

## Wpływ odczynników trawiących na ujawnienie struktury na podstawie badań wybranych stali szybko tnących

K. Matus <sup>a</sup>, P. Boryło <sup>b</sup>, J. Cwiek <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych; Studenckie Koło Naukowe „Zaawansowanych Materiałów Inżynierskich”  
email: krzysztof.matus@polsl.pl

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych; Studenckie Koło Naukowe „Zaawansowanych Materiałów Inżynierskich”  
email: paulina.borylo@polsl.pl

<sup>c</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych  
email: janusz.cwiek@polsl.pl

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono charakterystykę najpopularniejszych odczynników trawiących wykorzystywanych w badaniach metalograficznych i ich wpływ na ujawnianie mikrostruktury wybranych stali szybko tnących.

**Abstract:** This paper presents the characteristics of the most common etchants used in metallographic studies and their impact on the disclosure of the microstructure of selected high speed steel.

**Słowa kluczowe:** stale narzędziowe szybko tnące, mikrostruktura, metalografia

### 1. WSTĘP

Nieustanny rozwój metod badawczych jest powiązany z rozwojem nauki i techniki, stymulując projektowanie nowych materiałów o coraz lepszych własnościach. Badania metalograficzne z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej pozwalają na ujawnienie i ocenę mikrostruktury tworzyw metalicznych oraz rozpoznanie wad niemożliwych do identyfikacji przy użyciu oka nieuzbrojonego. Wykorzystywany zakres powiększeń w mikroskopie świetlnym mieści się w zakresie od 50 do 1000x – takie powiększenia pozwalają na ocenę

segregacji węglików, mikrostruktury, wielkości ziarna, wad hartowniczych wszystkich konwencjonalnie wykorzystywanych stali.

## 2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK I STOSOWANE ODCZYNNIKI

W celu wykonania badań przy użyciu mikroskopu świetlnego niezbędne jest odpowiednie przygotowanie powierzchni badanych próbek. Z uwagi na małą głębokość ostrości mikroskopu, próbki te wykonuje się w postaci zglądów metalograficznych, których odpowiednie przygotowanie rzutuje na uzyskane wyniki badań. Etapy przygotowania próbek to [1-3]:

- wybranie miejsca pobrania próbki;
- wycięcie próbki;
- szlifowanie;
- polerowanie;
- trawienie powierzchni.

Poprawne wykonanie każdego z wyżej wymienionych etapów jest niezbędne do prawidłowej obserwacji, jednakże największy wpływ na jakość uzyskanych zglądów mają polerowanie i trawienie badanych powierzchni. W literaturze wyróżnia się dwa główne sposoby polerowania. Pierwszym z nich jest mechaniczne wykonywane na suknoch polerskich z wykorzystaniem past lub zawiesin diamentowych o małej ziarnistości, inną możliwością jest wykorzystanie zawiesin  $Al_2O_3$  lub  $SiO_2$ . Metoda ta jest prostsza w wykonaniu, jednak może powodować wytworzenie się warstwy Beilby'ego tj. odkształconej struktury warstwy polerowanej o grubości do kilkunastu  $\mu m$  oraz może skutkować wykruszaniem się faz kruchych. Drugim typem polerowania powierzchni jest polerowanie elektrochemiczne, w którym to próbka jest anodą zanurzoną w elektrolicie. Metoda ta pozwala wykluczyć wady typowe dla polerowania mechanicznego, jednakże występuje duża trudność w doborze parametrów prądowych i wyboru odpowiedniego elektrolitu do polerowania stopów wielofazowych [1,2,4]. W wykonanych badaniach porównawczych wykorzystano metodę polerowania mechanicznego z wykorzystaniem zawiesin diamentowych.

