

Badania niektórych parametrów procesu trawienia stali

WPROWADZENIE

W wielu dziedzinach techniki stosuje się i rozwija procesy trawienia kształtowego (chemigrafii) różnych metali i stopów w celu uzyskiwania precyzyjnych detali, jak np. uzurów do układów scalonych, maszek do naporowywania próżniowego, sit trawionych i wielu innych, których wyprodukowanie inną metodą jest nieoptyczne lub wręcz niemożliwe. W ostatnich latach proces chemigrafii jest szeroko stosowany przy produkcji stalowych maszek cieniowych do kineskopów odbiorników telewizyj kolorowej.

Głównym wymaganiem stawianym procesom chemigrafii jest wysoko dokładność i szybkość obróbki, które są związane z szeregiem własności zarówno materiału trawionego, jak i parametrów procesu (skład i stężenie roztworów trawiących, ich temperatura i sposób natrysku, własności stosowanych w procesie fotorezystorów itp.). Wpływ parametrów procesu trawienia na jego przebieg posiada bogatą literaturę, natomiast badania wpływu własności strukturalnych materiału trawionego, jego składu chemicznego, a także wpływu geometrii kopiowanych i wytrawianych profili na przebieg i dokładność obróbki są stosunkowo niebogatą prezentowane w literaturze, czego przyczyną są duże trudności metodologiczne i bardzo wysokie precyzjonność.

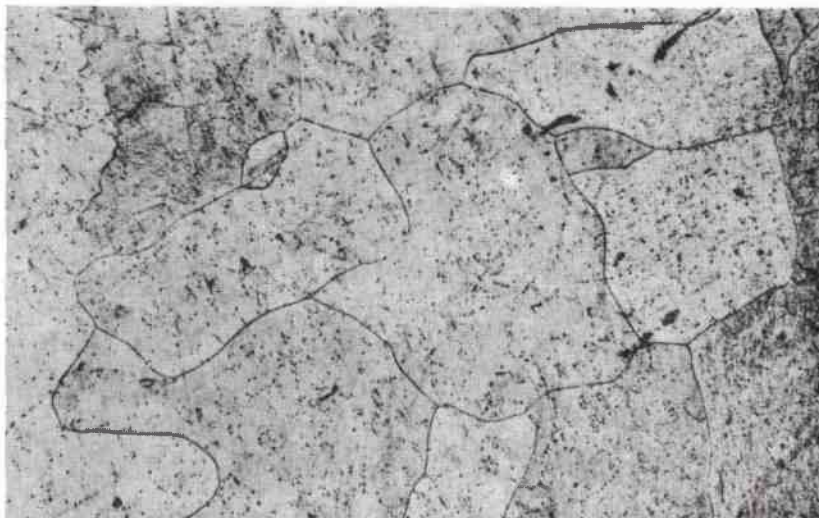
Celem niniejszego artykułu jest próba wyjaśnienia, w jaki sposób wpływa zawartość węgla na te same parametry trawienia, jak współczynnik i szybkość trawienia w wybranych grupach stali. Podjęto również próbę określenia wpływu zawartości stali na współczynnik trawienia.

Praktyka chemigrafii wykazuje, iż przy trawieniu szczelin i otworów o zróżnicowanych wymiarach wąskie szczeliny i otwory o małej średnicy trawią się wolniej od innych, co powoduje konieczność różnicowania wymiarów na foto-masce. Niektóre dane o ilościowych zależnościach głębokości trawienia, współczynnika trawienia i podtrawienia w powiązaniu z wymiarami koplowanych szczelin na stalach przedstawili autorzy prac [1] i [2]. Fakty i wnioski używane przez tych autorów mają duże znaczenie praktyczne, zwłaszcza w metodyce prowadzenia badań parametrów trawienia. Wynika z nich, że dla badanych stali istnieje pewien graniczny zakres szerokości szczeliny (około 0,4-0,6 mm), powyżej którego szerokość szczeliny nie wpływa już na te same parametry trawienia, jak: współczynnik i szybkość trawienia. Wykazali oni również, że istnieje zależność współczynnika trawienia od głębokości trawienia danej szczeliny, przy określonych szerokościach szczelin. Ustalono, że dla badanych stali, dla szczelin o szerokości większej od 0,6 mm i głębokości trawienia większej od 0,060 mm współczynnik i szybkość trawienia nie zależą już od wymiarów, a są własnością danego materiału.

