

# A túlmaródás hatásának vizsgálata színes maratás során

## Investigation of the Effect of Over-Etching During Color Etching

Renkó József Bálint,<sup>1</sup> Szabó Péter János<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki kar, Anyagtudomány és Technológia Tanszék, Budapest, Magyarország, [renko.jozsef@edu.bme.hu](mailto:renko.jozsef@edu.bme.hu)

<sup>2</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki kar, Anyagtudomány és Technológia Tanszék, Budapest, Magyarország, [szpj@eik.bme.hu](mailto:szpj@eik.bme.hu)

### Abstract

During color etching, the examined grain structure undergoes a continuous, cyclic color change. This phenomenon is accompanied by a continuous loss of light intensity reflected from the surface. If the etching process is not stopped in time, the surface will be over etched. As a result, the separability of the individual grains will be greatly damaged, which can lead to a significant loss of information. It was investigated how to determine the moment of over-etching for each grain. During the in-situ observation of the etching, the time at which a particle can be considered over etched was determined by measuring the luminance normalized to the initial state.

**Keywords:** *color etching, metallography, Beraha I, microscopy, luminance, intensity, in-situ, steel.*

### Összefoglalás

A metallográfiában használatos színes maratás során a vizsgált szövetszerkezet folyamatos, ciklikus színváltozáson megy keresztül. Ez a színváltozás egy folyamatos fényintenzitás-vesztéssel jár együtt. Ha a maratást nem állítjuk meg időben, a szemcsék túlmaródnak. Ennek hatására a szövetszerkezet egyes elemeinek elkülöníthetősége nagymértékben romlik, ami jelentős információvesztéssel járhat. Munkánk során azt vizsgáltuk, hogyan lehet meghatározni a túlmaródás pillanatát az egyes szemcsékre vonatkoztatva. A maratás in-situ megfigyelése közben a kiindulási állapotra normált lumineszcenciában mérve meghatároztuk, mikortól tekinthető egy szemcse túlmarottnak.

**Kulcsszavak:** *színes maratás, metallográfia, Beraha I, mikroszkópia, lumineszcencia, intenzitás, acél.*

## 1. Bevezetés

A maratás a metallográfiai vizsgálatokat megelőző, széles körben alkalmazott előhívó módszer [1, 2]. Az előkészítést követően a síkra polírozott minta felületén ugyanis legtöbb esetben még nem különíthetők el az egyes fázisok és szövetelemek. Ezek láthatóvá tételére különböző kémiai és színes marószerek használata szükséges [3, 4].

Hatásmechanizmusuk alapján ezek a marószerek többféleképpen szolgáltathatnak információt az optikai mikroszkópos metallográfiai vizsgálatokhoz. Az alkalmazott marószerek reakcióképessége legtöbbször szelektív, így azok csak bizonyos

fázisokból képesek kémiai reakciót kiváltani [5]. Ennek következtében a jelen lévő fázisok elkülöníthetővé, részarányuk meghatározhatóvá válik (1. ábra).

A marószerek adott fázison belül különböző sebességgel képesek reakcióba lépni az egyes szemcsékkel, szemcsehatárokkal. A szemcsehatárokon az atomok rendezetlensége következtében a marószerek gyorsabban lejátszódó kémiai reakciót tud kiváltani, mint a szemcséken belül, ezt kihasználva pedig az anyag polikristályos szerkezete láthatóvá válik. A krisztallitok a szemcsehatároknál lassabban, de szintén megmaródnak [6, 7].

A színes marószerek ez utóbbi mechanizmus kihasználására építenek. A különböző orientációjú szemcsék ugyanis más és más sebességgel maródnak meg. Eközben a felületükön egy átlátszó csapadékréteg képződik, amely vastagságától függően interferál a beérkező fényvel. Ez pedig az interferenciakritériumban meghatározott szint fogja adni. Polikristályos anyag különböző orientációjú szemcséi így adott ideig marva más és más színűek lesznek [8, 9].

A réteg növekedésével és a folyamat előrehaladtával azonban a megfigyelhető színváltozás mértéke egyre kisebb lesz, míg a felület túl nem maródik. Ettől a ponttól kezdve már nem detektálható számottevő színváltozás, sőt, az egyes kristallitok elkülöníthetősége is drasztikus mértékben romlik.