Najpopularniejszą wykorzystywaną metodą trawienia zglądów jest trawienie chemiczne, mające na celu ujawnienie szczegółów mikrostruktury wypolerowanych próbek. Najczęściej wykorzystywane są wodne lub alkoholowe roztwory kwasów, soli i zasad. W metodzie trawienia chemicznego wykorzystuje się następujące mechanizmy [1,2]:

- selektywne oddziaływanie odczynnika na granicę ziarn;
- niejednakową szybkość rozpuszczania różnych faz stopu;
- inną szybkość rozpuszczania ziarn tej samej fazy ale o innej orientacji, składzie chemicznym czy zdefektowaniu;
- barwienie różnych faz w wyniku utleniania lub pokrywania się ich powierzchni cienkimi warstwami związków chemicznych.

Proces trawienia powoduje zmianę kontrastu ziarn, ujawnienie ich granic oraz wydzielenie różnych faz, z powodu tworzenia się charakterystycznego reliefu lub niewielkich różnic wysokości na granicach. Skutkuje to rozpraszaniem promieni świetlnych tworzących obraz w mikroskopie i umożliwia przeprowadzenie obserwacji. Wybrane do badań porównawczych odczynniki trawiące przedstawiono w tablicy 1 [1-3].

Tablica 1. Najpopularniejsze odczynniki do trawienia próbek ze stopów żelaza w badaniach metalograficznych na mikroskopie świetlnym [1].

Table 1. Most popular reagents for steels etching used for metallographic studies [1].

Odczynnik		Zastosowanie		
Nazwa	Skład chemiczny	Sposób trawienia	Stopy	Działanie
<b>Nital</b>	- 2-5 ml kwasu azotowego - 100 ml alk. etylowego	Trawić w temp 20°C przez kilka sekund	Stopy żelaza	Odczynnik uniwersalny, ujawnia granice ziarn ferrytu
<b>Pikral</b>	- 2-5 ml kwasu pikrynowego - 100 ml alk. etylowego	Trawić w temp 20°C do kilku minut	Stale wyżarzane i obrobione cieplnie	Odczynnik uniwersalny, ujawnia granice ziarn ferrytu i wydzielenia Fe <sub>3</sub> C
<b>Pikral + HCl</b>	- 4 ml kwasu pikrynowego - 8-10 ml kwasu solnego - 100 ml alk. etylowego	Trawić w temp 20°C, czas trawienia zależy odżądanego efektu (15s)	Stale chromowe ledeburyczne, nierdzewne stale martenzytyczne	Ujawnia strukturę, granice ziarn, węgliki trawią się jasno. Lepiej niż Pikral trawi stale narzędziowe.
<b>Alkoholowy roztwór chlorku żelaza (FeCl<sub>3</sub>)</b>	- 3 g chlorku żelaza - 1,5 ml kwasu solnego - 100 ml alk. etylowego	Trawić w temp 20°C przez kilkanaście do kilkudziesięciu sekund	Stale wysokostopowe, narzędziowe i szybkotnące	Ujawnia strukturę, granice ziarn, węgliki trawią się jasno
<b>Wodny roztwór chlorku żelaza (FeCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O)</b>	- 9 g chlorku żelaza - 3 ml kwasu solnego - 100 ml wody destylowanej	Trawić zanurzając próbkę w odczynniku od kilku sekund	Stale narzędziowe i chromowe ferrytyczne	Ujawnia strukturę, granice ziarn, węgliki trawią się jasno
<b>Murakami</b>	- 3-10 g żelazocyjanku potasu - 10 g wodorotlenku sodu - 100 ml wody destylowanej	Trawić w temp 20°C do kilku minut	Stale wysokostopowe w tym narzędziowe i szybkotnące	Barwi węgliki Cr typu M7C <sub>3</sub> i M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> na pomarańczowo, węgliki typu M <sub>6</sub> C na brązowo, węgliki V typu MC na biało

### 3. MATERIAŁ DO BADAŃ ORAZ WYNIKI BADAŃ

Do badań porównawczych wpływu odczynników trawiących na ujawnioną mikrostrukturę stali, wybrano stale szybko tnące konwencjonalnie (odlewane i przerabiane plastycznie) jak również spiekane stale proszkowe. Wybór tych stali został uzasadniony dużą zawartością dodatków stopowych, znaczną zawartością węglików pierwotnych jak i wtórych oraz możliwością szerokiego kształtowania ich mikrostruktury w procesach obróbki cieplnej. Do badań wybrano cztery stale szybko tnące firmy BÖHLER [5] w tym 3 konwencjonalne oraz 1 wytworzoną technologią metalurgii proszków. Badania wykonano w pracowni preparatyki do celów mikroskopii świetlnej i skaningowej oraz pracowni mikroskopii świetlnej i konfokalnej należących do Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych. Składy chemiczne tych stali zebrano w tablicy 2.

