# ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Seria: Hutnictwo z. 11

Krystian STENCEL, Danuta ADAMCZYK, Andrzej WYCISLIK

Instytut Inżynierii Materiałowej

ZASTOSOWANIE TRAWIENIA NALOTOWEGO DO ANALIZY STRUKTUR ŻELIW ALUMINIOWYCH

<u>Streszczenie</u>. Scharakteryzowano metody otrzymywania barwnych obrazów mikrostruktur metalograficznych ze szczególnym uwzględnieniem trawienia nalotowego. Następnie przedstawiono wyniki badań dotyczących otrzymywania barwnych struktur żeliw aluminiowych. Badania te zostały poparte analizą próbek przeprowadzoną na mikroanalizatorze i dyfraktometrze rentgenowskim.

Jedną z podstawowych metod ujawniania struktury krystalicznej metali i stopów jest obserwacja polerowanych powierzchni metalicznych przy użyciu różnych urządzeń. Pomimo bardzo szybkiego rozwoju techniki, osiągnięć techniki elektronowej i innych metod badań strukturalnych, podstawowym narzędziem skużącym do określania budowy wewnętrznej metali i stopów jest w dalszym ciągu optyczny mikroskop metalograficzny, pracujący na zasadzie analizy odbitych promieni świetlnych. Początkowo dla zwiększenia kontrastu pomiędzy poszczególnymi składnikami struktury stosowano wyłącznie trawienie polerowanych powierzchni próbek różnymi odczynnikami, a następnie rozwinęły się optyczne metody zwiększania kontrastu.

W ostatnich latach notuje się wzrost zainteresowania metodami trawienia selektywnego, a szczególnie trawienia barwnego wypolerowanych powierzchni metalicznych. Trawienie barwne, polegające na wykorzystaniu różnego zabarwienia poszczególnych składników strukturalnych, pozwala na szybkie określenie struktury danego stopu lub grupy stopów. Obraz struktury uzyskany metodą trawienia barwnego jest przy odpowiednim opanowaniu tej metody łatwy do interpretacji.

Wypolerowana powierzchnia metali posiada dużą zdolność do odbijania światła. Uniemożliwia to, poza nielicznymi wyjątkami, ustalenie barwy własnej różnych składników strukturalnych, a co za tym idzie identyfikację tych składników.

Różne własności optyczne składników strukturalnych są przyczyną przesunięcia w amplitudzie i fazie promieni odbitych. Przesunięcia te są jednak zbyt małe dla uzyskania wyraźnego obrazu mikrostruktury. Zwiększenie kontrastu pomiędzy poszczególnymi składnikami uzyskuje się najczęściej przez trawienie chemiczne, elektrochemiczne lub termiczne.

Nr kol.518

Skuteczność działania czynnika trawiącego zależy od składu chemicznego faz, orientacji krystalograficznej ziarn i stanu naprężeń w ziarnach. Obraz mikrostruktury można otrzymać według trzech zasadniczych mechanizmów: - różna szybkość rozpuszczania się składników strukturalnych daje po pew-

- nym czasie wytrawiania różnice w wysokości poszczególnych ziarn. Nierówności powierzchni są przyczyną różnic w amplitudzie promieni odbitych, co powoduje powstanie wyraźnego obrazu struktury;
- na powierzchni ziarn powstaje cienka, dobrze przyczepna, przeźroczysta błonka o różnej grubości na poszczególnych ziarnach. Błonka ta zmienia amplitudy i fazy fali świetlnej, co prowadzi do powstania wielobarwnego obrazu struktury. Obraz ten jest dostatecznie wyraźny dla identyfikacji składników strukturalnych;
- w wyniku działania czynnika trawiącego (najczęściej ciepła) następuje utlenianie powierzchni próbki. Poszczególne składniki mikrostruktury utleniają się z różną szybkością, co powoduje, że nierówna powierzchnia zgładu zmienia amplitudy i fazy odbitej fali świetlnej warunkujące powstanie barwnego obrazu struktury.

Odczynniki chemiczne dające efekt barwny są bardzo czułe na stan naprężeń w ziarnach, przy czym dużą rolę mogą odgrywać naprężenia powstałe podczas mechanicznego polerowania szlifu. Z tego powodu przy trawieniu barwnym zaleca się stosować elektrochemiczne polerowanie szlifu, co jednak nie zawsze jest możliwe.

Barwne obrazy struktury otrzymywano już w ubiegłym stuleciu, lecz dopiero obecny stan rozwoju fotografii barwnej pozwala na szerokie zastosowanie tej metody dzięki możliwości utrwalenia i powielania barwnego obrazu.

