



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

# MIKROSZERKEZET, ORIENTÁCIÓ, ÉS RÉTEGÉPÜLÉS VIZSGÁLATA SZÍNESEN MART MINTÁKON

TÉZISFÜZET

**RENKÓ JÓZSEF BÁLINT**  
OKLEVELES GÉPÉSZMÉRNÖK

Témavezetők:

**SZABÓ PÉTER JÁNOS**  
egyetemi tanár

**BONYÁR ATTILA**  
egyetemi docens

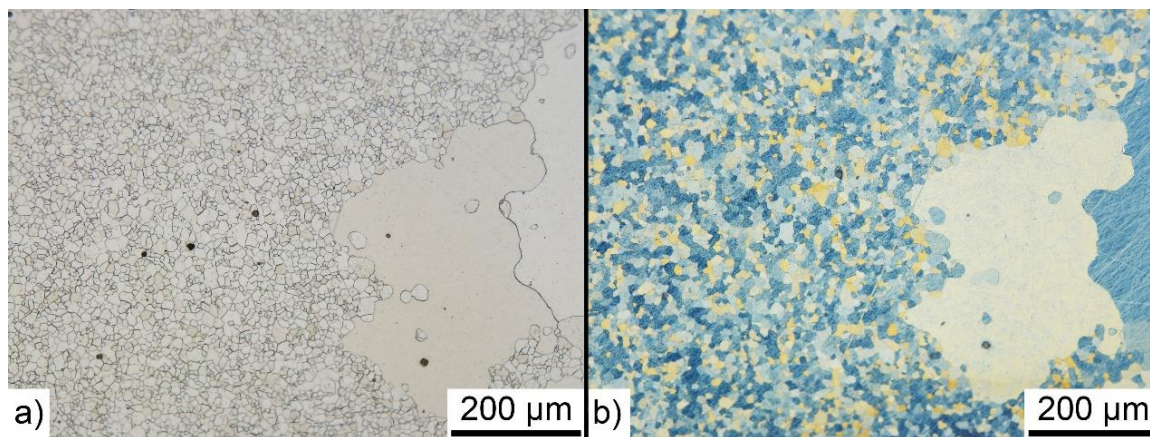
Gépészmérnöki Kar  
Anyagtudomány és Technológia Tanszék  
Pattantyús-Ábrahám Géza Gépészeti Tudományok Doktori Iskola

BUDAPEST, 2023

## 1. BEVEZETÉS

A különböző maratási eljárások széles körben elterjedt előhívó technikák a metallográfiában (Vander Voort, 1986). Alkalmazásuk gyors és egyszerű: a marószert kémiai reakcióba lép a felülettel, aminek következtében a különböző szövetszerkezeti elemek fénymikroszkóp alatt elkülöníthetővé válnak, lehetővé téve ezzel a további felület-elemzést. (Vander Voort, 1984). A marószert típusától függően reakció történhet az egyes kristallitok, szemcsehatárok, kiválások, vagy akár heterogén szövetelemekben az egyes fázisok felett is (Vander Voort, 1985).

Hatásmechanizmustól függően a leggyakrabban használt nedves marószereket két csoportba soroljuk: megkülönböztetünk kémiai- és ún. színes marószereket. A kettő közül a kémiai maratószer a szélesebb körben elterjedtek, mivel a legtöbb reagens ebbe a csoportba tartozik. Ezeknek a marószereknek többnyire savas pH-ja van, ami lényegesen gyorsabb lefolyású reakciót eredményez a fémmel. Ennek következtében a maratás általában másodpercekig, legfeljebb néhány percig tart csak (Vander Voort & Manilova, 2023), (Panagopoulos et al., 2009), (Monteiro et al., 2010), (Fleißner-Rieger et al., 2021). Ezen vegyületeknél a szövetszerkezet előhívása a maródási sebesség különbségén alapul, mivel a kristallitok és szemcsehatárok más-más ütemben lépnek reakcióba a marószerral. Kémiai maratás esetén tehát az okozott topográfiai változásokat használjuk ki az egyes szövetszerkezeti elemek elkülönítésére (1.a ábra).



1. ábra. DC01 ferrites acél felület fénymikroszkópos felvétele 2%-os Nitallal történő kémiai maratás (a), valamint Beraha-I színes marószerral történő maratás után (b)

A színes maratószerrel szemben nemcsak feloldják a fém felületet, hanem a reakció során képződő vegyületkeverékből egy csapadékréteget formálnak az egyes szemcsék fölött (1.b ábra). A réteg átlátszó, és ahogy növekszik, az interferencia-kritériumnak megfelelően ciklikus színváltozást eredményez (Rawdon & Lorentz, 1920). Figyelembe véve, hogy az eltérő orientációjú szemcsék maródási sebessége némileg eltérő lesz, (hiszen azok különböző mértékben képesek ellenállni a korróziónak,) a rétegépülés megállítása egy adott időpillanatban eltérő csapadékvastagságot, ennek megfelelően pedig különböző színeket eredményez az egyes szemcséken (Bonyár & Szabó, 2012). Ezen orientáció-függő viselkedés miatt a színes maratószerrel további információt hordozhatnak a szemcsék kristallográfiai orientációjáról.

## 2. PROBLÉMAFELVETÉS

Ha egy polikristályos anyagon belüli szemcsék krisztallográfiai orientációja nagyrészt azonos, akkor az anyag textúrálnak tekinthető (Hölscher et al., 1991). A textúra fontos szerepet játszik a gyártásban, mert a mechanikai tulajdonságok jelentős része (képlékenység, törési szívósság, elektromos vezetőképesség, diffúziós képesség, szupravezetési tulajdonságok, korrózióállóság stb.) erősen orientáció-függők (Newesely & Rabe, 1985), (Hamelin, 1984), (Tran et al., 2019), (Panda et al., 2014), (Yardley et al., 2014). Minőségellenőrzési és -irányítási szempontból tehát a krisztallográfiai orientáció meghatározása elengedhetetlen az anyagtulajdonságok megfelelő leírásához.

Bár a maródási sebesség és az orientáció közötti összefüggés már régóta ismert a metallográfiában, a színes maratást, mint lehetséges orientáció-meghatározási eszközt, eddig senki nem alkalmazta. Ennek oka, hogy az ezzel foglalkozó tudományterület relatíve újnak tekinthető (~15 éves), így a rétegépülési mechanizmusok szükséges szintű megértése eddig nem történt meg (Kardos et al., 2007), (Kardos & Gácsi, 2013), (Britz et al., 2016). A szemcsék és az orientáció közötti lehetséges kapcsolat ezért jellemzően azon a szinten ragadt meg, hogy „az azonos színű szemcsék ugyanahhoz az orientációhoz tartoznak”, anélkül, hogy a színeket konkrét irányokhoz kapcsolták volna (Mandal et al., 2022), (Medina-Mendoza et al., 2022).

Ahhoz, hogy a színes maratást, mint technikát megfelelően lehessen alkalmazni az orientáció meghatározására, először is meg kell érteni az alapvető rétegépülési mechanizmusokat. Ehhez egy olyan vizsgálati környezetre és kiértékelési módszerre van szükség, amely figyelembe veszi és szabályozni tudja a lehetséges befolyásoló tényezőket, valamint folyamatában teszi lehetővé a rétegépülés nyomon követését és megértését.