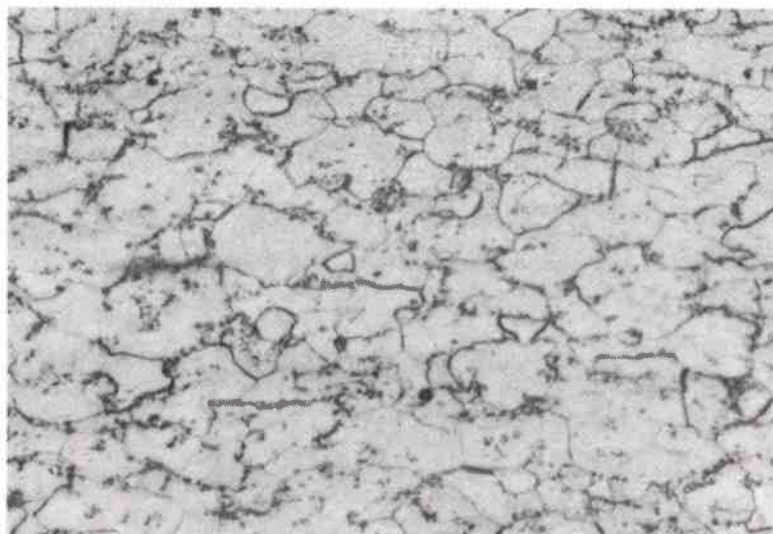
Każdy trawiony metal lub stop posiada określone własności metalograficzne, takie jak np. wielkość ziarna, stopień odkształceń (zgniot), mikrotwierdść itp. Znany jest powszechnie fakt, że powierzchnia metalu poddana działaniu czynnika trawiącego ujawnia swą strukturę krystaliczną ze względu na uprzywilejowane trawienie wzdłuż granicy ziarna. W niektórych przypadkach czynnik trawiący silniej działa na jedne kryształy, a słabiej na inne. Przyczyną tego są różnice występujące w składzie chemicznym kryształów. Należy jednak zaznaczyć, że wyraźne różnice w szybkości trawienia obserwuje się w przypadku trawienia w czynniku trawiącym statycznym (niemieszanym), natomiast w procesie trawienia natryskowego stosowanego w procesach produkcyjnych zjawisko to występuje w znacznie mniejszym stopniu.

W jednej z prac [3] przedstawiono badania wpływu struktury i naprężeń na proces chemicznego trawienia stali niskowęglowych i nierdzewnych oraz kowaru. Badania prowadzono w roztworze statycznym chlorku żelazowego. Stwierdzono, że dla stali niskowęglowej o zgniotach do około 10%, zgniot nie ma wpływu na szybkość trawienia. Zbadano również zależność szybkości trawienia od wielkości ziarna stali i stwierdzono, że dla ziaren o średnicy od 9 do 93 μm , szybkość trawienia nieznacznie maleje (około 5%) ze wzrostem ziarna.

Wyniki badań wpływu wielkości ziarna, mikrotwierdości stali i wpływu obróbki cieplnej stali na współczynnik i szybkość trawienia, przy trawieniu natryskowym, przedstawiono w pracy [4]. Wykazano, że mikrotwierdność materiału nie wpływa na parametry trawienia, podobnie jak i wielkość ziarna, natomiast duże ziarno powoduje jedynie pogorszenie granicy trawienia danego profilu. Stwierdzono rów-



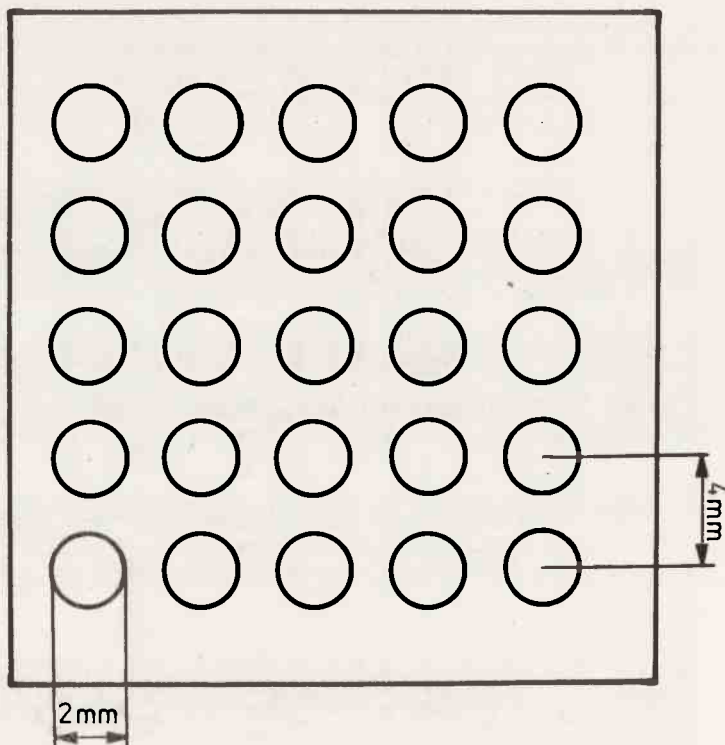
Rys. 1. Struktura stali nieodkształconej (W2), przekrój wzdłużny (x100)



