

Industriële elektronenmicroscopie

B. J. SPIT

TECHNISCH PHYSISCHE DIENST TNO-TH

Samenvatting

In het kort wordt aangeduid hoe de elektronenmicroscopie nuttig kan worden gebruikt bij onderzoek aan industriële producten. De aandacht wordt gevestigd op het onderzoek van kleine deeltjes en het structuuronderzoek in diverse verschijningsvormen.

Het fotomateriaal dient als illustratie van de aangeduide mogelijkheden.

Summary

Application of the electron microscope for investigation of industrial products and processes is shortly discussed. Attention is paid to investigation of small particles and structure problems in its diversification.

Electron micrographs support the described possibilities.

Over elektronenmicroscopie aan industriële producten en op het brede terrein van industriële processen is in het algemeen weinig bekend. Ongetwijfeld ligt veel interessant materiaal in de laboratoria van de grootindustrie opgeslagen. We denken hierbij aan Dupont (met ongeveer 50 elektronenmicroscopen), American Cyanamid, Dow Chemical, I.C.I., BASF, Höchst e.a. en wat uit deze laboratoria in de literatuur doorsijpelt.

In het korte bestek van dit artikel vragen wij slechts aandacht voor het onderzoekingswerk dat de afdeling Elektronenmicroscopie van de Technisch Fysische Dienst regelmatig krijgt voorgelegd.

Voor verdere mogelijkheden die de elektronenmicroscopie biedt, voor het onderzoek, verwijzen wij naar ons artikel over „Het gebruik van het elektronenmicroscop”¹⁾.

Een in allerlei toonaarden terugkerend probleem betreft de vorm en de grootte van deeltjes die niet meer lichtmicroscopisch kunnen worden waargenomen, dus kleiner zijn dan enkele tienden van microns.

Immers vorm en grootte van een materiaal zijn van belang bij de verwerking van het materiaal en de eigenschappen waaraan een materiaal of produkt uiteindelijk moet voldoen.

Elektronenmicroscopisch onderzoek aan vulstoffen van rubbers en plastics, aan pigmenten voor kleurtoepassingen en aan synthetische latices vindt veelvuldige toepassing. Alle grote fabrikanten van genoemde producten controleren periodiek of regelmatig elektronenmicroscopisch hun producten.

Een voordeel van het elektronenmicroscopisch onderzoek is dat niet een gemiddelde grootte maar een visuele spreiding in grootte en vorm wordt verkregen. Zonodig kan aan de hand van meting en telling een frequentieverdeling naar grootte worden bepaald. Hieruit kan (b.v. bij roet) het oppervlak per gram materiaal worden berekend.

Het hoge oplossend vermogen van de elektronenmicroscopie maakt het mogelijk ook zeer kleine deeltjes, b.v. in colloïdale oplossingen, zichtbaar te maken. Deze zeer kleine deeltjes spelen in bepaalde productieprocessen een belangrijke rol, o.a. als kiemvormer bij de productie van b.v. titaandioxide, als verankeringslaag bij het aanbrengen van lak op cellulosefilm, bij de fabricage van radioactieve colloïdale oplossingen enz.

Al naar het toepassingsgebied spelen specifieke eigenschappen als de oplosbaarheid, de suspendermogelijkheid, de houdbaarheid van producten een rol. Daartoe worden bedekkingen aangebracht of moeten door kleine toevoegingen, de gewenste eigenschappen worden verkregen.

Dikwijls zijn deze toevoegingen en de juiste wijze van aanbrengen een relatief dure aangelegenheid. Vandaar het belang na te gaan of de toevoeging op de juiste plaats terecht komt, b.v. op het oppervlak (pigmentdeklagen) of regelmatig in het inwendige is verdeeld (beschermingsmiddelen van hout en textielvezels, tegen diverse vormen van aantasting).

Het is duidelijk dat elektronenmicroscopisch onderzoek naar de localisatie van deze toevoegingen doorgaans geen eenvoudige zaak is en de nodige prepareertechnische moeilijkheden oplevert. Dit soort onderzoek is alleen lonend gebleken indien een nauwe samenwerking bestaat met andere deskundigen, daar elektronenmicroscopisch onderzoek uiteraard een onderdeel is van en een aanvulling vormt op andere onderzoekingsmethoden.

Terzijde zij opgemerkt dat bij kristallijne deeltjes of materialen de mogelijkheid van elektronendiffractie bestaat, zonder het hinderlijke effect van lijnverbreding, waardoor ook over de kristalstructuur informatie kan worden verkregen.

Een ander gebied waarop de elektronenmicroscopie nuttig kan worden gebruikt, is het terrein van het structuuronderzoek. Hier denken we aan de omvangrijke literatuur over onderzoek aan polymeren. Naast de uit röntgen-, infrarood-, kernspin reso-

¹⁾ Zie: Spit, B. J., TNO-Nieuws, 16 (1961) p. 632-634.