Mivel a metallográfiai vizsgálatok előkészítésének kiemelten fontos eleme a maratás, így a megfelelő változók megválasztása elengedhetetlen, ha a minta felületéről a lehető legtöbb információt szeretnénk kinyerni. Kutatásunk ezért arra irányult, hogy ferrites acél színes maratásának in situ megfigyelésével meghatározzuk, milyen körülmények mellett következik be a túlmaradás, és hogy ez milyen kapcsolatban van a minta felületéről visszavert fény intenzitásával.

## 2. Kísérletek

### 2.1. Felhasznált anyagok és előkészítés

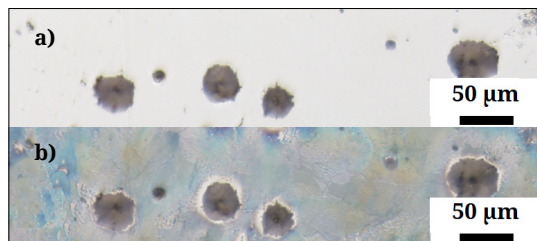
A vizsgálandó anyag DC01 ferrites acél volt, amelynek kémiai összetételét egy PMI-Master Sort típusú optikai emissziós spektrométerrel határoztuk meg. Ennek eredménye az 1. táblázatban látható.

A beágyazott minta felületét csiszolással, majd polírozással készítettük elő. A mintát előkészítés után azonnal meg kellett marni, minimalizálva ezzel a felület oxidációjának mértékét [10].

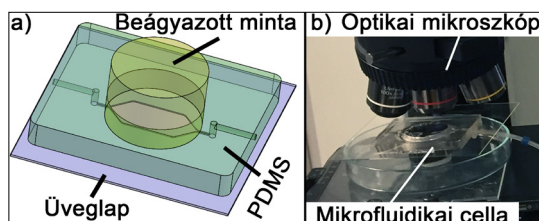
A vizsgált DC01 acél ferrites fázisának megmarásához Beraha I marószert használtunk, ami 3 g  $K_2S_2O_5$ , 10 g  $Na_2S_2O_3$ , valamint 100 ml desztillált víz oldata [11].

### 2.2. Mikrofluidikai cella

A színes maratás in-situ rögzítésére egy olyan zárt csatornarendszer kialakítására volt szükség, amelyben biztosított a marószert szabályozott, lamináris áramlása. Erre a célra a 2a. ábrán látható mikrofluidikai cellát használtuk. Maga a cella térhálósított polidimetil-sziloxánból (PDMS) és egy ahhoz kémiai úton rögzített üveglapból áll [12]. A kettő között kialakított csatornarendszert maga a vizsgálandó minta zárja le. Így a cellát a mik-



1. ábra. Szelektív maródás gömbgrafitos öntöttvasnál. A kiindulási állapothoz (a) képet a Beraha I marószert csak a ferrittel lépett reakcióba, a grafitnal nem (b)



2. ábra. A színes maratás során használt mikrofluidikai cella felépítése (a), valamint a mérési összeállítás (b)

1. táblázat. A vizsgált DC01 ferrites acél tömegszázalékos kémiai összetétele

Fe	C	Mn	Cr	Mo
98,9	0,092	0,616	0,081	0,013
Ni	Al	Co	Cu	Nb
0,034	0,064	0,017	0,118	0,065