Rys. 2. Struktura stali o symbolu 15, przekrój wzdłużny (x100)



Rys. 3. Struktura stali na maski cieniowe (M3), przekrój wzdłużny (x100)



niez brak wpływu wyżarzania i odpuszczania stali na szybkość i współczynnik trawienia.

Istnieją przesłanki, że istotny wpływ na parametry trawienia może mieć skład chemiczny. W opisie patentowym [5] podano skład chemiczny stali do produkcji między innymi masek cieniowych, w której znacznie podwyższono zawartość fosforu, a także węgla, manganu i krzemu (do około 1% każdego z tych składników), podczas gdy w zwykle stosowanych do tego celu stalach łączna zawartość tych składników nie przekracza wartości około 0,5%. Takie podwyższenie zawartości pierwiastków w stali, zdaniem autorów, powoduje znaczny wzrost współczynnika trawienia. Fakt ten jest dość zaskakujący, gdyż polemizuje z powszechnie przyjętym założeniem, iż stal tym lepiej nadeje się do procesu chemigrafii, im posiada wyższą czystość.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Materiał do badań

Do badań stosowano 3 grupy stali:

- uzyskane z wytopów czystego żelaza z węglem w skali laboratoryjnej, wykonane w CNPME. (Oznaczono je w tekście symbolami W1 - W5);
- węglowe, według PN-61/H-84019, o zróżnicowanej zawartości węgla;
- niskowęglowe do produkcji masek cieniowych następujących firm (w nawiasach podano oznaczenie umowne próbek stali ze względu na brak danych firmowych): Wickeder Eisen u.Stahlwerk RFN (M1, M2), Hille - Muller RFN (M3), Krupp RFN (M4), J&L USA (M5), Marubeni Japonia (M6).

Uśredniony skład chemiczny tych próbek stali przedstawiono w tabelicy 1. Stale poddano również analizie metalograficznej, w wyniku której ustalono między innymi średnią średnicę ziarna i mikrotwardość (metodą Hanemanna, przy obciążeniu 40G) na przekrojach poprzecznych i wzdłużnych. Dane te przedstawiono w tabelicy 2, natomiast na rys. 1 - 3 przedstawiono przeciętną strukturę badanych stali.

Przygotowanie próbek

Z każdego gatunku stali w poszczególnych grupach wycięto po trzy próbki o wymiarach 25 x 60 mm. Aby wyeliminować wpływ chropowatości próbki spolerowano mechanicznie do wartości chropowatości równej 0,13 - 0,25 μm . Po uniechciu próbek detergentem i odfuszczeniu w parach tróchloroetylenu, próbki pokrywano fotorezystem KMER (Kodak) metodą wyciągania, uzyskując średnią grubość warstwy 2-3 μm . Obróbkę fotorezystu prowadzono zgodnie z zaleceniami producenta.

