur durch sehr konzentrierte Lösungen erzielt. Messing nimmt durch das Aetzmittel ein eigentümliches hochhelles Gelb an, das namentlich an Ornamenten und anderen kunstgewerblichen Gegenständen häufig beobachtet

¹⁾ Wird beispielsweise ein Stück α -Messing teilweise in Salpetersäure gelöst und darauf aus der Lösung entfernt, so wird das Verhältnis von Kupfer zu Zink der Lösung kleiner sein als das der Legierung. Das Verhalten kann vielleicht gelegentlich zur Erkennung von Mischkristallen und Verbindungen herangezogen werden, da bei Verbindungen das Verhältnis der einzelnen Bestandteile zueinander durch Lösungsvorgänge nicht verändert wird.

Uebersicht der wichtigsten Aetzmittel und Aetzerscheinungen.

| Metall | Angriffsmittel | | | Dauer der Einwirkung min | Eingeführt von |
|---------------------------------------|---|--|------------------|--|---|
| | Es werden bloßgelegt: | | | | |
| | a Korngrenzen | b Kornfelder | c Aetzfiguren | | |
| Aluminium | alk. Salzs. | alk. Flußs. ¹⁾ | alk. Flußs. | 1—20 | 1) Czochralski(1910) |
| Aluminiumzinn | " | " | " | 1—10 | |
| Aluminiumzink | " | " | " | 1—10 | |
| Antimon | Salzs. ¹⁾ | Salzs. | — | 1—10 | 1) Borchers |
| Blei | Salzs. ¹⁾ | alk. Sal- 5 Prozent. peters. ²⁾ Essigs. ³⁾ | — | 1—10 | 1) Borchers u. a. 2) Behrens u. a. 3) Baucke u. a. |
| Hartblei | alk. Salzs. Salzs. ²⁾ | alk. Salzs. | — | 1—10 | 4) Baucke u. a. |
| Schnellote | " | " | — | 1—10 | |
| Weichlote | " | " | — | 1—10 | |
| Letternmetall | " | " | — | 1—10 | |
| Eisen (Ferrit) | alk. Pikrins. ¹⁾ " Salzs. ²⁾ | Persulfate ³⁾ | Persulfate | 1—10 | 1) Ischewsky 2) Martens-Heyn 3) Czochralski(1911) |
| Schweiß- u. Flußeisen | " | alk. " " | " | 1—10 | |
| Schweiß- u. Flußstahl | — | alk. Pikrins. " Salzs. " Salpeters. ⁴⁾ Persulfate Elektrolyse | — | 10—60 10—60 1—10 1—10 1—10 | 4) Martens |
| Sonderstahlsorten | — | alk. Salpeters. ⁵⁾ (n. Kurbatoff) | — | 1—60 | 5) Kurbatoff |
| Austenit, Martensit | — | " | — | 1—60 | |
| Troostit, Osmondit, Scribit | — | " | — | 1—60 | |
| Perlit | — | " | — | 1—60 | |
| Zementit | — | Aetzpolieren ⁶⁾ Natriumpikrat ⁷⁾ Anlassen b. 280° ⁸⁾ | — | etwa 30 5—30 5—10 | 6) Osmond 7) Ischewsky 8) Martens u. a. |
| Phosphideutektikum | — | " " 280° ⁹⁾ | — | 15—20 | 9) Martens u. a. |
| Weißes und graues Roheisen | — | Persulfate Salpeters. ¹⁰⁾ | — | 1—10 | 10) Stead u. a. |
| Seigerungen | (Kupferammoniumchlorid ¹¹⁾) | | | 1—5 | 11) Heyn |
| Gold | Brom-Salzs. ¹⁾ | Brom-Salzs. | — | 1—30 | 1) Urasow |
| Goldlegierungen | " | " | — | 1—30 | |
| Kadmium | Chroms. ¹⁾ | Chroms. | Chroms. | 1—10 | 1) Czochralski(1910) |
| Kadmiumlote | " | " | — | 1—10 | |
| Kupfer | Ammoniak-Wattebausch ¹⁾ Chroms. ²⁾ | Persulfate ³⁾ CuCl ₂ , 2 NH ₄ Cl ⁴⁾ Salpeters. ⁵⁾ Eisenchlorid ⁶⁾ | Persulfate | 1—30 1—10 1—5 sek 1—10 | 1) Czochralski (1910)* 2) „(1912)** 3) „(1911)u.a. 4) Heyn 5) Behrens u. a. 6) Behrens u. a. |
| Messing α | — | (wie bei Kupfer) | — | — | |
| " α-β | — | Schwefels. ⁷⁾ Ammoniak-Wattebausch | Persulfate | 1—10 1—5 | 7) Czochralski(1911) |
| " β | — | (wie bei Kupfer) | — | — | |
| " β-γ | Ammoniak-Wattebausch Chroms. | Schwefels. Ammoniak-Wattebausch | Persulfate | 1—10 | |
| Manganmessing | " | starkes Anlassen ⁸⁾ | " | 10—20 | 8) Czochralski(1910) |
| Bronze α | — | (wie bei Kupfer) | — | — | |
| " α-δ | — | Anlassen bei 280° ⁹⁾ | — | 5—10 | 9) Martens u. a. |
| Magnesium | alk. Flußs. | — | — | 1—10 | |
| Magnesiumzink | " | — | — | 1—10 | |
| Nickel | Salzs. | — | — | 10—20 | |
| Neusilber | — | (wie bei Kupfer) | — | — | |
| Platin | Brom-Salzs. Königswasser | — | — | 10—30 | |