Tablica 2. Średnie stężenie pierwiastków stopowych w stosowanych stalach szybko tnących [3,5,6].

Table 2 Average concentration of alloying elements in selected high-speed steels [3,5,6].

Oznaczenie stali BÖHLER	Oznaczenie stali DIN / EN	Skład chemiczny, % masy							
		C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Co
S500	HS2-9-1-8	1,10	0,50	0,25	3,90	9,20	1,20	1,40	8,00
S600	HS6-5-2	0,90	0,25	0,30	4,10	5,00	1,80	6,40	-
S705	HS6-5-2-5	0,92	0,40	0,30	4,10	5,00	1,90	6,40	4,80
S690 Mikroclean*	PMHS6-5-4	1,35	0,60	0,30	4,10	5,00	4,10	5,90	-

\*Stal szybko tnąca uzyskiwana metodami metalurgii proszków

Obróbka cieplna wybranych stali polega na hartowaniu od temperatury niższej od solidusu o 40-70 °C i następnym podwójnym lub potrójnym odpuszczaniu, w celu wywołania efektu twardości wtórnej i zwiększenia odporności na ścieranie [7].

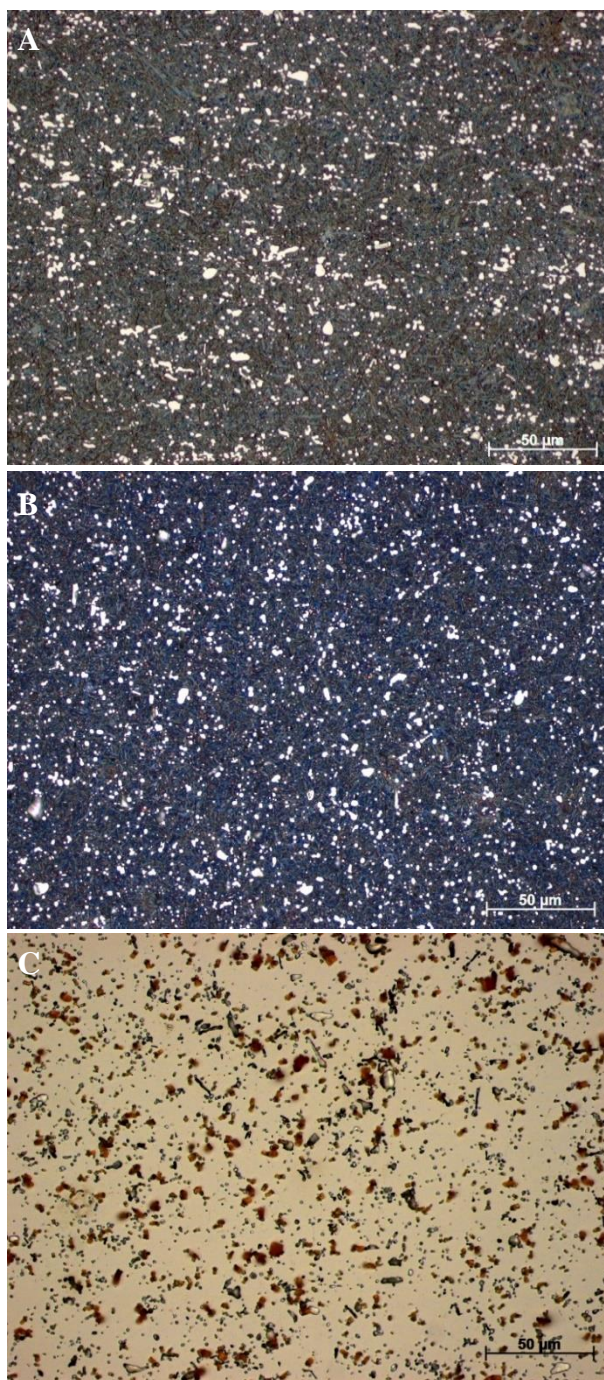
Do trawienia stali wybrano odczynniki:

- Pikral + HCl
- Wodny roztwór chlorku żelaza (FeCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O)
- Murakami

Trawienie przeprowadzono na zimno (w temp. pokojowej), stosując czasy trawienia od 10 do 30 sekund.

Spośród wybranych odczynników, Murakami jako jedyny trawi różne typy węglików w różny sposób. Barwi on węgliki Cr o sieci regularnej - złożonej (M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) i węgliki o sieci heksagonalnej - złożonej M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> na pomarańczowo. Natomiast węgliki typu M<sub>6</sub>C charakteryzujące się siecią regularną - złożoną na brązowo, a węgliki MC z wanadem o sieci regularnej typu NaCl na biało [1,7].

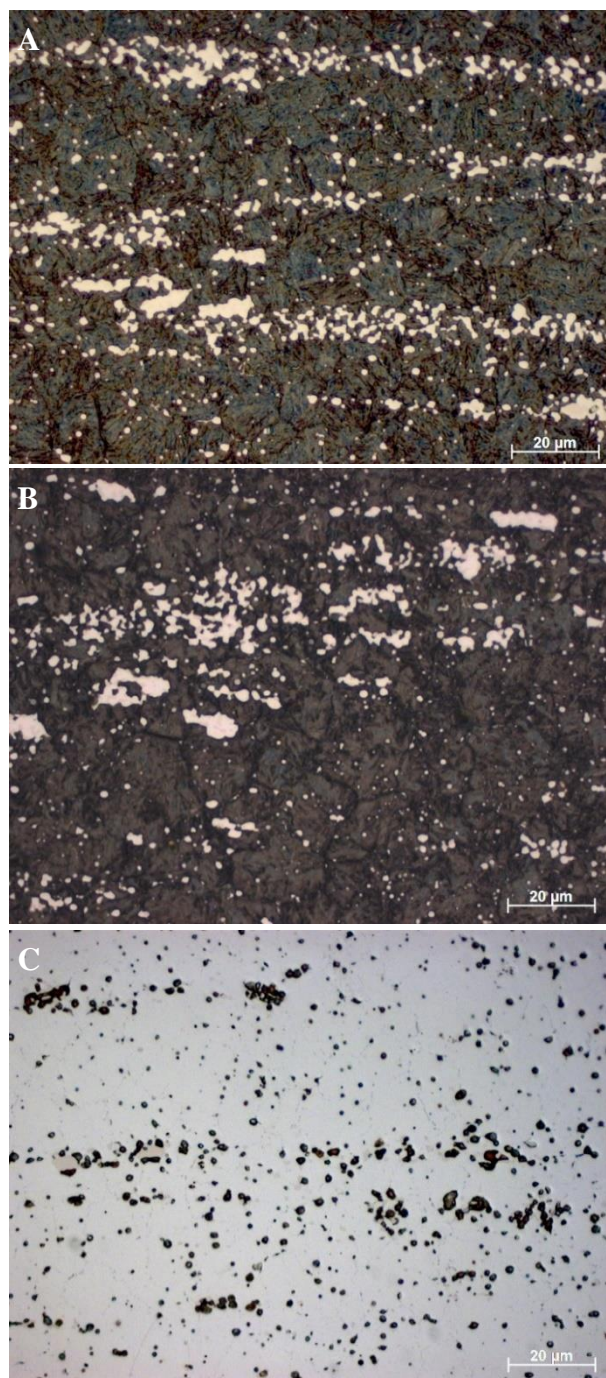
Mikrostrukturę stali S500 w stanie po hartowaniu i odpuszczaniu przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Zdjęcia mikrostruktury stali S500 w stanie hartowanym i odpuszczonym przy powiększeniu 500x, trawiony a)  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , b) Pikralem +  $\text{HCl}$ , c) Murakami [Badania własne].