Średni skład chemiczny badanych stali

Lp.	Próbki stali	Oznaczenie	Zawartość % wag.				
			Węgiel	Mangan	Krzem	Fosfor	Siarka
1	Stale z wytępów	W1	ok.0,002	0,01	0,01	0,004	0,010
2		W2	0,004	0,01	0,01	0,012	0,014
3		W3	0,09	0,01	0,01	0,013	0,014
4		W4	0,16	0,01	0,02	0,012	0,015
5		W5	0,29	0,01	0,01	0,015	0,017
6	Stale wg	symbol					
7	PN61/	10 ^x	0,10	0,45	0,30	0,027	0,029
8	HC4019	15	0,15	0,49	0,27	0,026	0,032
9		20	0,14	0,50	0,28	0,017	0,023
10		30	0,24	0,51	0,27	0,025	0,019
11		40	0,31	0,48	0,28	0,028	0,022
12		40	0,38	0,61	0,30	0,023	0,030
13		45	0,48	0,60	0,27	0,019	0,031
14		55	0,57	0,63	0,31	0,020	0,028
15		63	0,70	0,61	0,32	0,023	0,024
15	Stale do	M1	0,03	0,27	0,01	0,010	0,015
16	produkcji	M2	0,04	0,28	0,01	0,012	0,017
17	masek	M3	0,05	0,32	0,02	0,008	0,016
18	ścienio-	M4	0,05	0,27	0,01	0,009	0,011
19	wych	M5	0,06	0,34	0,01	0,015	0,008
20		M6	0,08	0,31	0,02	0,015	0,007

^x - badano dwie próbki stali o symbolu 10 różniące się składem chemicznym

Kopowanie obrazu

W celu uniezależnienia wyników badań od wymiarów kopiowanego wzoru, na podstawie badań własnych, wytypowano fotomaszkę z gruba 25 otworów o średnicy 2 mm (rys. 4).

Trawienie

Trawienie prowadzono w przemysłowej trawiarce DEA-242(USA), stosując jako roztwór trawiący wodny chlorek żelazowy o gęstości 1,420 g/ml z dodat-

Wybrane własności metalograficzne badanych stali

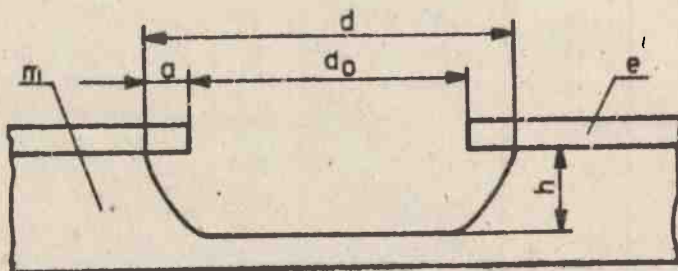
I.p.	Oznaczenie umowne	Średnia średnica ziarna (μm)		Mikrotwardość/Hanemann,40G/HV	
		p.poprz.	p.wzdłuż.	p.poprz.	p.wzdłuż.
1	W1	205	342	115	117
2	W2	142	176	134	122
3	W3	112	140	119	127
4	W4	48	54	158	147
5	W5	160	194	124	119
6	symbol 10	12	21	143	137
7	10	19	26	136	131
8	15	18	28	152	151
9	20	11	23	171	173
10	30	18	35	184	178
11	40	22	45	196	207
12	45	9	16	199	205
13	55	18	30	229	224
14	65	16	25	240	233
15	ozn.umowne M1	6	60	231	232
16	M2	5	48	259	245
17	M3	5	14	272	272
18	M4	10	32	290	290
19	M5	15	23	221	221
20	M6	9	10	220	218

klęm 0,3% kwasu solnego. Temperatura roztworu 50°C. Próbki trawiono na głębokości trawienia' około 100 μm , gdyż taka głębokość - wg badań własnych - nie wpływa na parametry trawienia.

Pomiar współczynnika i szybkości trawienia

Próbki z wykopionymi otworami z fotomaski przed procesem trawienia poddawano pomiarowi średnicy każdego z 25 otworów za pomocą profilografu Surfcom z dokładnością do 0,1 μm . Po wytrawieniu próbek i zdjęciu fotorezystu, tą samą metodą mierzono średnicę otworów i głębokość trawienia. Dla każdego

gatunku stali określono wartość podtrawienia "a" (połowa różnicy pomiędzy wlewką średnicą po wytrawieniu i wykopiowaniu otworu), średnie podtrawienie "a" i średnią głębokość "h". Zależności geometryczne pomiędzy wymienionymi parametrami pokazano na rys. 5.



Rys. 5. Przekrój wytrawionego profilu, d_0 - średnica wykopionego profilu, d - średnica profilu po trawieniu, a - podtrawienie pod emulsję (fotorezyst), h - głębokość trawienia, e - warstwa fotorezystu, m - metal

Następnie wyznaczono ze wzoru (1) współczynnik trawienia EF na trzech próbkach.

$$EF = \frac{\bar{h}}{a} \quad (1)$$

Z wartości tak uzyskanych trzech współczynników obliczano średni współczynnik trawienia EF dla danej stali. Wyniki pomiarów podano w tabelicy 3.