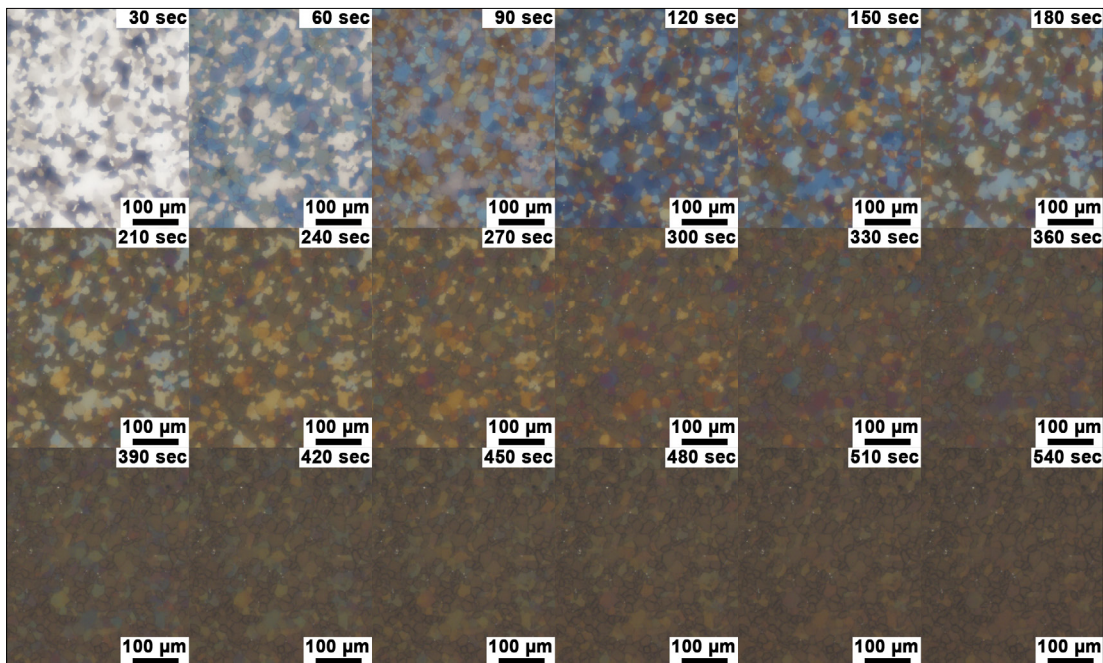
roszkóp objektívje alá helyezve lehetőség nyílik a maratás teljes folyamatának nyomon követésére (2b. ábra).

A mikroszkópos felvételek elkészítéséhez Olympus BX51 típusú optikai mikroszkópot használtunk. A vizsgálatok alatt a marószert adagolását fecskendőpumpa biztosította, amelynek adagolási sebessége volt. A vizsgálatok klimatizált laborban történtek, ahol a hőmérséklet 21 °C volt.

## 3. Eredmények és kiértékelésük

### 3.1. Színes maratás

Annak érdekében, hogy a felület biztosan túlmaradjon, a maratás teljes időtartama 9 perc volt. A kiértékeléshez a maratásról készült videóból 5 másodpercenként képernyőmentés készült, kezdve a marószert beérkezéséig. Mivel a rétegpérelés folyamata relatíve lassú, így ez a mintavételi gyakoriság elegendő a szükséges karakterisztikák felvételére. A maratás előrehaladtát a 3. ábra mutatja.



3. ábra. DC01 acél színes maratása Beraha-I marószerral 30 másodpercenként rögzítve

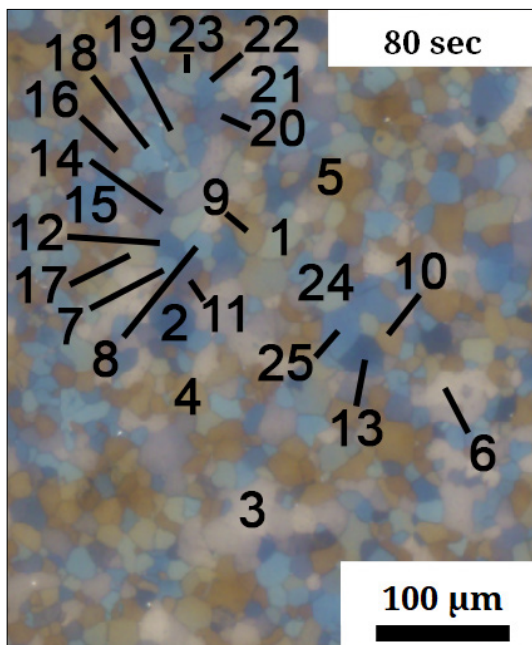
### 3.2. Túlmaródás idejének meghatározása

A vizsgált területen ezt követően kijelöltünk 25 szemcsét, amelyeknek a színváltozását képről képre, az idő múlásának függvényében elemeztük (4. ábra). Az elemzés két részből állt.

Először a kiválasztott szemcséken vizuális analízist végezve meghatároztuk, hogy azok melyik időpillanatban maródnak túl. A túlmaródás pillanatát az alábbiak szerint definiáltuk: ha egy szemcse színe az egymást követő 5, 10 vagy 15 másodpercen belül nem változik olyan mértékben, hogy a különbség szabad szemmel észlelhető legyen, akkor a szemcse túlmaródott. A vizsgált időtartományban (540 s) a 25 szemcséből kettő kivételével (3. és 6.) minden szemcse túlmaródott. Szemcsékként a túlmaródás eléréséhez szükséges időt a 2. táblázat tartalmazza.