*) Ammoniak benutzte schon Behrens, indem er einen Tropfen der Aetzflüssigkeit auf die Schlifffläche einwirken ließ; das Verfahren war sehr unvollkommen. **) In schwefelsaurer Lösung auch von Behrens angewandt.

Uebersicht der wichtigsten Aetzmittel und Aetzerscheinungen. (Fortsetzung.)

| Metall | Angriffsmittel | | | Dauer der Einwirkung min | Eingeführt von |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|-----------------------------|--|
| | Es werden bloßgelegt | | | | |
| | a Korngrenzen | b Kornfelder | c Aetzfiguren | | |
| Silber | Salpeters. ¹⁾ | Salpeters. | — | 1—10 | 1) Behrens u. a. |
| Silberlegierung | „ | „ | — | 1—10 | |
| Zink | Salzs. ¹⁾ | Chroms. ²⁾ | Chroms. | 5—60 | 1) Borchers u. a. 2) Czochralski (1911) |
| Hartzink | „ | — | — | 1—5 | |
| Zinn | Salzs. ¹⁾ | Schwefels. ²⁾ | — | 5—10 | 1) Borchers u. a. 2) Czochralski (1911) |
| Zinnlote | alk. Salzs. | — | — | 1—5 | |
| Weißmetall | — | Salzs. ²⁾ | — | | 2) Behrens u. a. |
| Wismut | Salzs. ¹⁾ | Salzs. | — | 5—10 | 1) Borchers |

werden kann. Reines β -Messing wird intensiv zitronengelb. Bei Zink ist die Wirkungsweise des Aetzmittels kristallographisch gesetzmäßig; sie äußert sich in der starken dislozierten Reflexion und in der Ausbildung regelmäßiger Aetzfiguren. Zusammensetzung der Säure: 10 g Chromsäure kristallisiert auf 100 ccm Wasser. Für Kristallfigurenätzung auf Zink verwendet man stark konzentrierte Säure, etwa 1,4 spez. Gewicht, rd. 100 g Chromsäure auf 100 ccm Wasser.

f) Pikrinsäure. Alkoholische Pikrinsäure verwendet man zum Aetzen von weichem Eisen, Stahl, insbesondere aber zum Aetzen schwer angreifbarer Sonderstähle. Das Metall wird unter Bildung von pikrinsaurem Eisen gelöst; das Salz ist in Alkohol löslich. Durch das Aetzmittel werden teils die Korngrenzen bloßgelegt (Ferrit), teils die Kornfelder in ihrer Grundfarbe verändert (Perlit, Martensit). Zusammensetzung der Säure nach Ischewsky: 5 g Pikrinsäure auf 100 ccm absoluten Alkohol. Geätzt wird in einem Schälchen und erforderlichenfalls unter Erwärmung.