Figure 1. Pictures of S500 steel microstructure in hardened and tempered condition at a magnification of 500x, etched a)  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  b) Pikral +  $\text{HCl}$ , c) Murakami [own research].

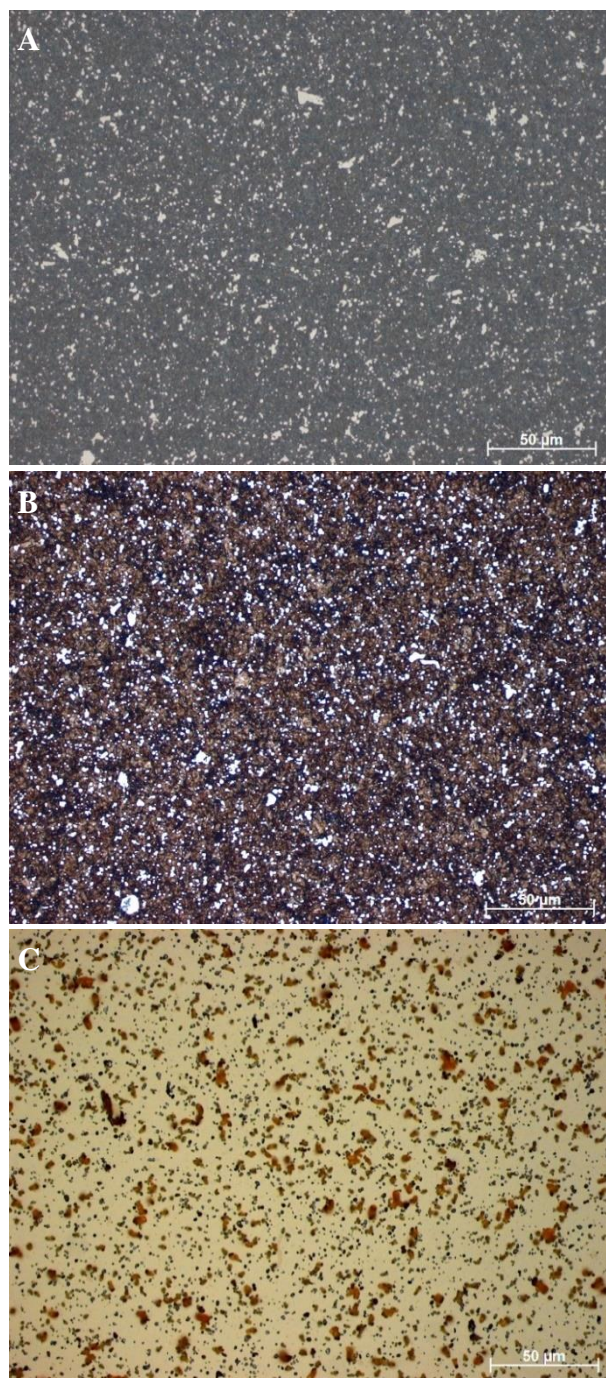
Na rysunku 2 przedstawiono mikrostrukturę stali S600 w stanie po hartowaniu i odpuszczaniu.



Rysunek 2. Zdjęcia mikrostruktury stali S600 przy powiększeniu 1000x w stanie hartowanym i odpuszczonym, trawiony w a)  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , b) Pikralem + HCl, c) Murakami [Badania własne].

Figure 2. Pictures of S600 steel microstructure in hardened and tempered condition at a magnification of 1000x, etched a)  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  b) Pikral + HCl, c) Murakami [own research].