### 3.3. Intenzitásgörbék

A vizsgálat második részében az egyes szemcsék adott pillanatban mért, RGB-ben kifejezett színét (R = red, piros; G = green, zöld; B = blue, kék) határoztuk meg úgy, hogy a szemcséhez tartozó képpontok színét átlagoltuk [9]. A szín- és fényintenzitás számos tényező együttes, komplex függvénye, így két felvétel összehasonlíthatósága a fényviszonyok legkisebb változására is bizonytalaná válhat. Ennek elkerülésére a különböző

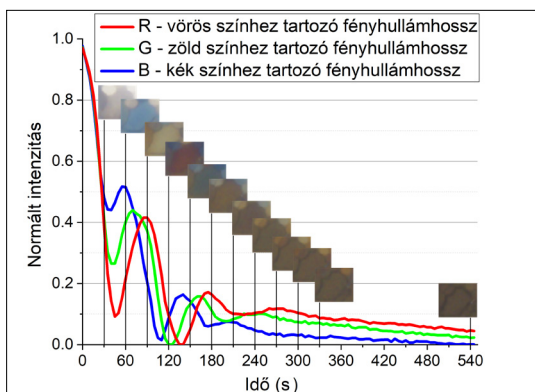


4. ábra. A vizsgálatokhoz kijelölt 25 szemcse

hullámhosszú fényintenzitásokat minden esetben normálva, a kiindulási állapothoz viszonyítva vettük fel. A normált görbék intenzitása minden esetben 1-ből indul, értékészletük pedig [0, 1] tartományon mozog.

**2. táblázat.** Az első minimum és a túlmaródás pillanatáig eltelt idő vizuális analízis alapján, valamint az ekkor mért normált lumineszcenciák értéke

#	Idő (s)	Norm. lum. az első minimum elérésekor	Idő (s)	Norm. lum. a túlmaródás pillanatában
1	45	0,257	250	0,088
2	70	0,072	345	0,052
3	120	0,107	Nincs tartományban	
4	35	0,289	195	0,122
5	35	0,236	200	0,101
6	130	0,000	Nincs tartományban	
7	65	0,294	345	0,070
8	55	0,269	310	0,076
9	35	0,176	200	0,115
10	40	0,320	200	0,101
11	85	0,114	480	0,023
12	65	0,143	350	0,059
13	70	0,055	385	0,047
14	95	0,213	465	0,030
15	70	0,231	385	0,038
16	35	0,33	205	0,134
17	45	0,375	215	0,131
18	55	0,286	320	0,061
19	45	0,232	220	0,113
20	90	0,157	460	0,023
21	55	0,334	315	0,048
22	65	0,257	380	0,040
23	45	0,235	250	0,096
24	45	0,085	270	0,079
25	65	0,230	370	0,060



**5. ábra.** Az 1. sorszámú szemcse normált fényintenzitás-változása vörös (R), zöld (G) és kék (B) hullámhosszú fény esetén

Az egyes szemcsék különböző hullámhosszú fénykomponenseit vizsgálva látható, hogy azok mindegyike folyamatosan csökkenő amplitúdójú, koszinuszos jeleget mutat. Ezt az 1. sorszámú szemcsére az **5. ábra** szemlélteti.

2019-ben Bonyár a maratás folyamatát három szakaszra bontotta, amelyek jól nyomon követhetők az **5. ábrán** is [9]. Az első a késleltetett szakasz, amit a közel állandó sebességű maratás szakasza, végül pedig a diffúziós szakasz követ. A második szakaszban, ami nagyjából az első lokális minimumoktól indul, állandósul a vizsgált szemcse maratási sebessége. Így a normált intenzitásgörbe lokális minimumjai és maximumai között ugyanannyi idő telik el. Ezt előzi meg a késleltetett szakasz, amelyben a kezdeti felületi oxidréteg feltörése történik. Az oxidréteg gátolja a marószert és a mart anyag közötti reakciót, így az első minimum elérése tovább tart.