Fig. 1. Directe opname van een titaandioxyde pigment. Bij de pijltjes, losliggende bedekkingslaag. Vergr. 25.000 $\times$.

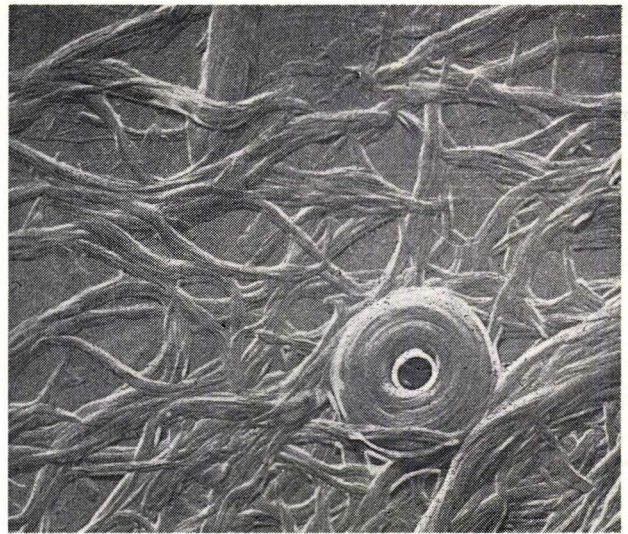


Fig. 2. Replica van een niet gebruikt smeervet, waaruit de olie van te voren is verwijderd. Bij langdurig gebruik gaat de fibrillaire structuur van de zeep verloren. Vergr. 21.000 $\times$.

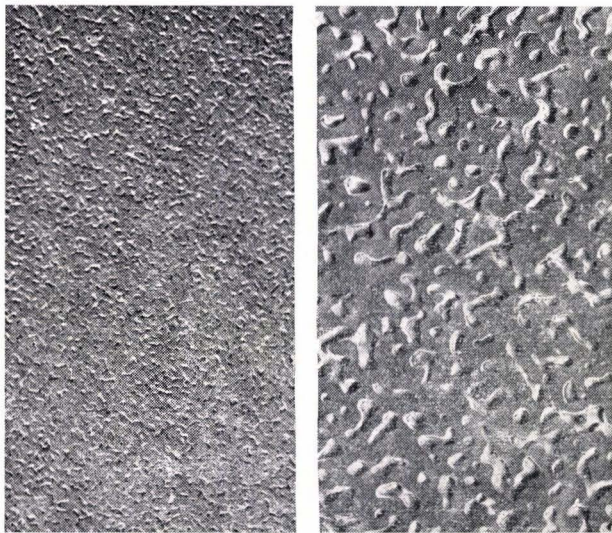


Fig. 3. Replica van een geëtsd breukvlak van een natriumboraaatglas (vycor type). Links: Voor het gloeien is een begin van fasescheiding zichtbaar. Rechts: Na verhitting bij 600°C gedurende 1 uur. Oplosbare natriumboraaat fase in een matrix van siliciumdioxyde. Vergr. 20.000 $\times$.

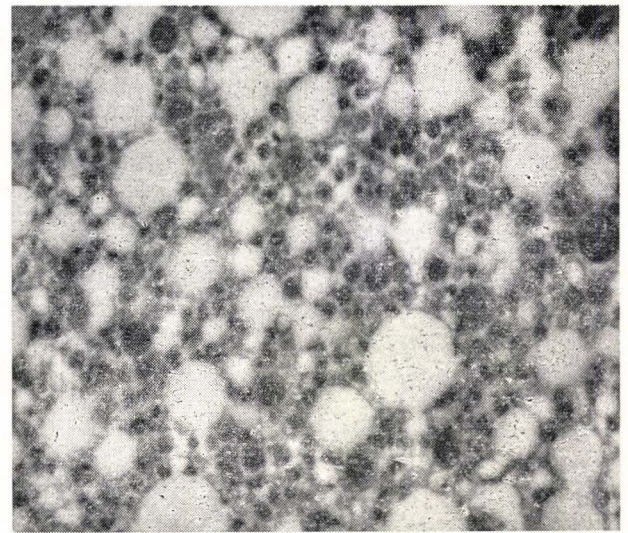


Fig. 4. Ultra dunne coupe van melkpoeder. Door onvolledige fixatie is het vet (grote witte bollen) bij het prepareren opgelost. Daartussen liggen met osmiumtetroxyde gekleurde caseïnedeeftjes. Vergr. 20.000 $\times$.