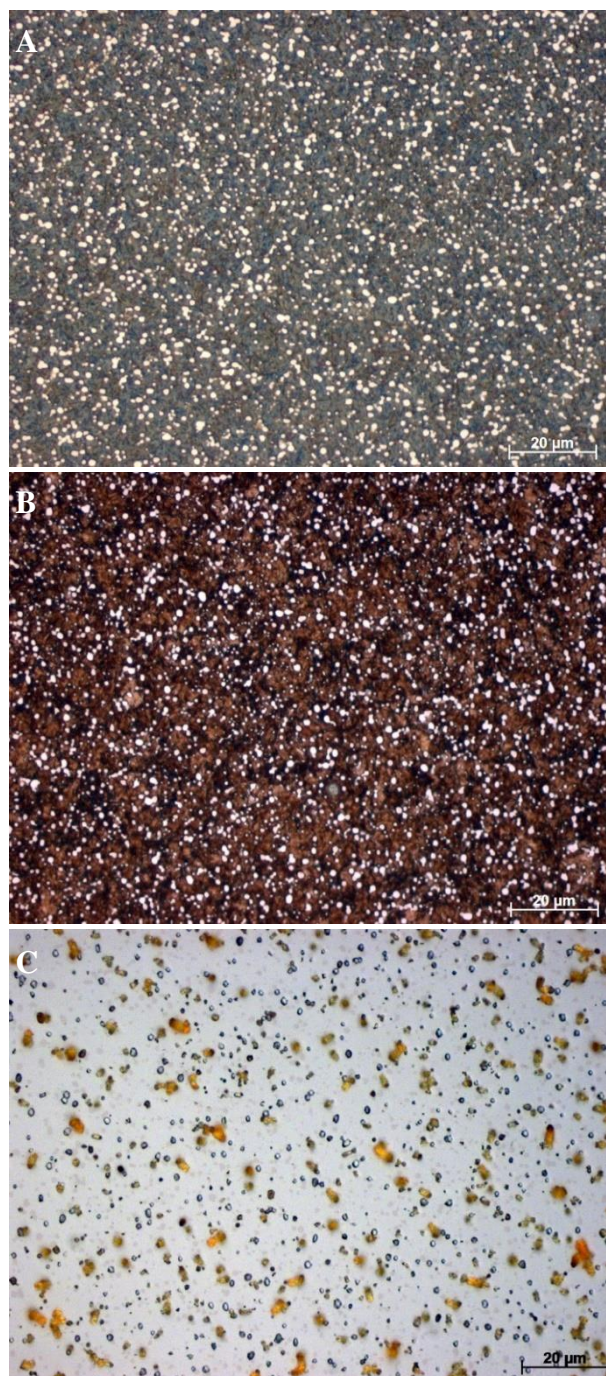
Mikrostrukturę stali S705 w stanie po hartowaniu i odpuszczaniu przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Zdjęcia mikrostruktury stali S705 w stanie hartowanym i odpuszczonym przy powiększeniu 500x, trawiony a)  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , b) Pikralem  $+ \text{HCl}$ , c) Murakami [Badania własne].

Figure 3. Pictures of S705 steel microstructure in hardened and tempered condition at a magnification of 500x, etched a)  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  b) Pikral  $+ \text{HCl}$ , c) Murakami [own research].

Mikrostrukturę stali S690 Mikroclean w stanie po hartowaniu i odpuszczaniu przedstawiono na rysunku 4.



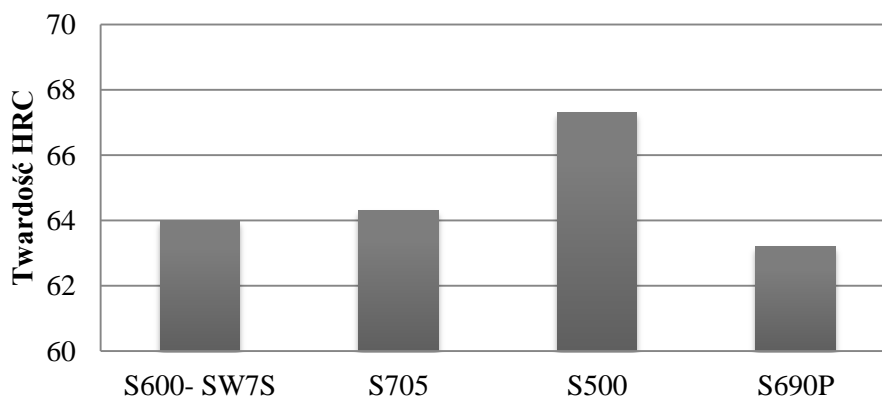
Rysunek 4. Zdjęcia mikrostruktury stali S690 Mikroclean w stanie hartowanym i odpuszczonym przy powiększeniu 1000x, trawiony a)  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , b) Pikralem + HCl, c) Murakami [Badania własne].