Kutatómunkám célja éppen ezért a színes maratás folyamatának feltárása olyan mértékig, hogy azzal lehetőség nyíljon az orientáció meghatározására pusztán a színes maratás fénymikroszkópos vizsgálatával, visszaszórt elektrondiffrakció (EBSD), vagy más, költséges orientációvizsgálati módszer alkalmazása nélkül. Ennek érdekében céljaim közt szerepel elkészíteni a szükséges mérőeszközöket, amelyek kompatibilisek a már meglévő vizsgálati berendezésekkel, valamint kidolgozni azt a számítási módszert, amely képes az így detektált adatokból meghatározni a keresett orientációt.

## 3. VIZSGÁLT ANYAGOK

A színes marószert kiválasztására a vizsgálandó anyagtól függően többféle lehetőség is van. Mivel elsődleges célom a rétegépülés mechanizmusának megértése és hasznosítása, célszerű olyan marószert választani, amely nemcsak különböző anyagokkal képes reakcióba lépni, hanem a reakciósebessége is viszonylag lassú. Így, ha a marószert több anyagot képes megmarni, sokkal szélesebb körben alkalmazható, míg a lassabb maródási sebesség megnöveli a vizsgálatokra rendelkezésre álló időt, elősegítve ezzel a folyamat részeinek elkülönítését.

Ezen megfontolások alapján választásom a Beraha-I elnevezésű színes marószerre esett (Vander Voort, 2004). A Beraha-I egy sóoldat, ami nem tartalmaz savas komponenst. Ennek következtében lényegesen lassabb a reakciósebessége, mint a legtöbb ismert színes marószernek. A lassú rétegépülés ellenére mégis képes gyenge és közepes korrózióállóságú anyagokkal is reagálni, mint például szénacélokkal, öntöttvasakkal, vagy rézötvözetekkel (Jovičević-Klug et al., 2021). Változatos felhasználhatósága különösen hasznos, ha a kísérleti alapanyagot változtatni kell, hogy az új anyag valamely, a kísérlet szempontjából előnyös tulajdonságát kihasználhassuk.

Kezdetben, az alapvető maratási mechanizmusok megértéséhez gömbszomszagos öntöttvasat használtam, kihasználva kiváló korrózióállóságát és heterogén szövetszerkezetét. A korrózióállóság lehetővé tette a maratási folyamat lelassítását olyan szintre, ahol a felületi változások könnyen nyomon követhetőek voltak, míg a felületen szét-szórva található grafitgömbök segítségével ugyanaz a terület többször is könnyedén beazonosítható volt.

Később, a spektroszkópiai ellipszométerrel és a röntgen fotoelektron spektroszkóppal végzett vizsgálatok során, ahol az egyidejűleg vizsgált terület nagysága milliméteres nagyságrendű, már homogén felületre volt szükség. Ezen vizsgálatokhoz DC01 ferrites acélt használtam.

Mivel az előző két anyagminőség esetében a térszerű köbös rácsú ferritet vizsgáltam, utolsó kísérletemben arra kerestem a választ, hogyan változik a maratás, ha lapközepes köbös anyagot marok meg. Ennek megfelelően kísérleteimet Cu99,9 ipari tisztaságú réz megfigyelésével zártam.

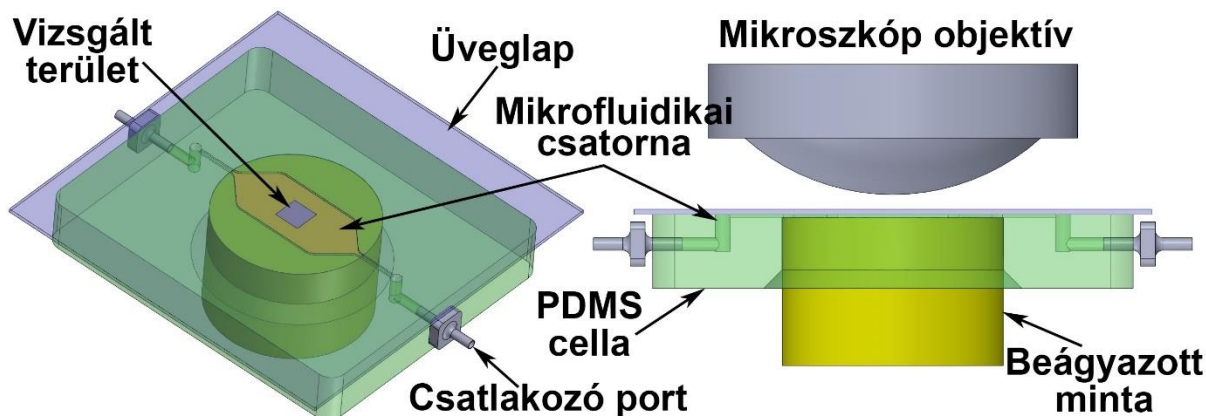
## 4. EREDMÉNYEK

### 4.1. Mikrofluidikai cellák fejlesztése (P2, P5)

A folyamatok részletesebb megismeréséhez ún. in-situ (folyamatában történő) megfigyelés szükséges, amelyhez ki kell fejleszteni a szükséges eszközöket. A tervezés elsődleges feltétele, hogy az eszköznek biztosítani kell a minta felületének vizsgálatát az adott megfigyelési módszerrel, miközben a maratószer a felületén folyik. Így az eszköznek tartalmaznia kell egy viszonylag kis, zárt csatornarendszert, ahol a maróanyag áramlik. A rendszer méretének minimalizálása azon túl, hogy javítja a kompatibilitást, a kísérletekhez szükséges reagens mennyiségét is csökkenti. Ez pedig kisebb diffúziós távolságokat és jobban szabályozott áramlási viszonyokat eredményez.

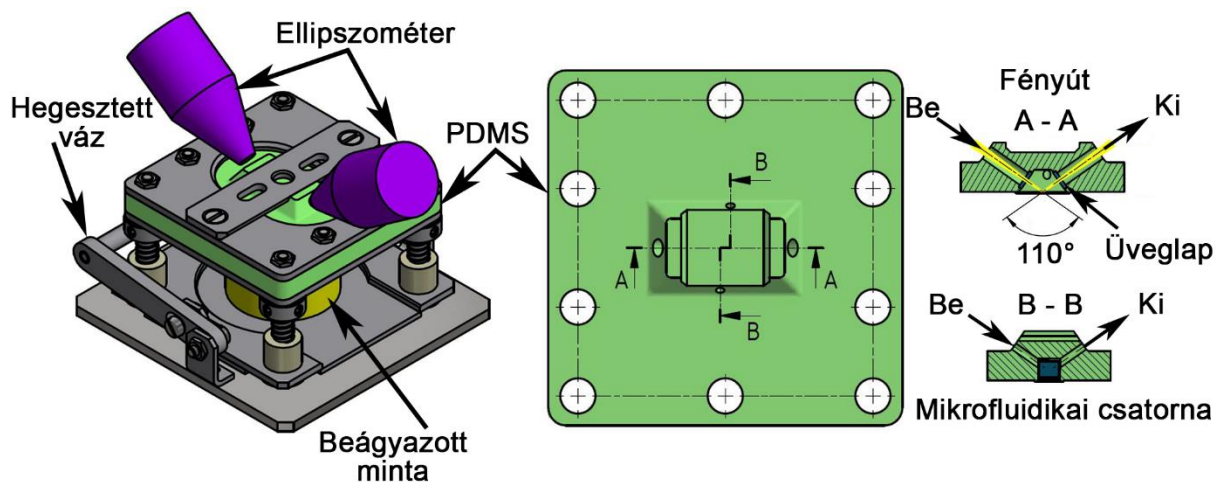
A berendezés azon részeit, amelyek érintkezésbe kerülnek a maratószerrel, kémiaiilag inert anyagból kell készíteni, hogy elkerüljük a keresztreakciót. A reprodukálhatóság szintén döntő fontosságú, ezért a maratást befolyásoló, de nem vizsgált tényezőket, mint például a marószer áramlási sebessége, a minta pozicionálása, vagy az áramlás típusa (lamináris, turbulens) jól szabályozhatónak kell lennie. A minták geometriája szintén eltérhet, ezért azokat vizsgálat előtt be kell ágyazni, biztosítva ezzel az egyenes alakot. Végül figyelembe kell venni a gyárthatóságot, a minta könnyű cserélhetőségét, és a rendszer tisztíthatóságát is.