Schwere Teile, bei denen Probestücke aus den einen oder den anderen Gründen nicht entnommen werden können, ätzt man, indem man einige Tropfen der Aetzflüssigkeit auf die Prüfstelle bringt und unter Umständen das ganze Stück mäßig erwärmt. Um ein Auseinanderlaufen der alkoholischen Lösung zu verhindern (Folge geringer Oberflächenspannung), wird die Schliffstelle mit etwas Talg (Fettstift) eingegrenzt.

Einige Salze der Pikrinsäure, wie pikrinsaures Natrium und Ammonium, besitzen die Fähigkeit, den Zementit in der Wärme anzugreifen und dunkel zu färben, während sie den Ferrit kaum merklich verändern. Eine 50prozentige, mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Wasser versetzte Natriumhydratlauge ist als Reagens auf Zementit am gebräuchlichsten. Die Schliche werden in die kochende Lösung eingetaucht.

2. Basen. a) Ammoniak. Ein vorzügliches und für die Technik wohl das bequemste Aetzmittel für Kupfer und Kupferlegierungen ist das Ammoniak (0,91 spez. Gewicht). Der Angriff erfolgt rasch unter Luftzutritt. Dabei bilden sich

zunächst Kupferoxyde, die von dem überschüssigen Ammoniak leicht unter Bildung von salpetrigsaurem Kupferammoniak gelöst werden.

Das Aetzen erfolgt mit einem ammoniakgetränkten Wattebausch. Die Aetzflüssigkeit wird möglichst gleichmäßig auf der Schlifffläche verrieben; die dunkel bis schwarz angelaufenen Stellen werden mit dem Wattebausch leicht nachpoliert, um die Schlifffläche metallisch rein zu erhalten. Zum Schluß benetzt man die Schlifffläche, ohne das Polieren zu unterbrechen, zunächst mit einigen Tropfen, dann mit mehr und mehr Wasser, bis schließlich die Aetzflüssigkeit aus dem Wattebausch verdrängt ist. Das Aetzpolieren dauert in der Regel nur einige Sekunden. Nun wird das Polieren unterbrochen, der Schliff gründlich abgespült und mit einem weichen Tuch abgetrocknet. Verwendet man beim Aetzen zu viel Ammoniak, so wird die Oxydation hintangehalten und der Angriff verlangsamt; wird zu wenig verwendet, so bleibt auf der Schlifffläche eine Zellulosehaut zurück, die sich nur durch frische Aetzflüssigkeit entfernen läßt.

Durch das Aetzmittel werden hauptsächlich die Korngrenzen bloßgelegt (Kupfer, α -Legierungen) oder auch einzelne Bestandteile in ihrer Grundfarbe verändert (β - γ -Messing); die Kornfelder bleiben in der Regel glänzend und optisch leer.

3. Salze. a) Eisenchlorid. In besonderen Fällen kann auch eine konzentrierte Eisenchloridlösung zum Aetzen von Kupfer und Kupferlegierungen verwendet werden; auch stark verdünnte salzsaure Lösungen werden häufig gebraucht. Die Aetzwirkung ist eine rein lösende und beruht darauf, daß Eisen und Kupfer sich gegenseitig in ihren wässrigen Lösungen ersetzen können. Durch Eisenchlorid werden die Kornfelder kristallographisch gesetzmäßig angegriffen und zeigen starke dislozierte Reflexion. Oxyde des Kupfers werden von der Aetzflüssigkeit kaum angegriffen.

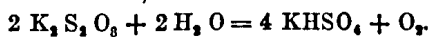
b) Kupferammoniumchlorid. Kupferammoniumchlorid ist für die makroskopische Gefügeuntersuchung des weichen Eisens von großer Bedeutung. Die Wirkung der Kupferammoniumchlorid-Lösung auf Eisen ist eine elektrolytische

Das Kupfer wird auf dem Eisen niedergeschlagen, dafür geht ein äquivalenter Teil Eisen in Lösung unter Zurücklassen eines fest anhaftenden dunklen Lösungsrückstandes, der aus Kohlenstoff, Phosphiden u. a. bestehen kann.