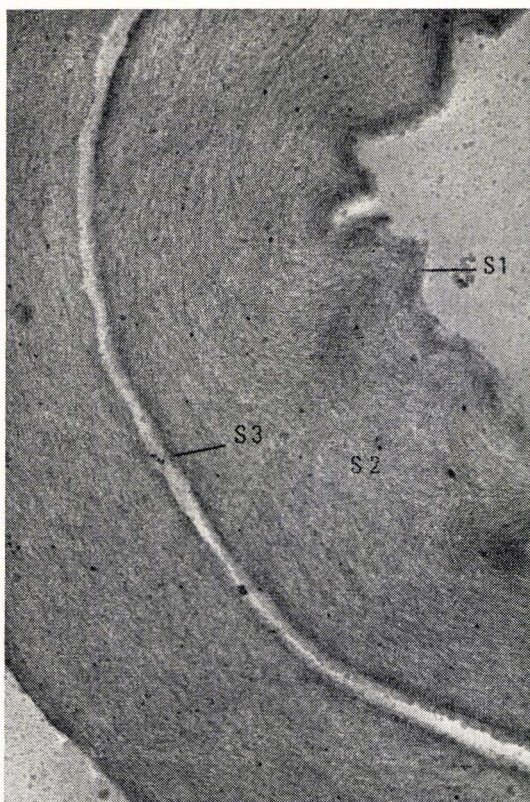


Fig. 5. Dwarscoupe van een katoenvezel. De lamellaire opbouw van de cellulose is door kleuring zichtbaar gemaakt. De drie secundaire wandlagen zijn van buiten naar binnen aangeduid met S₁, S₂ en S₃. Vergr. 22.000x (In samenwerking met Centraal Laboratorium TNO).

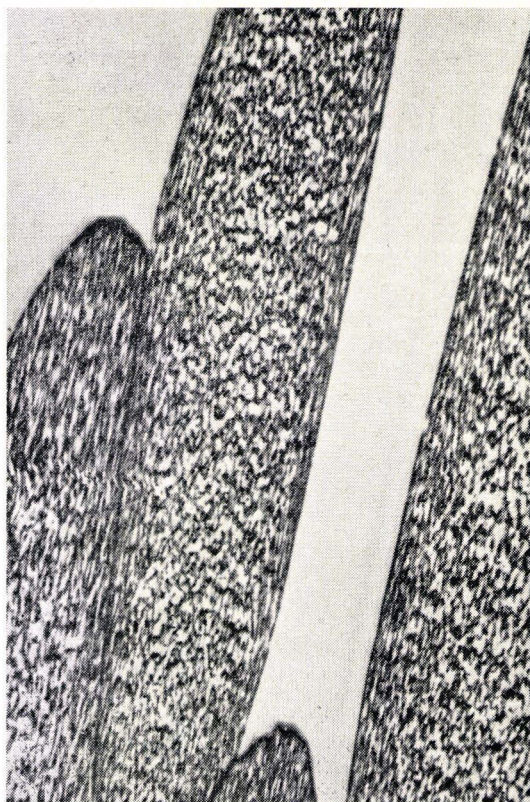


Fig. 6. Lengtecoupe van poreuse polyacrylonitril vezels. De porositeit wordt verkregen door fasescheiding bij het spinproces, waarna de ene fase wordt uitgewassen. De buitenzone is enigszins verstrekt. Vergr. 1.750× (In samenwerking met Centraal Laboratorium TNO).



Fig. 7. Directe opname van een met fosforwolframzuur gekleurde nylon 6 film verkregen uit een oplossing. Witte fibrillen van 35 Å breed representeren het kristallijne gedeelte. Vergr. 113.000×.

nantie-metingen enz. verkregen structuurhypothesen worden pogingen aangewend om deze hypothesen met een visueel beeld te verifiëren. Populair gezegd: het oog wil ook wat. In feite de drijfveer van alle mikroscoopisch onderzoek: we hebben gezien!

Dit structuuronderzoek heeft plaats met behulp van replica's van slijpvlakken en breukvlakken of door direkte waarneming aan dunne doorsniddingen zgn. „coupes”. Het betreft daarbij soms fysische verschillen in ordeningstoestand (polymeren) maar ook uitscheidingen (in metalen) en fasescheidingen (keramiek).

Met structuur kan ook worden bedoeld poriën (katalysatoren, filters) of textuur van een oppervlak (textielgarens). Uiteraard kunnen allerlei invloeden worden bestudeerd b.v. van temperatuur, druk, op-

losmiddelen enz. Het structuuronderzoek omvat ook het grote gebied van aantastingen die structuurvernietigend werken of die, na opzettelijke veranderingen, structuurverbeterend werken.

Bij alle elektronenmicroscopische onderzoeken moet rekening worden gehouden met het feit dat het preparaat in vacuum komt en wordt doorstraald, zodat het uiterst dun moet zijn ($<0,1$ micron). Bovendien moet de te onderzoeken structuur — bij direkte waarneming — voldoende contrast hebben ten opzichte van zijn omgeving of bij replica's in reliëf worden omgezet. Dit laatste wordt bereikt door etstechnieken. Het bijgaande fotomateriaal dient slechts als illustratie van onderzoeken die door de TPD zijn verricht aan diverse probleemstellingen, die in het bovenstaande in het algemeen werden aangeduid.