Ezen megfontolások alapján két mikrofluidikai cellát terveztem és gyártottam le, egyet az optikai mikroszkópos (OM) vizsgálatokhoz, egyet pedig spektroszkópai ellipszometriához (SE). Mindkét rendszer fő alkotóeleme polidimetil-sziloxán (PDMS) cella, amelyben a mikrofluidikai csatornát az üveglapok és a beágyazott minta zárja le. A PDMS egy kémiaileg inert, átlátszó polimer, ami kellően rugalmas ahhoz, hogy ellenálljon bármilyen mechanikai igénybevételnek (Bonyár et al., 2010). Az OM-hez kifejlesztett első mikrofluidikai cellát a 2. ábra mutatja be.



2. ábra. Optikai mikroszkóphoz készült mikrofluidikai cella (a) és elhelyezése az objektív alatt (b)

Az ellipszometriás méréseknél elsődleges szempont, hogy minden, a fényútba kerülő fázishatár a fényútra merőlegesen legyen kialakítva. A cella tervezését tovább nehezíti, hogy a fényút átmérője legalább 3 mm kell legyen, mivel ez a fókuszálás előtti lenyomat mérete. Ha ezen két feltétel nem teljesül, jelentős intenzitásvesztés lép fel, amit a véletlenszerű visszaverődések tovább torzíthatnak. Figyelembe véve, hogy a vizsgálatokhoz használt ellipszometriánál a fény beesési szöge kb.  $55^\circ$ , a belső üreget úgy kell lezárni, hogy a fényútban minden előforduló fázishatár merőleges legyen rá. Az ellipszometriához újratervezett mikrofluidikai cellát a 3. ábra mutatja be.

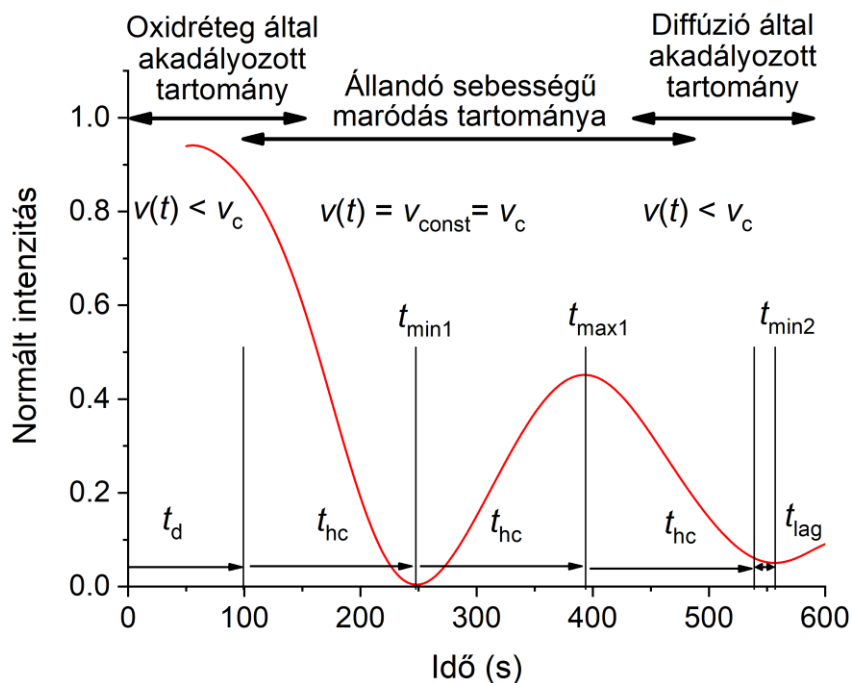


3. ábra. Spektroszkópai ellipszometriához készült mikrofluidikai cella (a) és a PDMS rész belső csatornarendszere (b)

#### 4.2. Orientáció meghatározása színes maratással (P1)

Az első kísérletben gömbgrafitos öntöttvasat martam Beraha-I-gyel, hogy ez alapján definiálni tudjam a színes maratás kinetikai modelljét és bebizonyítsam, hogy ezzel a módszerrel is lehetséges a krisztallográfiai orientáció meghatározása. Ismerve, hogy a maratás során kapott szint befolyásoló legfontosabb tényező a törésmutató és a rétegvastagság, a kinetikai modellben ezek megfelelő meghatározása és felhasználása volt a cél. Ha feltételezzük, hogy az egyes szemcsék felett kialakult vékonyréteg homogén és törésmutatója állandó, függetlenül azok orientációjától, az egyetlen különbség, amely eltérő színeket eredményez, a rétegvastagság lesz. Így a rétegvastagság maratási időhöz való hozzárendelésével a maratási sebesség meghatározhatóvá válna.

Az első mikrofluidikai cella használatával sikeresen megmértem az egyes szemcsék különböző hullámhosszú fényintenzitás-változását, amikből a további vizsgálatokhoz az RGB komponenseket ábrázoltam az idő függvényében. Az intenzitásgörbék csökkenő amplitúdójú koszinuszos jelleget mutattak, ahogy azt a 4. ábra is szemlélteti.



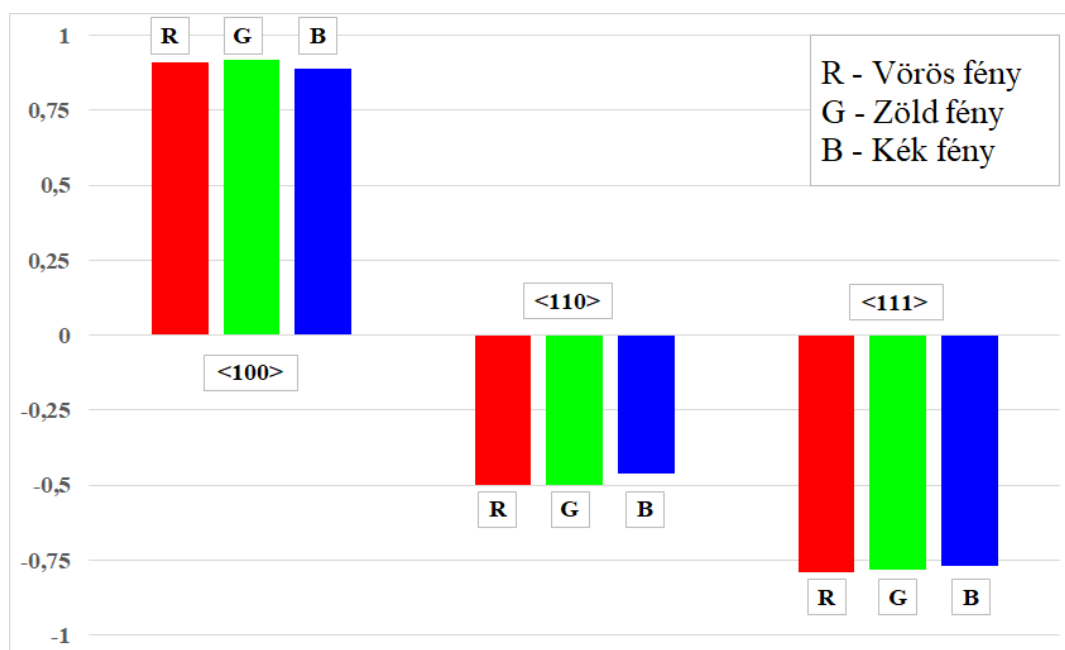
4. ábra A kinetikai modell alapján elkülönített maratási régiók bemutatása egy véletlenszerűen kiválasztott öntöttvas szemcse normalizált vörös komponensén