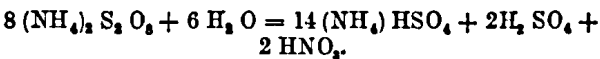
Stellenweise Kohlenstoffanreicherungen im Eisen, örtlich angereicherter Phosphorgehalt, Schichtenbildung, Seigerungen sowie bleibende Formveränderungen durch Kaltbearbeitung können durch die Kupferammoniumchlorid-Aetzung leicht makroskopisch sichtbar gemacht werden. Der Schliff wird mit der polierten Fläche nach oben in die Aetzflüssigkeit getaucht und die Flüssigkeit durch Heben und Senken der Schale ununterbrochen in Bewegung erhalten. Für gleichmäßige Benetzung der Schlißfläche ist Sorge zu tragen. Der schwammige Kupferbeschlag wird darauf unter einem ruhig laufenden Wasserstrahl mit einem Wattebausch entfernt. Die Aetzdauer beträgt etwa eine Minute. Zusammensetzung der Aetzflüssigkeit nach Heyn: 10 g Kupferammoniumchlorid, käuflich, in 120 ccm Wasser.

Zum Aetzen von Kupfer und Kupferlegierungen wird auch vielfach eine ammoniakalische Kupferammoniumchlorid-Lösung empfohlen. Die Aetzflüssigkeit besteht aus 10 g Kupferammoniumchlorid, käuflich, in 120 ccm Wasser und 25 ccm Ammoniak (0,91 spez. Gew.). In der Regel zeigen die Kornfelder starke dislozierte Reflexion; Aetzfiguren sind nur selten. Gegenüber der Aetzung mit Ammoniumpersulfat bietet das Verfahren keinerlei Vorzüge.

c) Ammoniumpersulfat. Ein hervorragendes Aetzmittel für Eisen, Kupfer und die meisten Legierungen dieser Metalle ist das Ammoniumpersulfat. Die Persulfate zerfallen in wässriger Lösung schon bei Zimmertemperatur nach und nach in Sulfat, Schwefelsäure und Sauerstoff:



Ein großer Teil des Sauerstoffes entweicht als Ozon. Die Aetzwirkung beruht darauf, daß die Metalle zunächst oxydiert und darauf in ihre Sulfate übergeführt werden. Bei Ammoniumpersulfat wird ein Teil des Sauerstoffes auch zur Oxydation des Stickstoffs zu Salpetersäure verwendet:



Die Wirkungsweise des Aetzmittels ist eine rein lösende. Durch das Aetzmittel werden die Kornfelder kristallographisch gesetzmäßig angegriffen; sie zeigen nach dem Aetzen starke dislozierte Reflexion und Scharen gesetzmäßig ausgebildeter Aetzfiguren.

Schmiedeseisen sowie weißes und graues Gußeisen, Kupfer und Kupferlegierungen werden von dem Aetzmittel leicht angegriffen. Bei Stahl erzeugt das Aetzmittel zwischen Martensit, Troostit, Osmondit und Sorbit keine grundsätzlichen Gefügeunterschiede. Die Schlißbilder erscheinen bei

allen mehr oder weniger gleichmäßig dunkel; nur der Gehalt an freiem Zementit ist verschieden. Im Sorbit erreicht der Zementit sein Höchstmaß, ihm folgen Osmondit und Troostit. Martensit ist bereits wieder zementitfrei. Erst im Austenit begegnet man Kristallen von abweichendem Verhalten gegen das Aetzmittel; sie bleiben beim Aetzen hell, und ihr Gefüge erscheint kristallographisch gesetzmäßig orientiert. Im troostitreichen Stahl findet man in der Regel Kerne, die aus Zementit bestehen, und die von einer dunklen bis schwarzen Zone, dem eigentlichen Troostit, umgeben sind. Zusammensetzung der Aetzflüssigkeit: 10 g Ammoniumpersulfat, käuflich, in 100 ccm Wasser.