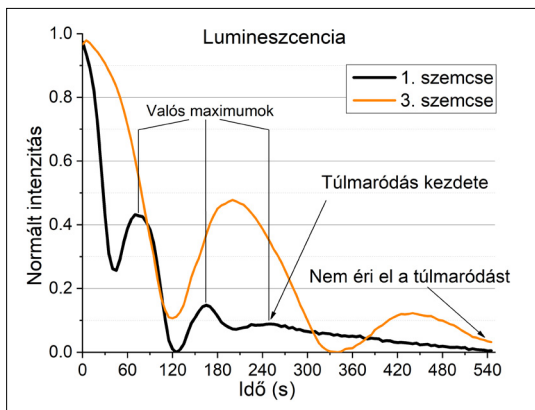
A maratás során a felületen kialakuló csapadékréteg növekedésével a reakciósebesség ismét csökkenni fog. A réteg megjelenésének pillanatától a marószert és a felület között nincs közvetlen kapcsolat, a kontaktushoz a marószertnek át kell diffundálnia a filmen. A réteg ilyen mértékű megvastagodása emellett azaz jár, hogy a felületről visszaverő fény mennyisége jelentős mértékben csökken, az egyes szemcsék kevésbé különülnek el egymástól, a minta pedig túlmaródik.

Annak érdekében, hogy átfogóbb képet kapjunk a folyamatról, a túlmaródás pillanatát pedig egyértelműen meg tudjuk határozni, a különböző hullámhosszú fényintenzitásokat egyidejűleg kell vizsgálni. A kapott RGB-értékekből ezért az (1) egyenletnek megfelelően (normált) fényintenzitást (lumineszcenciát) számoltunk (**2. táblázat**).

$$L = 0,299 \cdot R + 0,587 \cdot G + 0,114 \cdot B, \quad (1)$$

ahol  $L$  a lumineszcencia,  $R$ ,  $G$  és  $B$  pedig rendre a vörös, zöld és kék fénykomponensek intenzitása [13]. A vizsgált szemcsékre így meghatároztuk azok fényintenzitás-görbéit (**6. ábra**). Ezen intenzitás-görbék szélsőértékeinek vizsgálatánál a kiindulási állapotot figyelmen kívül hagyjuk, mert a görbe globális maximuma a vizsgálat szempontjából irreleváns, nem tekinthető valós szélsőértéknek.

A vizsgált pontokra kapott normált fényintenzitás-görbék jellegét tekintve azonosak. Az első minimum elérésekor a fényintenzitás minden esetben az eredeti 37,5%-a alá esett. Ezt követi két és fél egyre csökkenő amplitúdójú szinuszos periódus. Ha a szemcse eléri a kiindulástól számított



6. ábra. 1. és 3. sorszámú szemcse normált lumineszcenciagörbéje az idő függvényében

3. periódus végét, az amplitúdó olyan mértékben lecsökken, hogy az intenzitásgörbe jellege koszinuszos helyett egyenes lesz.

### 3.4. A túlmarodás hatása

A túlmarodás meghatározott pillanatát a lumineszcenciagörbékkel összevetve érdekes kapcsolatok fedezhetők fel.

A túlmarodás bekövetkezésének ideje és az ekkor detektált fényintenzitások összehasonlítása alapján minél később következik be a túlmarodás, annál kisebb fényintenzitás lesz érzékelhető. A túlmarodás pillanatában mért normált lumineszcencia maximális értéke 0,134, de átlaga ennél lényegesen kisebb, 0,075 volt.

Emellett a túlmaratás pillanata minden esetben a fényintenzitás harmadik valós maximumára, vagyis az előző fejezetben leírt egyenes szakasz kezdetére esik. Ez alól képez kivételt a 3. és 6. sorszámmal jelölt szemcse, amelyek a vizsgált időtartam alatt ezt nem érték el, így a színváltozásuk végig detektálható maradt.

Azonos hullámhosszúságú, normált görbék különböző kristálytani orientációjú szemcsék esetén jellegre meg fognak egyezni, ám a lokális szélsőértékek eléréséig szükséges idő orientációtól függően más és más lesz. Ez a különbség eredményezi majd a szemcsék jó elkülöníthetőségét, hiszen a rétegvastagság-növekedés különbsége diszkrét ideig tartó maratás esetén különböző vastagságot, így különböző mértékű interferenciát okoz. Ennek következtében a túlmarodás pillanatában mérhető rétegvastagság minden szemcse esetén azonos kell legyen annak ellenére, hogy az addig eltelt idő eltérő.