Az egyes szemcsék vizsgálata megmutatta, hogy a maratási folyamat három, részben átfedő, de jól elkülöníthető régióra osztható. A koszinuszos görbe első minimumának elérése lényegesen több időt vesz igénybe, mint amennyi a rákövetkező félciklusok között eltelik. Ez a felületet védő oxidrétegnek köszönhető, aminek áttörése a folyamat elején többlet időt vesz igénybe ( $t_d$ ). Az oxidréteg által korlátozott tartományt elhagyva (az első minimum után) néhány félcikluson keresztül állandó félciklusidő figyelhető meg, ez lesz az állandó sebességű maródás tartománya. Később, ahogy a réteg növekszik, a közvetlen kapcsolat a fém és a marószert között ismét megszűnik, így utóbbinak át kell diffundálnia a kialakult rétegen, hogy az reakcióba tudjon lépni a felülettel. Ennek hatására az eltelt idő ismét növekedni kezd ( $t_{lag}$ ). A kinetikai

modellben a köztes tartományban tapasztalt, állandónak feltételezett maródási sebesség ( $v_c$ ) a félciklusidővel ( $t_{hc}$ ) jellemezhető. Utóbbi pedig az első interferencia minimum és maximum között eltelt idő különbségéből határozható meg.

Több szemcse intenzitásgörbéinek összehasonlításából megállapítható, hogy az egyes szemcsék azonos karakterisztikát mutatnak, továbbá a kialakult réteg vastagsága egy adott szélsőérték elérésekor azonosnak kell lennie (hiszen az interferencia-kritériumnak teljesülnie kell). Habár függetlenül a szemcsék orientációjától mindegyik el fogja érni az adott szélsőértéket, azonban az elérésükhöz szükséges idő már eltérő lesz. A korrózióállóbb orientációjú szemcsék ugyanis később érik el ugyanazt a rétegvastagságot. Ezt a kapcsolatot felhasználva pedig lehetőség nyílik a szemcsék megkülönböztetésére azok maródási sebessége alapján, anélkül, hogy a pontos rétegpülési sebességet ismernénk.

A félciklusidők orientációhoz rendelése egyszeri EBSD méréssel megvalósítható. Az 5. ábrán látható, hogy a félciklusidők erős korrelációt mutatnak a  $\langle 100 \rangle$  iránnyal, ami azt jelenti, hogy a maratási sebesség az  $\{100\}$  orientációjú szemcsék felett lesz a leggyorsabb, míg ettől egyre jobban eltérve fokozatosan csökkenni fog.



5. ábra. Korreláció az RGB komponensek félciklusideje és a fő kristálytani orientációk között

A félciklusidők meghatározása után atomerő-mikroszkópos (AFM) felvételeket készítettem a kialakult réteg vastagságának meghatározására. Mivel így már mind a maratási idők, mind a rétegvastagságok ismertté váltak, ki tudtam számolni az állandósult állapotú, orientáció-függő maródási sebességeket és törésmutatókat.

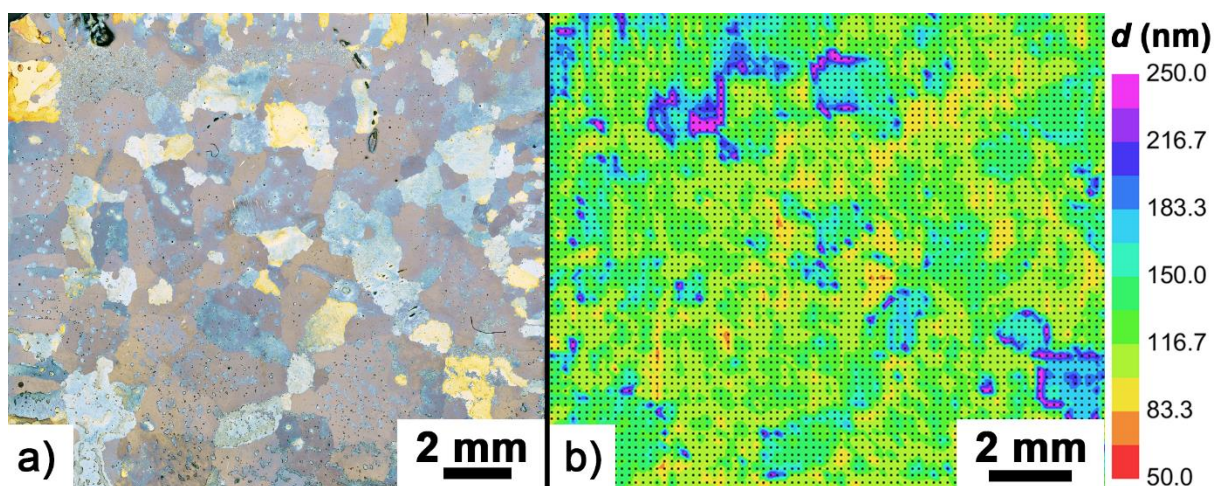
Annak bizonyítására, hogy a bemutatott modell alkalmas pusztán OM képfeldolgozást követően az orientáció meghatározására, egy véletlenszerűen kiválasztott területen új maratást végeztem. Az új területen kijelölt szemcsék félciklusideje, valamint az előző mérés során meghatározott maródási sebesség függvény alapján pedig minden

szemcsét orientációhoz rendeltem. A kapott értékeket ezt követően EBSD-vel validáltam. Ezen mérés alapján, a kizárólag optikai képfeldolgozást használó kinetikai modellel az orientáció  $\pm 5^\circ$ -os pontossággal, átlagosan  $2,9^\circ$ -os hibával határozható meg az EBSD-hez képest.

#### 4.3. A kémiai összetétel és a törésmutató homogenitásának vizsgálata (P4, P6)

Bár az előző fejezetben bemutatott kinetikai modell egy viszonylag pontos módszer a kristálytani orientáció meghatározására, a módszerben alkalmazott hipotéziseket célszerű megvizsgálni. Azok pontosabb feltérképezésével ugyanis a számítások hibája csökkenthető lenne. Elsőként a modell azt feltételezte, hogy a kémiai összetétel és így a törésmutató homogén a teljes rétegre nézve. Mivel a törésmutató erősen befolyásolja a látható színt, az értékében bekövetkező legkisebb eltérés is jelentős mértékben csökkentené az orientáció becslésének pontosságát. Ezért a következő kísérlet célja a réteg homogenitásának és kémiai összetételének vizsgálata volt. Ebből a célból röntgen fotoelektron spektroszkópiát (XPS) és spektroszkópiai ellipszometriát (SE) alkalmaztam mikrofluidikai cella nélkül.