Bei einigen schwer angreifbaren Kupferlegierungen leistet eine ammoniakalische Ammoniumpersulfatlösung vielfach gute Dienste.

4. Das Aetzen durch Elektrolyse und durch Anlassen. a) Elektrolyse. Beim Aetzen unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes werden die Schliße als Lösungselektroden verbunden und mit einer Stromstärke von etwa 0,5 Amp/qcm Schlißfläche geätzt. Als Aetzflüssigkeit für schwer angreifbare Sonderstähle wird verdünnte Salzsäure 1:100 empfohlen.

b) Anlassen. In einigen Fällen leistet auch das Anlassen gute Dienste, indem entweder kennzeichnende Oxydationserscheinungen auftreten (Mangan-Messing) oder einzelne Gefügebestandteile rascher als andere oxydieren (Kupfer-Zinn, Kupfer-Phosphor, Gußeisen, Stahl).

Das Auftreten der Anlauffarben ist an die nachstehende Reihenfolge gebunden und wiederholt sich „im Kreisprozeß“ einige Male; als maßgebend gilt in der Regel der erste kontrastreiche Farbenübergang. Der Farbwechsel wird bekanntlich hervorgebracht durch Interferenzwirkung an den anfänglich äußerst dünnen und noch durchsichtigen Oxydhäutchen.

| Anlauffarbe | Zugeordnete Temperatur etwa ° C |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| Grau | bis 220 |
| Gelblich | 220 |
| Bräunlich | 240 |
| Rauchbraun | 250 |
| Braunviolett bis Rotviolett | 270 |
| Violett | 280 |
| Indigo | 290 |
| Blau | 310 |
| Bläulich | 320 |

Der Schliff wird in der Regel auf einer Unterlage, mit der polierten Seite nach oben, durch einen Bunsenbrenner langsam erwärmt, bis die gewünschte Anlauffarbe eben aufzutreten beginnt, und hierauf durch Eintauchen in kaltes Wasser schnell abgekühlt, ohne daß die angelassene Schlißfläche benetzt wird.

In Abb. 24 ist das Gefüge von stark angelassenem Mangan-Messing wiedergegeben. Das Mangan scheint in α - und β -Kristallen, und zwar

zum größten Teil in β -Form, vorhanden zu sein. Die β -Phase wird daher beim Anlassen leichter durch den Luftsauerstoff oxydiert als α und überzieht sich an ihrer Oberfläche mit einem dichten braunen Überzug von Manganoxydoxydul; 0,5 % Mangan können auf diese Weise im Messing noch leicht nachgewiesen werden. Direktes Aetzen führt hier nicht zum Ziele.

Auch bei Eisen werden einige Gefügebestandteile durch kennzeichnende Färbungen angezeigt.

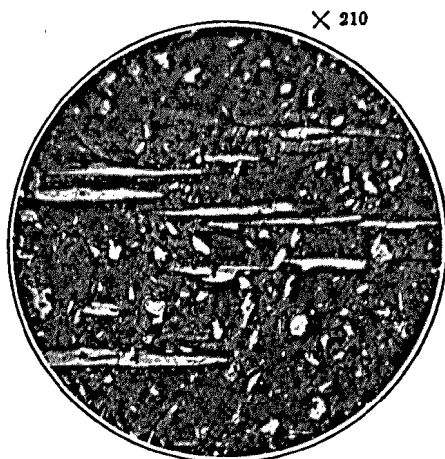


Abbildung 24.
Mangan-Messing, stark angelassen, α -Kristalle fast unverändert, β -Kristalle charakteristisch oxydiert.

Bei einer Anlaßtemperatur von 280° wird das Phosphid-Eutektikum erst gelblich, dann rot und schließlich ausgeprägt indigoblau; der Zementit wird dagegen rötlichbraun.

Beide Verfahren sind Hilfswege, die nur dann zu beschreiten sind, wenn die beschriebenen einfachen Aetzmittel zu keinem befriedigenden Ergebnis führen oder besondere Umstände dies erfordern.