Liczne badania w tym zakresie pozwoliły na opracowanie trzech zasadniczych metod otrzymywania barwnego obrazu struktury:

- przez trawienie nalotowe,
- przez barwienie optyczne,
- przez trawienie osadowe.

Przyczyną różnych barw obserwowanych struktur może być niejednorodność struktury (różne składniki), różnice orientacji ziarn, segregacja oraz naprężenia wewnętrzne. Nakładanie się tych czynników utrudnia ocenę obrazu i może być przyczyną błędnych wniosków. Proces barwnego trawienia osadowego polega najczęściej na traktowaniu wypolerowanego szlifu odczynnikami chemicznymi. Barwienie optyczne polega na wykorzystaniu absorpcji promieni światła spolaryzowanego przez wytrawioną powierzchnię zgładu.

W procesie trawienia nalotowego barwny obraz struktury otrzymuje się przy podwyższonych temperaturach. Na powierzchni metali takich jak Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Cu, Pb, Sb, Zn, Cd po podgrzaniu, a czasem nawet w temperaturze pokojowej powstaje warstewka tlenkowa, której grubość zależna jest od temperatury i czasu nagrzewania. Okazuje się [1], 2. również natężnie barw nalotowych zmienia się w zależności od czasu oddziaływania ciepła.

#### Zastosowanie trawienia nalotowego ...

Pierwsza faza termicznego trawienia nalotowego polega na utworzeniu cienkiej warstewki tlenku (ok. 150-300 μm) na powierzchni szlifu. W powłoce tlenkowej zachodzi interferencja promieni świetlnych. Równolegle ze zmianą grubości warstw tlenkowych na różnych składnikach strukturalnych zmieniają się także barwy tych składników. Zjawisko to wykorzystano w metodzie określania temperatury stali węglowej podczas odpuszczania. W stałej temperaturze barwy tej stali (która posiada dość jednorodną strukturę) w skali makro zmieniają się w czasie. I tak np. w temperaturze 230<sup>0</sup> stal węglowa może mieć następujące barwy:

<u>czas nagrzewania</u>	barwa
15 min.	jasno-żółta
30 min.	czerwona
45 min.	niebieska
60 min.	jasno-niebieska

Metoda trawienia za pomocą barw nalotowych po raz pierwszy została zastosowana przez A. Martensa, później zastosowali ją H. Berens i F. Osmond nie tylko do żelaza i stali, ale także do miedzi i jej stopów. P.Goerens i W. Dobbelsten zaobserwowali, że cienka warstewka tlenkowa na oszlifowanej próbce nie jest równomiernie przyczepiona na całej powierzchni. Przez lekkie dopolerowanie można doprowadzić do tego, że niektóre składniki strukturalne występują jaśniej [1].

Podobna do metody trawienia nalotowego jest metoda wytwarzania cienkich powłok za pomocą par bromu lub jodu. I tu także różna grubość warstw naparowanych daje różne zabarwienia [5]. Obraz struktury otrzymany na drodze trawienia termicznego nie zawsze daje dobre rezultaty. Dotyczy to szczególnie granic pomiędzy składnikami struktury, które są bardzo niewyraźne. W celu uwidocznienia granic ziarn i zwiększenia kontrastu między poszczególnymi składnikami strukturalnymi zaleca się przed trawieniem nalotowym wstępnie podtrawić próbkę w najprostszych odczynnikach chemicznych, takich jak roztwór kwasu azotowego, solnego itp. Proces taki nazywany jest niekiedy trawieniem kombinowanym lub chemiczno-termicznym.

Opisane wyżej w skrócie metody barwienia składników strukturalnych, jak dotychczas, znalazły zastosowanie prawie wyłącznie do identyfikacji składników stali oraz metali nieżelaznych, głównie miedzi.Natomiast w odniesieniu do żeliwa metody te nie były dotychczas stosowane. W ostatnich latach prowadzi się próby w tym zakresie. W Instytucie Inżynierii Materiałowej przeprowadzono próby zastosowania metody trawienia nalotowego do analizy struktury żeliwa aluminiowego. Żeliwa aluminiowe, jak dotychczas,nie znalazły również większego zastosowania w przemyśle. Dane literaturowe na temat analizy struktury tych żeliw są bardzo skąpe i fragmentaryczne. Zachodziło przypuszczenie, że metoda barwnego trawienia może stworzyć możliwość identyfikacji faz, które przy zastosowaniu klasycznych metod obserwacji obrazu czarno-białego mogą zostać niezauważone.