A spektroszkópiai ellipszometria a kialakult vékonyrétegek jellemzésére használt optikai módszer (Fujiwara, 2003), (Aspnes, 2014), (Fujiwara & Collins, 2018). A mérés során az ellipszométer ismert polarizációjú fényvel világítja meg a felületet, miközben méri a visszaverődésből adódó polarizáció-változást (Vedam, 1998). A SE lényegesen érzékenyebb, mint a hagyományos reflektometria, mivel képes mérni a két polarizációs irány közötti fáziskülönbséget. Az ellipszometria éppen ezért alkalmas a törésmutató és a rétegvastagság közvetlen kiszámítására is az illesztett modelltől, azonban felbontóképessége korlátozott, mivel a megvilágított terület átmérője kb. 0,3 mm. A probléma megoldására a vizsgált anyagot durvaszemcsés DC01 ferrites acélra változtattam.



6. ábra. A színesen mart durvaszemcsés ferrites acél fénymikroszkópos képe (a) és a spektroszkópiai ellipszometriával meghatározott rétegvastagság ( $d$ ) térkép (b)

A törésmutató homogenitásának vizsgálatára két különböző illesztéssel próbálkoztam. Először a polinomiális Cauchy-diszperziós egyenletben szereplő  $A$  paramétert a

teljes rétegre állandónak tekintetem. Másodszor azonban  $A$  értékét a vastagság mentén monoton csökkenő exponenciális függvényként vettem fel. Figyelembe véve a Cauchy-diszperzió jellegét, az  $A$  paraméter jó közelítése a törésmutatónak. Így az első esetben a törésmutatót állandónak feltételeztem, míg a második esetben a törésmutató folyamatosan csökken, ahogy a távolság nő a fém felületétől. A 6. ábra az OM képeket közvetlenül a réteg stabilizálása után, és az SE rétegvastagság térképét mutatja be az első illesztési módszerrel. Amint látható, az átlagos szemcseméret elég nagy volt ahhoz, hogy a kristallitok nagy része elkülöníthető legyen.

Bár a rétegvastagság térképen a szemcsék megkülönböztethetősége várható volt, az eredeti feltételezés alapján a törésmutató térképnek és az illesztés átlagos négyzetes hibatérképének állandónak kellett volna lennie a teljes felület mentén. Mivel azonban ezeken a térképeken is azonosíthatók voltak az egyes szemcsék, ellentmondásra jutottunk a kezdeti hipotézissel, így pedig a törésmutatónak a vastagság mentén változnia kell. Ezt az állítást támasztja alá a második illesztés is, ahol a törésmutató a vastagság mentén csökkent, és ahol az illesztés átlagos négyzethibája elhanyagolhatóan kicsi lett.

Az adatok további elemzéséhez EBSD-vel meghatároztam az egyes szemek orientációját is. Ez az XPS-sel kombinált mérés nemcsak alátámasztotta azt a korábbi megállapítást, hogy a rétegepülés az  $\langle 100 \rangle$  irányban a leggyorsabb, hanem azt is megmutatta, hogy a törésmutató exponenciálisan csökkenő jellege orientációfüggő. Következésképpen az exponenciális változás mértéke a vizsgált szemcse kristálytani orientációjától is ugyanúgy függeni fog.

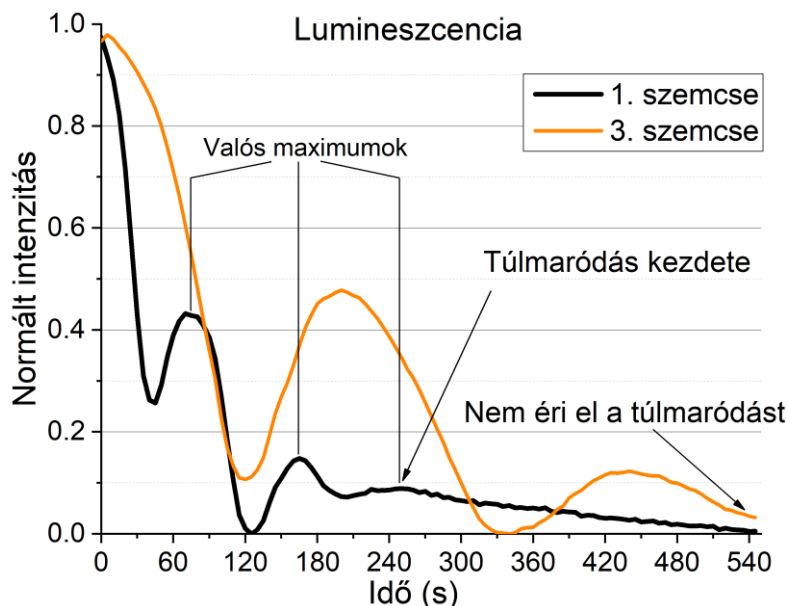
#### 4.4. Túlmaródás ( $P3$ , $P7$ )

A DC01 ferrites acélban a ferrit lényegesen gyorsabban maródott, mint az öntöttvasban, így a kialakult réteg vastagsága is sokkal nagyobb ütemben nőtt. Ennek következtében az azonos ideig tartó maratás hatására a szemcsék nagy része túlmaródott. Mivel a vizsgálatok szempontjából ez az állapot kerülendő, fontos lenne meghatározni, mikor is éri el egy adott szemcse ezt az állapotot.

A „túlmaródás”, mint kifejezés, széles körben használt a metallográfiában, azonban sehol sincs meghatározva, mit is értünk alatta a színes maratás szempontjából, sem az a határ, ami után egy felület túlmaródottnak tekinthető (Hashimoto et al., 2002), (Qian & Sigmund, 2013), (Gasvoda et al., 2020). Következő célom ezért az volt, hogy a túlmaródás fogalmát egy mérhető fizikai jelenséghez kapcsoljam.

Mivel a különböző fénykomponensek intenzitása különböző külső tényezőktől függhet, az intenzitásgörbék közvetlen összehasonlítása és értékelése nem biztos, hogy teljes mértékben reprezentatív képet adna a felületről. Ezen eltérések kiküszöbölésére az egyes RGB komponensekből kiszámítottam a normalizált lumineszcenciát (fényűrűséget). A lumineszcencia használatával különböző hullámhosszú komponenseket használunk egyszerre, így egy sokkal komplexebb kép alkotható a lejátszódó jelenségekről.

A fénymikroszkópos felvételek és az azokon mért intenzitásgörbék összehasonlításából megállapítható, hogy a ferrites acél szemcséi a negyedik lokális, avagy harmadik valós maximum elérése után maródnak túl (a folyamat kezdetét nem tekintem szélsőértékként). A vizsgált ferritszemcsék esetében a 7. ábra mutatja be a túlmaródott 1. és a még nem túlmaradt 3. szemcse közötti lumineszcencia-különbséget.