Figure 4. Pictures of S690 steel microstructure Mikroclean in hardened and tempered condition at a magnification of 1000x, etched a)  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  b) Pikral + HCl, c) Murakami [own research].



#### 4. POMIAR TWARDOŚCI

W celu potwierdzenia poprawności wykonanej obróbki cieplnej wykonano badania twardości. Z uwagi na łatwość pomiaru badania wykonano metodą Vickersa, a uzyskane wyniki przeliczono na skale Rockwella (HRC). Uzyskane wyniki porównano z kartami charakterystyk badanych stali i potwierdzono, że twardość każdej z stali jest usytuowana tuż za pikiem twardości wtórnej. Uzyskane wyniki potwierdzają poprawność wykonania obróbki cieplnej badanych stali. Wyniki zebrano na rysunku 5.



Rysunek 5. Wyniki pomiaru twardości badanych stali.

Figure 5. Results of hardness measurement for selected steels.

#### 5. PODSUMOWANIE

Badania metalograficzne na mikroskopie świetlnym pomimo tracenia swojej pozycji na rzecz innych technik badawczych, w tym głównie mikroskopii elektronowej, wciąż są jedną z najważniejszych metod badawczych wykorzystywanych do oceny mikrostruktury materiałów. Stosunkowo małe powiększenia możliwe do uzyskania w mikroskopach świetlnych mogą wydawać się ich wadą jednak są one wystarczające do uzyskania informacji na temat mikrostruktury obserwowanych próbek. Możliwość wykorzystania różnych odczynników trawiących pozwala na uwydatnienie najistotniejszych elementów mikrostruktury oraz ich ocenę. Przeprowadzone badania z wykorzystaniem trzech odczynników tj. Pikralu + HCl, wodnego roztworu chlorku żelaza ( $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) oraz Murakami pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- 1) Trawienie stali szybko tnących w stanie hartowanym i odpuszczonym przy użyciu  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  oraz Pikralu + HCl, wykazało, iż obydwie odczynniki trawią badaną stal w bardzo podobny sposób. Subiektywna ocena autorów wskazuje że zgłady trawione Pikralem + HCl mają trochę lepszą jakość, z uwagi na ujawnianie więcej szczegółów w osnowie.
- 2) W przypadku stali szybko tnącej S600 po hartowaniu i odpuszczaniu przy trawieniu tymi samymi odczynnikiemami co powyżej, lepsze efekty wytrawienia uzyskano przy zastosowaniu  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
- 3) Obydwie odczynniki trawiące pozwalają na ocenę rozkładu węglików w stali, wytrawiając je na biał.

- 4) Stosowanie Murakami pozwala na ocenę nie tylko rozkładu ale również typu występujących węglików i to niezależnie od typu obróbki cieplnej stali.

**LITERATURA:**

1. L.A. Dobrzański, E. Hajduczek, Metody badań metali i stopów. Mikroskopia świetlna i elektronowa, WNT, Warszawa 1987.
2. K. Przybyłowicz, Metody badania tworzyw metalicznych, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2011.
3. L.A. Dobrzański, Wprowadzenie do nauki o materiałach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
4. L.A. Dobrzański, Podstawy kształtowania struktury i własności materiałów metalowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
5. <http://www.bohler.pl/>.
6. PN-EN ISO 4957:2004 Stale narzędziowe.
7. K. Przybyłowicz, Nowoczesne Metaloznawstwo, WN Akapit, Kraków 2012.