Zeliwa aluminiowe do badań wytapiano w piecu indukcyjnym tyglowym PITP-15/28 o częstotliwości 8 000 HZ i pojemności tygla 15 kg oraz wyłożeniu zasadowym.

Wsad metalowy składa się z żelaza armco, aluminium rafinowanego i żelazostopów FeSi75, FeCr60 względnie FeTi25. Węgiel wprowadzano w postaci mączki elektrodowej. Ciekły metal poddawano zabiegowi modyfikacji przy użyciu FeTi wprowadzanego do kadzi w ilości 0,05%. Zeliwa odlewano do form piaskowych w kształcie prętów Ø 30 x 500 mm.

Efekt barwnego trawienia jest zależny w dużej mierze od wstępnego przygotowania zgładu. Badane próbki po oszlifowaniu i wstępnej obróbce na papierach ściernych polerowano na polerce wibracyjnej "METAPOLAN" przez okres 16 godzin. Następnie próbki spłukiwano alkoholem etylowym i suszono.

Trawienie nalotowe z reguły daje obraz mało kontrastowy. Wyrazistość obrazu można zwiększyć przez wstępne trawienie granic ziarn. W związku z tym w pierwszym etapie zbadano działanie kilku prostych odczynników trawiących i w efekcie zdecydowano się na zastosowanie roztworu alkoholowego HNO<sub>3</sub> - nitalu. Okazało się bowiem, że dla żeliw nisko- i średnioaluminiowych trawienie tym odczynnikiem daje najlepsze efekty.

## Metodyka badań

Próbki po wypolerowaniu poddawano wstępnemu trawieniu w 3% roztworze HNO<sub>3</sub> w alkoholu etylowym. Po wysuszeniu próbki ustawiano na płycie miedzianej i umieszczano w piecu muflowym nagrzanym uprzednio do temp. 600°C. Po ustaleniu temperatury próbki wyciągano z pieca i chłodzono przez intensywne omywanie płyty miedzianej strumieniem zimnej wody. Po ostudzeniu próbki poddawano obserwacjom mikroskopowym. Badania obejmowały serię próbek wykonanych z żeliwa aluminiowego o dość zróżnicowanym składzie chemicznym (pod względem zawartości Al, Si, Ti i Cr). Wykazały one możliwość zastosowania metody trawienia nalotowego do analizy struktury żeliwa aluminiowego. W niniejszym opracowaniu przedstawiono najbardziej interesujące efekty tych badań na próbkach, których skład chemiczny przedstawia tablica nr 1.

Tat	)li	ca	1
-----	-----	----	---

DATAG CHOMICANJ DAGANJCH PIODOK						
Skład chemiczny % we wsadzie						
Al	Si	Ti	Cr			
2,5+3,0	1,0	-	1,5-2,0			
6,0+7,0	1,0	-	0,5 <del>:</del> 1,0			
6,0÷7,0	2,0	1,5÷2,0	-			
	Skła Al 2,5÷3,0 6,0÷7,0 6,0÷7,0	Skład chem:   Al Si   2,5÷3,0 1,0   6,0÷7,0 1,0   6,0÷7,0 2,0	Skład chemiczny % we   Al Si Ti   2,5÷3,0 1,0 -   6,0÷7,0 1,0 -   6,0÷7,0 2,0 1,5÷2,0			

## Skład chemiczny badanych próbek

W próbce I (rys. 1 i 2) ujawniono oprócz ferrytu, perlitu i grafitu eutektykę węglikową, która przy użyciu normalnych metod pozostałaby niezauważona (na zdjęciu czarno-białym ferryt i eutektyka węglikowa są białe). Ferryt zabarwił się na brązowo, eutektyka pozostała biało-żółta.

Rentgenowski obraz rozłożenia chromu (rys. 6) wykazuje dużą koncentrację tego pierwiastka w obszarze eutektyki węglikowej. Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku próbki nr II. Barwny obraz struktury wykazał liczne wtrącenia węglików chromu (rys. 3).

Identyfikacja faz i przeprowadzona przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego i dyfraktometru rentgenowskiego (rys. 7 i 8) wykazała, że głównym składnikiem eutektyki węglikowej (w przypadku próbki nr I) i wtrąceń (próbka nr II) jest węglik chromu  $\mathrm{Cr}_{23}\mathrm{C}_6^{\circ}$ .