7. ábra. A túlmaródás hatásának szemléltetése az 1. és 3. szemcse normált lumineszcencia görbéin

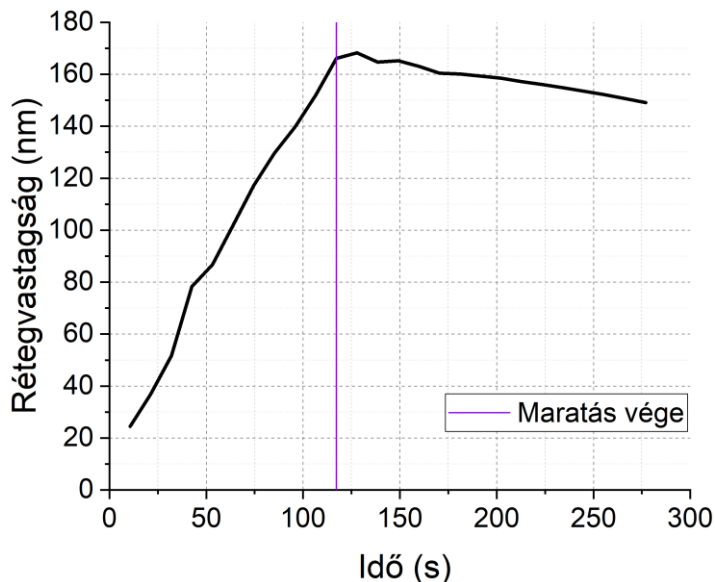
#### 4.5. Rétegépülés vizsgálata in-situ spektroszkópai ellipszometriával

A törésmutató és a kémiai összetétel vizsgálata után a következő lépés a rétegépülés közvetlen mérése a maratás során, amivel az állandónak feltételezett maródási sebesség létezését vizsgáltam a maratás második szakaszában. Erre a célra a második mikrofluidikai cellát használtam, ami specifikusan in-situ spektroszkópai ellipszometriához készült. Az in-situ vizsgálathoz használt illesztési modell egy fém felületből, egy azon elhelyezkedő vékonyrétegből, és a maratószerből állt, amin keresztül a fény elérte a felületet. Az illesztett modell alapján meghatároztam a rétegvastagság-változást az idő függvényében, amit a 8. ábra szemléltet.

Az első 120 s alatt a réteg folyamatos növekedést mutatott, míg el nem érte a közel 170 nm vastagságot. Ezt követően azonban egy mérsékelt, de folyamatos csökkenés vette kezdetét. Ez a csökkenés jelzi a maratás végét, amikor is a maratószer kiöblítésére megnövelt áramlási sebesség a réteg még nem stabilizálódott részeit elkezdte lemosni.

Az itt alkalmazott mikrofluidikai cella bonyolult geometriája miatt a cellát maratás előtt desztillált vízzel kellett feltölteni. A vizes feltöltéssel ugyanis ellenőrizhetőek voltak a rendszer tömitései, valamint a feltöltés eltávolított minden bent maradt légbuborék a fényútból. A felület hidratált kezdeti állapota azonban gyorsabb oxidáltörést eredményezett, ami csökkentette az oxidréteg által korlátozott tartományban töltött időt. Így, mire az első mérés megtörtént (~10 s-nél), az oxidréteg jelenléte szinte telje-

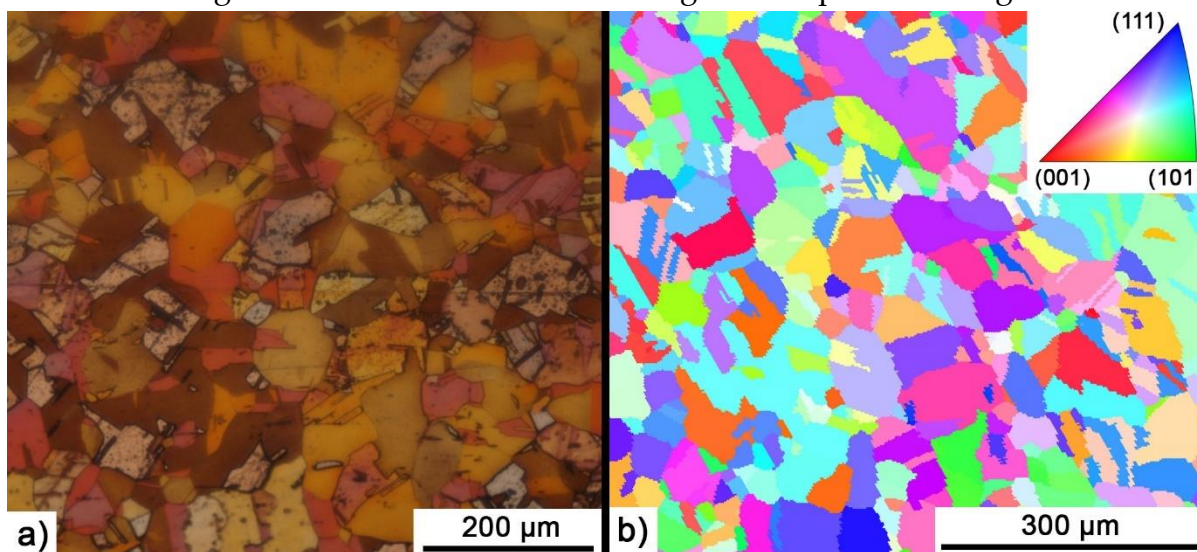
sen eltűnt, innentől pedig a növekedés szinte teljesen lineáris volt a teljes maratás során. A rétegvastagság folyamatos, állandó mértékű növekedésével pedig bebizonyítottam az állandós maratási sebesség létezését.



8. ábra. Rétegvastagság-változás az in-situ spektroszkópai ellipszometria illesztése alapján

#### 4.6. Réz színes maratása (P8)

Az eddigi mérések kivétel nélkül a térközepes köbös rácsú ferrit vizsgálatára irányultak. Mivel azonban a Beraha-I képes reakcióba lépni lapközepes köbös anyagokkal is, így a megfigyelések kiterjesztésére Cu99,9 típusú ipari tisztaságú rezet választottam, mint következő vizsgálandó alapanyag. Ezen vizsgálattal átfogóbb kép alkotható a színes maratásról, továbbá az itt kapott eredmények összehasonlítása a korábban tapasztaltakkal rávilágíthat az orientáció mellett a vizsgált rácstípus fontosságára is.



9. ábra Réz esetén a vizsgált terület fénymikroszkópos felvétele maratás közben (a) és a területhez tartozó orientációs térkép EBSD alapján (b)

Az OM-hoz készített mikrofluidikai cellájában végzett színes maratás alapján a réz a ferrithez hasonlóan reagált, azonban jobb korrózióállósága miatt a folyamat lényegesen lassabb volt. A koszinuszos jellegű ciklikus intenzitás-változás ugyanúgy megfigyelhető volt minden szemcsére, azonban a látható színben a görbék elnyújtottsága miatt a változás alapján a szemcséket három csoportba lehetett sorolni. Az első csoportba azok a szemcsék kerültek, amelyeken a látványos, jelentős mértékű színváltozás ugyanúgy ment végbe, mint ahogy azt korábban a ferritnél is tapasztalhattuk. A második és a harmadik csoportba tartozó szemcsék esetében viszont a felület a maratás korai szakaszában felvett egy jellegzetes színt, amit aztán minimális változás mellett a teljes folyamat alatt megtartott. Ezeknél a szemcséknél a kapott állandó szín vagy fehér, vagy sötétbarna volt.

A látható szín és az orientáció közötti összefüggés vizsgálatára EBSD térképet készítettem a maratott területről, amit a 9. ábra mutat be. A szemcsék maratás utáni színének és EBSD orientációs térképének összehasonlítása érdekes összefüggéseket tárt fel. A fehérén maradt szemcsék jellemzően  $\{100\}$  orientációjúak voltak, vagy a bezárt szögük minimális volt ezzel az iránnyal. A sötétbarna szemcsék ezzel szemben a legnagyobb szöget zárták be az  $\langle 100 \rangle$  iránnyal, és jellemzően közel voltak a  $\{122\}$  orientációhoz. A többi, köztes orientációjú szemcse, ami a megszokott ciklikus színváltozást produkálta ezen kitüntetettirányokkal jellemzően közepesen nagy szöget zárt be.