## 4. Következtetések

A színes maratás során lejátszódó rétegépülés utolsó szakaszában, a túlmarodás hatására a mérhető fényintenzitás folyamatosan csökken, ennek következtében pedig a felületi objektumok elkülöníthetősége drasztikus mértékben romlik. Folyamatos megfigyelés mellett kijelenthető, hogy a túlmarodás a koszinuszos jellegű, normált lumineszcencia-idő függvény harmadik valós maximumánál következik be. Ettől a ponttól a fényintenzitás változása elveszti koszinuszos jellegét, és lineárisan csökkenővé válik. In-situ vizsgálatoknál ennek elkerülésére a színes maratást célszerű ennek elérése előtt megállítani, így biztosítva, hogy a felület alkotóelemei jól elkülöníthetők maradjanak.

A vizsgálatok továbbá rámutattak arra, hogy minél több időre van szükség a túlmarat állapot eléréséig, annál kisebb lesz az akkor mérhető normált lumineszcencia az egyes szemcséken. Ezt a hatást kihasználva lehetőség van megbecsülni a vizsgált szemcsék kristálytani orientációját.

### Közönetnyilvánítás

Az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-21-3-II-259. kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

A bemutatott kutatás a BME-NVA-02. számú projekt részeként az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatással, a TKP2021 pályázati program finanszírozásában valósult meg. A kutatást az NKFIH OTKA K 124926 projekt támogatta.

### Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Vander Voort G. F.: *Color Metallography*. Microscopy Today, 13/6. (2005) 22–27. <https://doi.org/10.1017/S1551929500053943>
- [2] Mitra S.: *Sample Preparation for Microscopic and Spectroscopic Characterization of Solid Surfaces and Films*. In: *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*. (Ed: Somenath Mitra), 162. (2003) 377–411. <https://doi.org/10.1002/0471457817.ch9>
- [3] Beraha E.: *Ätzmittel zur Sichtbarmachung chemischer und physikalischer Inhomogenitäten in Stahlgefügen*. Prakt. Metallogr., 4/8. (1967) 419–420.
- [4] Petzow G.: *Metallographic Etching. Techniques for Metallography, Ceramography, Plastography*, ASM International, 1999, 1–240.
- [5] Sato T., Takagaki T., Ikeda M., Nikaido T., Burrow M. F., Tagami J.: *Effects of Selective Phosphoric*

- Acid Etching on Enamel Using “No-wait” Self-etching Adhesives.* J Adhes Dent., 20/5. (2018) 407–415. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a41359>
- [6] Szabó P. J., Kardos I.: *Correlation between grain orientation and the shade of color etching.* Materials Characterization, 61/8. (2010) 814–817. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.05.005>
- [7] Vander Voort G.F.: *ASM Handbook. Metallography and Microstructures.* 9. (2004) 493–512.
- [8] Kardos I., Gácsi Z., Szabó P. J.: *Color etching for characterization the grain orientation in spheroidal graphite cast iron.* Materials Science Forum, 389. (2007) 537–538.
- [9] Bonyár A., Renkó J. B., Kovács D., Szabó P. J.: *Understanding the mechanism of Beraha-I type color etching: Determination of the orientation dependent etch rate, layer refractive index and a method for quantifying the angle between surface normal and the <100>, <111> directions for individual grains.* Materials Characterization, 156. (2019) 109844.
- [10] Britz D.: *Opening the door to fundamental understanding of structure and color metallography - a correlative microscopy study on steel.* Microscopy and Microanalysis, (2014), 834.
- [11] Beraha E.: *Farbätzung für Gußeisen, Stähle, Werkzeugstähle, Manganstähle und ferritische und martensitische rostfreie Stähle,* Prakt. Metallogr., 8/9. (1971) 547–550.
- [12] Bonyár A., Sántha H., Ring B., Varga M., Kovács G. J., Harsányi G.: *3D Rapid Prototyping Technology (RPT) as a powerful tool in microfluidic development.* Procedia Engineering, 5. (2010) 291–294. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.09.105>.
- [13] Kaufmann M.: *5 - Contrast, brightness, CONTRAST, and BRIGHTNESS,* The Morgan Kaufmann Series in Computer Graphics, Digital Video and HD (2<sup>nd</sup> Edition), (2012) 47–64. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391926-7.50005-9>