Oprócz tego w próbce nr I w skład eutektyki wchodził również węglik Cr7<sup>C</sup>3<sup>•</sup> W próbce nr III zawierającej tytan trawienie nalotowe ujawniło białe wydzielenia o regularnych kształtach (rys. 4 i 5). Badania fazowe oraz badania dotyczące rozkładu poszczególnych pierwiastków stopu wykazały, że białe prostokątne wydzielenia to węglik tytanu TiC. Zdjęcie skaningowe wykazuje ten węglik jako fazę niewytrawioną wyraźnie wystającą ponad podłoże (rys. 9). Rentgenowski obraz rozłożenia tytanu znajduje się na rys. 10. W ciemnobrązowych obszarach perlitu (rys. 5) stwierdzono większą aniżeli w reszcie próbki zawartość aluminium, zaś mniejszą zawartość krzemu. Obszary te zidentyfikowano jako czysty cementyt z dodatkiem Al.

### Wnioski

- Badania nad zastosowaniem metody trawienia nalotowego do analizy struktury żeliw aluminiowych wykazały możliwość wykorzystania tej metody dla otrzymania barwnego obrazu struktury.
- 2. W wyniku trawienia nalotowego żeliw zawierających chrom możliwe jest ujawnienie wydzieleń węglikowych, które na zdjęciu czarno-białym pozostały by niezauważone. Wydzielenia te składają się w głównej mierze z węglika chromu Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.
- 3. W próbkach zawierających tytan stwierdzono występowanie regularnych prostokątnych wydzieleń węglika tytanu, który również mógłby pozostać niezauważony na zdjęciu czarno-białym.
- 4. Uzyskane wyniki wykazały celowość przeprowadzenia dalszych badań, w których konieczne jest przeprowadzenie analizy punktowej celem stwierdzenia, czy różnice w zabarwieniu tych samych składników strukturalnych są wynikiem segregacji składników stopowych, czy też przyczyny tego zjawiska są inne.

LITERATURA

- [1] Meckert M., Klemn H.: Handbuch der metalographischen ätzverfahren, Leipzig 1966
- [2] "Nowyje mietody ispytanij mietałłow"Nr 1, Mietałłurgia Moskwa 1972.
- [3] Smallam A.E., Ashbee H.G.H.: Modern metalography, Oxford 1966, Pergamon Press.
- [4] Sekowski K., Piaskowski J., Wojtowicz Z.: Atlas znormalizowanych stopów odlewniczych, WNT, W-wa 1972
- [5] E. Kaliszewski: Metody ujawniania mikrostruktury próbek przeznaczonych do obserwacji w mikroskopie świetlnym, Zakład Badawczo-Doświadczalny Huty "Baildon", Katowice 1974.

ПРИМЕНЕНИЕ ТРАВЛЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЦВЕТНЫХ ПЛЕНОК К АНАЛИЗУ СТРУКТУР АЛКМИНИЕВЫХ ЧУГУНОВ

#### Резюме

Характеристика метода получения цветных изображений металлографических микроструктур для определения фазового состава чугуна.

Представлены результаты исследований травления для получения цветных плеиок на алюминиевых чугунах. Исследования потверждены микрорентгенографическим и дифрактографическим анализом.

AN APPLICATION OF THE HEAT ETCHING FOR ANALYSIS OF CAST IRON STRUCTURES CONTAINING ALUMINIUM

## Summary

The methods for obtaining colour images of metallographical mikrostructures, particulaey the heat etching method have been characterised. The research results for obtaining colour aluminium cast irons structures have also been presented. The results have been proved by both X-ray microanalysis and X-ray diffraction.



Rys. 1. Mikrostruktura żeliwa aluminiowego po trawieniu nalotowym. Pow. 150x



Rys. 2. Mikrostruktura żeliwa aluminiowego po trawieniu nalotowym. Pow. 750x



Rys. 3. Białe obszary eutektyki węglikowej z udziałem węglika ${\rm M}_{23}{\rm C}_{6^*}$  Pow. 750x



Rys. 4. Regularne wydzielenia węglika tytanu. Pow. 150x



Rys. 5. Wydzielenia węglika tytanu. Pow. 750x



Rys. 6. Rentgenowski obraz rozłożenia chromu. Pow. 1000x



Rys. 7. Zdjęcie skaningowe SEI. Pow. 1000x



Rys. 8. Rentgenowski obraz rozłożenia chromu - widoczna silna koncentracja w obszarze eutektyki. Pow. 1000x



Rys. 9. Zdjęcie skaningowe SEI. Pow. 1000x



Rys. 10. Rentgenowski obraz rozłożenia tytanu. Pow. 1000x