Habár minden szemcse orientációjuktól függetlenül ugyanazt a ciklikus intenzitás-változást produkálta, a különbség ezúttal nem a félciklusidő különbségéből, hanem az abszorpciós tulajdonságok jelentős eltéréséből adódott. Az  $\{100\}$  orientációhoz közeli szemcsék félciklusideje rendkívül hosszú volt, ami miatt az abszorpció hatása szinte teljesen elhanyagolható lett. Emiatt ezeknek a szemcséknek a fehér színe változatlanak tűnt a teljes folyamat alatt. A  $\{122\}$  orientációhoz közeli szemcsék azonban nagyon domináns abszorpcióval rendelkeztek, ami drasztikus amplitúdó-csökkenést okozott. Ez elsimította a kimutatható színbeli különbségeket, a jelentős intenzitásveszteség pedig összességében gyorsabb elsötétedést okozott.

Réz esetében a színes maratás ezért bár nem feltétlen alkalmas minden orientáció pontos meghatározására, a karakterisztikus fehér és barna színeket felhasználva lehetőségünk van az  $\{100\}$  és  $\{122\}$  textúrák arányának gyors meghatározására az anyagban.

## 5. TÉZISEK

Különböző anyagminőségek Beraha-I színes marószerral történő maratása során a következő tudományos megállapításokat tettem:

1. Az általam kidolgozott módszertan és megépített mikrofluidikai cella segítségével folyamatában követhető nyomon a rétegepülés színes maratás közben. Az így elvégzett vizsgálatok alapján a rétegepülés folyamata három szakaszra bontható:

1. Oxidréteg által korlátozott szakasz
2. Állandó rétegepülés tartománya
3. Diffúzió által korlátozott szakasz

Ezt felhasználva pedig lehetőség nyílik a színváltozás és az orientáció kapcsolatának feltérképezésére (P1, P2, P5).

2. A színes maratás során kialakuló réteg interferenciáját és abszorpcióját az orientáció befolyásolja, ezáltal a detektált fény adott komponensű intenzitásváltozásának karakterisztikus mérőszámai (félciklusidő, elsötétedés sebessége) összefüggésbe hozhatók az orientációval (P1, P4, P7, P8, P9).

3. A térközepes köbös rácsú ferrit esetén a leggyorsabb rétegepülés az {100} orientációjú szemcsék felett megy végbe, míg a lapközepes köbös rácsú réznél a rétegepülés az {100} orientációnál lesz az egyik leglassabb (P1, P3, P6, P9).

4. Az általam kidolgozott módszer öntöttvas mintánál  $\pm 3^\circ$ -os átlagos abszolút hibával képes meghatározni az EBSD által mutatott szemcseorientációt pusztán a színes maratás fénymikroszkópos felvételének kiértékelésével (P1).

5. Több mérési eljárás (XPS, ellipszometria, EBSD) együttes alkalmazásával megmutattam, hogy az orientációfüggő beoldódási sebesség miatt a kialakuló réteg kémiai összetétele nemcsak a különböző orientációjú szemcsék felett lesz eltérő, de adott szemcse fölött a vastagság mentén is fokozatosan változik. Mivel mind a törésmutató, mind az abszorpciók együtthető erősen függ a kémiai összetételtől, így azok laterális irányban szintén változni fognak (P4, P5, P7, P9).

6. Színes maratásra számszerűleg detektálható fizikai jelenséghez kötöttem a túlmaratás fogalmát: ferrit esetében a túlmaradás akkor következik be, amikor a fényintenzitás-görbe eléri a harmadik valós maximumát (P3, P8).

## 6. TÉZISPONTOKHOZ KAPCSOLÓDÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK

- (P1) Bonyár, A., Renkó, J., Kovács, D., & Szabó, P. J. (2019). 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  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  directions for individual grains. *Materials Characterization*, 156. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109844>
- (P2) Renkó, J. B., Bonyár, A., & Szabó, P. J. (2020). Development of Microfluidic Cell for Liquid Phase Layer Deposition Tracking. *Acta Materialia Transylvanica*, 3(2), 94–97. <https://doi.org/10.33924/AMT-2020-02-08>
- (P3) Renkó, J. B., Bonyár, A., & Szabó, P. J. (2020). Effect of Beracha-I type color etchant on the ferrite phase in different type Fe-C alloys. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 903(1), 012054. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/903/1/012054>
- (P4) Renkó, J. B., Romanenko, A., Szabó, P. J., Petrik, P., & Bonyár, A. (2021). Színesen mart ferrites acél vizsgálata spektroszkópiai ellipszometriával. *Bányászati És Kohászati Lapok - Kohászat*, 154(3–4), 32–36. [www.ombke-net.hu/bkl/kohaszat.html](http://www.ombke-net.hu/bkl/kohaszat.html)
- (P5) Bíró, T., & Renkó, J. B. (2021). Design and Manufacture of a Microfluidic Cell To Be Used With a Spectroscopic Ellipsometer. *Acta Materialia Transylvanica*, 4(1), 28–31. <https://doi.org/10.33924/AMT-2021-01-05>
- (P6) Renkó, J. B., Romanenko, A., Szabó, P. J., Petrik, P., & Bonyár, A. (2021). Analysis of the microstructure of color etched low carbon steel with spectroscopic ellipsometry. *Symposium on Materials Science*, 1, 20–24.
- (P7) Renkó, J. B., Romanenko, A., Szabó, P. J., Sulyok, A., Petrik, P., & Bonyár, A. (2022). Analysis of structural and chemical inhomogeneity of thin films developed on ferrite grains by color etching with Beraha-I type etchant with spectroscopic ellipsometry and XPS. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 2822–2830. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.03.159>
- (P8) Renkó, J. B., & Szabó, P. J. (2022). Investigation of the Effect of Over-Etching During Color Etching. *Acta Materialia Transylvanica*, 5(1), 29–34. <https://doi.org/10.33924/AMT-2022-01-07>
- (P9) Renkó, J. B., Szabó, P. J., & Bonyár, A. (2023). Correlation between the developed layer's color and crystallographic orientation of pure copper during long-term color etching with Beraha-I. *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 4346–4354. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2023.02.082>