Eine widersprechende Deutung der elementaren Aetzerscheinungen ist in der älteren und auch noch in der neueren Literatur vielfach anzutreffen. Umformen des Gefüges beim Aetzen,

Zerfall und Vergrößerung der Kristalle, Bildung pseudomorpher Modifikationen u. dgl. wurden schon oft auf die Vorgänge beim Aetzen zurückgeführt. Dem Verfasser ist eine Bestätigung dieser Beobachtungen nie gelungen, vielmehr konnte er sie regelmäßig auf fehlerhafte Aetzung zurückführen, sofern durch das Aetzmittel Rückbildungsvorgänge katalytisch nicht eingeleitet wurden. Dem Aetzen fällt in der Metallographie etwa eine ähnliche Aufgabe zu wie den analytischen Verfahren in der Chemie: Die verschiedensten Wege müssen zu einheitlichen Ergebnissen führen. Die Auswahl der Mittel ist auch hier begrenzt und wird einerseits durch die Natur des Aetzmittels, andererseits durch den mehr oder weniger kristallographisch gesetzmäßigen Angriff der Aetzmittel vorgeschrieben. Wenn der Aetzlehre in der Metallographie auch nur eine dienende Rolle zukommt, so erschien dem Verfasser es doch geboten, sie in einer wenigstens die Bedürfnisse der Praxis befriedigenden Weise, kritisch gesichtet und ergänzt, zusammenzufassen. Auf die Behandlung einiger wichtiger Störungsquellen mußte an dieser Stelle verzichtet werden.

Zusammenfassung.

In Form eines Literaturberichtes und einer Zusammenstellung eigener Laboratoriumserfahrungen werden die Aetzerscheinungen ausführlich besprochen und in drei Hauptgruppen eingeteilt. Die Abhängigkeit der Aetzerscheinungen von der Kaltbearbeitung wird an Hand von Bildern kurz erläutert. Die hauptsächlichsten Aetzmittel werden dann unter Zugrundelegung dieser Einteilung besprochen. Die Aetzmittel sind in der Regel chemischer Natur; ihre Wahl hängt von ihrer chemischen und ihrer mehr oder weniger kristallographisch gesetzmäßigen Einwirkung auf die verschiedenen Gefügebestandteile ab. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Aetzmittel und Aetzerscheinungen der technischen Metalle ist in einer Uebersichtstafel gegeben.

Umschau.

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Gase im Eisen.

Bekanntermaßen entweicht beim Erhitzen von Eisenspänen im luftleeren Raum ein Gemisch von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff. Die Menge des so gewonnenen Gases ist je nach den herrschenden Versuchsbedingungen verschieden und ist abhängig von der Glüh-temperatur und Glühdauer sowie von der Beschaffenheit und Form des Versuchsmaterials. Die bisher für die Bestimmung des Gasgehaltes in Eisen in Anwendung befindlichen Verfahren lassen bezüglich ihrer Brauchbarkeit und Genauigkeit sehr zu wünschen übrig. Im Nachstehenden wird ein neues, von P. Goerens und J. Paquet ausgearbeitetes Verfahren beschrieben¹⁾, bei dem der Ver-

such gemacht ist, die Hauptmängel früherer Verfahren zu beheben.

Der Grundgedanke dieses neuen Verfahrens besteht darin, das zu untersuchende Metall im luftleeren Raum mit Zinn und Antimon zu einer leichtflüssigen Legierung zusammenzuschmelzen und die hierbei freiwerdenden Gase zu bestimmen. Als Schmelzvorrichtung dient bei den Versuchen ein elektrischer Widerstandsofen; als Schmelzgefäße werden Magnesiatiegel benutzt, die vor der Verwendung durch Erhitzen bei hoher Temperatur gasfrei gemacht worden sind. Der zum Analysieren benutzte Gasbestimmungsapparat ist nach dem Grundgedanken des Orsat-Apparates gebaut; durch besondere Anordnungen der Absorptionsgefäße ist die Möglichkeit geschaffen, trotz der vorhandenen wässrigen Lösungen Quecksilber als Abschlußflüssigkeit beizubehalten. Besondere Aufmerksamkeit wird der Probenahme zugewendet, da

¹⁾ Ferrum 1915, Febr., S. 57; März, S. 73.