## 7. SZAKIRODALMI HIVATKOZÁSOK

- Aspnes, D. E. (2014). Spectroscopic ellipsometry — Past, present, and future. *Thin Solid Films*, 571(P3), 334–344. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2014.03.056>
- Bonyár, A., Sántha, H., Ring, B., Varga, M., Kovács, J. G., & Harsányi, G. (2010). 3D Rapid Prototyping Technology (RPT) as a powerful tool in microfluidic development. *Procedia Engineering*, 5, 291–294. <https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2010.09.105>
- Bonyár, A., & Szabó, P. J. (2012). Correlation between the grain orientation dependence of color etching and chemical etching. *Microscopy and Microanalysis*, 18(6), 1389–1392. <https://doi.org/10.1017/S1431927612013554>
- Britz, D., Hegetschweiler, A., Roberts, M., & Mucklich, F. (2016). Reproducible Surface Contrasting and Orientation Correlation of Low-Carbon Steels by Time-Resolved Beraha Color Etching. *Materials Performance and Characterization*, 5(5), 553–563. <https://doi.org/10.1520/MPC20160067>
- Fleißner-Rieger, C., Pogrietz, T., Obersteiner, D., Pfeifer, T., Clemens, H., Mayer, S., Fleißner-Rieger, C., Pogrietz, T., Obersteiner, D., Clemens, H., & Pfeifer, T. (2021). An Additively Manufactured Titanium Alloy in the Focus of Metallography. *Practical Metallography*, 58(1), 4–31. <https://doi.org/10.1515/PM-2020-0001>
- Fujiwara, H. (2003). *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Maruzen Co. Ltd. [https://books.google.hu/books?hl=hu&lr=&id=tTMn0NKcpjsC&oi=fnd&pg=PR7&dq=spectroscopic+ellipsometry&ots=NsU\\_rqOWuP&sig=R2Kmtj7KNzGFexA4y5ohm1wFEnk&redir\\_esc=y#v=onepage&q=spectroscopic%20ellipsometry&f=false](https://books.google.hu/books?hl=hu&lr=&id=tTMn0NKcpjsC&oi=fnd&pg=PR7&dq=spectroscopic+ellipsometry&ots=NsU_rqOWuP&sig=R2Kmtj7KNzGFexA4y5ohm1wFEnk&redir_esc=y#v=onepage&q=spectroscopic%20ellipsometry&f=false)
- Fujiwara, H., & Collins, R. W. (2018). *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics* (H. Fujiwara & R. W. Collins, Eds.; 1st ed., Vol. 1). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75377-5>
- Gasvoda, R. J., Zhang, Z., Wang, S., Hudson, E. A., & Agarwal, S. (2020). Etch selectivity during plasma-assisted etching of SiO<sub>2</sub> and SiN<sub>x</sub>: Transitioning from reactive ion etching to atomic layer etching. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(5), 050803. <https://doi.org/10.1116/6.0000395>
- Hamelin, A. (1984). Underpotential deposition of lead on single crystal faces of gold: Part I. The influence of crystallographic orientation of the substrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 165(1–2), 167–180. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80095-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80095-9)
- Hashimoto, M., Ohno, H., Kaga, M., Sano, H., Tay, F. R., Oguchi, H., Araki, Y., & Kubota, M. (2002). Over-etching effects on micro-tensile bond strength and failure patterns for two dentin bonding systems. *Journal of Dentistry*, 30(2–3), 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0300-5712\(02\)00004-0](https://doi.org/10.1016/S0300-5712(02)00004-0)
- Hölscher, M., Raabe, D., & Lücke, K. (1991). Rolling and recrystallization textures of body centered cubic steels. *Steel Research*, 62(12), 567–575. <https://www.dierk-raabe.com/app/download/5807275577/Over-view+textures+steels.pdf>
- Jovičević-Klug, P., Lipovšek, N., Jovičević-Klug, M., & Podgornik, B. (2021). Optimized preparation of deep cryogenic treated steel and Al-alloy samples for optimal microstructure imaging results. *Materials Today Communications*, 27, 102211. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2021.102211>
- Kardos, I., & Gácsi, Z. (2013). Investigation of Microstructure of Cast Iron by Color Etching. *Materials Science Forum*, 752, 167–174. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.752.167>
- Kardos, I., Gácsi, Z., & Szabó, P. J. (2007). Color Etching for Characterization the Grain Orientation in Spheroidal Graphite Cast Iron. *Materials Science Forum*, 537–538, 389–396. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.537-538.389>
- Mandal, M., Aashranth, B., Samantaray, D., & Vasudevan, M. (2022). Improvements in the Metallography of Ferritic–Martensitic Steels Through a Color Etching Procedure. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 1–13. <https://doi.org/10.1007/S13632-022-00916-0/FIGURES/11>

- Medina-Mendoza, J. A., Mayen-Chaires, J., Mercado-Lemus, V. H., & Pérez-Bustamante, R. (2022). Color Etching of a MIG Welded Steel Joint. *Microscopy and Microanalysis*, 28(S1), 2786–2787. <https://doi.org/10.1017/S1431927622010510>
- Monteiro, W. A., Silva, E. M. R., Silva, L. V., De Rossi, W., & Buso, S. J. (2010). Microstructural and Mechanical Characterization of Gray Cast Iron and AlSi Alloy after Laser Beam Hardening. *Materials Science Forum*, 638–642, 769–774. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.638-642.769>
- Newesely, H., & Rabe, H. (1985). Metallographic texture analysis of dental materials by polarizing microscopy in the incidental light. *Journal of Biomedical Materials Research*, 19(4), 369–380. <https://doi.org/10.1002/JBM.820190403>
- Panagopoulos, C. N., Georgiou, E. P., & Gavras, A. G. (2009). Corrosion and wear of 6082 aluminum alloy. *Tribology International*, 42(6), 886–889. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2008.12.002>
- Panda, S., Sahoo, S. K., Dash, A., Bagwan, M., Kumar, G., Mishra, S. C., & Suwas, S. (2014). Orientation dependent mechanical properties of commercially pure (cp) titanium. *Materials Characterization*, 98, 93–101. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2014.10.011>
- Qian, X., & Sigmund, O. (2013). Topological design of electromechanical actuators with robustness toward over- and under-etching. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 253, 237–251. <https://doi.org/10.1016/J.CMA.2012.08.020>
- Rawdon, H. S., & Lorentz, M. G. (1920). *Scientific Papers of the Bureau of Standards - No. 399. Metallographic etching reagents: I, for copper* (Vol. 16). National Bureau of Standards. <https://archive.org/details/metallographicet16641rawd/page/n3/mode/2up>
- Tran, R., Li, X. G., Montoya, J. H., Winston, D., Persson, K. A., & Ong, S. P. (2019). Anisotropic work function of elemental crystals. *Surface Science*, 687, 48–55. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2019.05.002>
- Vander Voort, G. F. (1984). *Metallography, Principles and Practice*. In *New York, McGraw-Hill Book Co.* New York McGraw-Hill Book Co. [https://books.google.hu/books?hl=hu&lr=&id=GRQC8zYqtBIC&oi=fnd&pg=PR12&dq=etching+metallography&ots=\\_zl-U6AyIV&sig=LSbx5Ig\\_6qxsVrb0mNN8NFc1B28&redir\\_esc=y#v=onepage&q=etching%20metallography&f=false](https://books.google.hu/books?hl=hu&lr=&id=GRQC8zYqtBIC&oi=fnd&pg=PR12&dq=etching+metallography&ots=_zl-U6AyIV&sig=LSbx5Ig_6qxsVrb0mNN8NFc1B28&redir_esc=y#v=onepage&q=etching%20metallography&f=false)
- Vander Voort, G. F. (Ed.). (1985). *ASM Metals Handbook, Vol. 9 Metallography and microstructures* (Vol. 9). ASM International. <https://docs.google.com/file/d/0B3Mrzn2Z7-tSbURmRThQQnh6Skk/edit?resourcekey=0-bWLFd0aUKIQJBs7laEr31Q>
- Vander Voort, G. F. (1986). Applied Metallography: Phase Identification by Selective Etching. In G. F. Vander Voort (Ed.), *Applied Metallography* (1st ed.). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9084-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9084-8_1)
- Vander Voort, G. F. (2004). Color metallography. In G. F. Vander Voort (Ed.), *ASM handbook* (Vol. 9, pp. 493–512). ASM International. <https://doi.org/10.1361/asmhba0003752>
- Vander Voort, G. F., & Manilova, E. P. (2023). *Metallographic Etching of Aluminum and Its Alloys*. <https://docplayer.net/38808493-Metallographic-etching-of-aluminum-and-its-alloys.html>
- Vedam, K. (1998). Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. *Thin Solid Films*, 313–314, 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00762-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00762-1)
- Yardley, V. A., Fahimi, S., & Payton, E. J. (2014). Classification of creep crack and cavitation sites in tempered martensite ferritic steel microstructures using MTEX toolbox for EBSD. *Materials Science and Technology*, 10(1), 547–553. <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000603>