Szybkość masowo-powierzchniową trawienia v_{sm} wyznaczano ze wzoru (2) metodą wagową, tzn. ważąc próbkę danej stali (z dokładnością 0,0001 g) o wymiarach 25 x 60 mm, nie pokrytą fotorezystem przed i po trawieniu (trawiono w tych samych warunkach co poprzednie próbki).

$$v_{sm} = \frac{\Delta m}{S t} \quad (2)$$

gdzie: S - powierzchnia trawionej próbki

t - czas trawienia

Δm - różnica masy próbki przed i po trawieniu

Szybkość dla danej stali wyznaczono jako średnią z trzech próbek. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelicy 3.

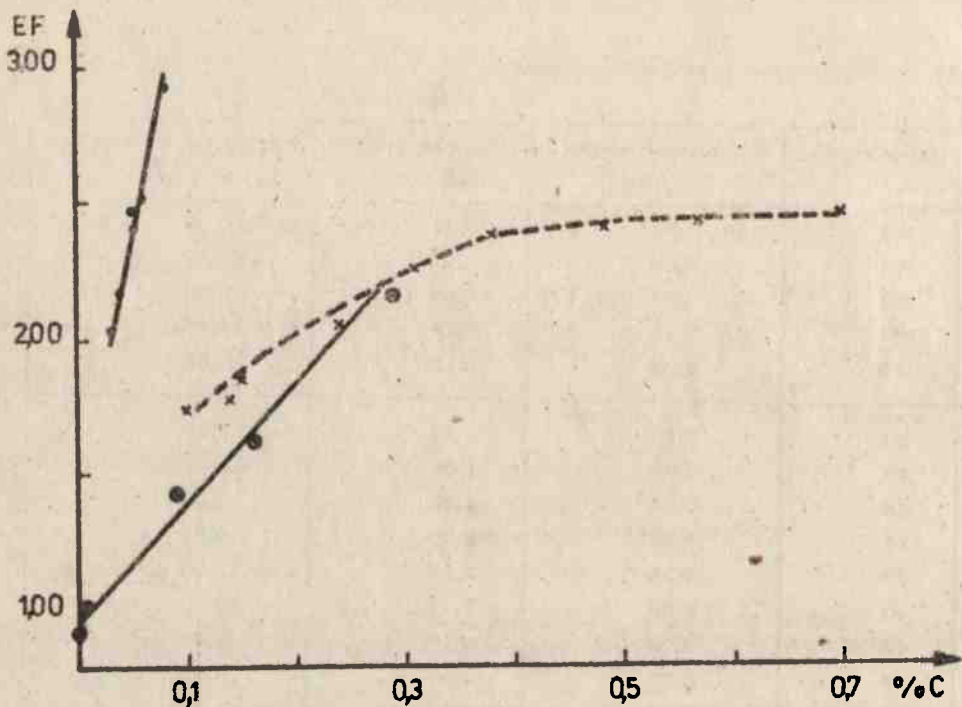
Wartość współczynnika i szybkość trawienia

Lp.	Oznaczenie	Zawartość węgla % węg.	Współczynnik trawienia	Szybkość trawienia mg/cm ² min
1	W1	ok. 0,002	0,92	10,59
2	W2	0,004	1,02	10,79
3	W3	0,09	1,43	10,85
4	W4	0,16	1,62	10,77
5	W5	0,29	2,15	10,88
6	symbol 10	0,10	1,74	9,49
7	10	0,15	1,85	9,88
8	15	0,14	1,78	9,65
9	20	0,24	2,05	9,91
10	30	0,31	2,25	9,83
11	40	0,38	2,37	9,70
12	45	0,48	2,40	9,84
13	55	0,57	2,42	9,79
14	65	0,70	2,45	9,86
	ozn.umowne			
15	M1	0,03	2,03	8,57
16	M2	0,04	2,18	8,68
17	M3	0,05	2,41	8,72
18	M4	0,05	2,48	8,67
19	M5	0,06	2,52	8,66
20	M6	0,08	2,93	8,75

WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań współczynników EF i szybkości trawienia dla trzech grup stali podano w tabelicy 3, natomiast na rysunku 6 przedstawiono zależność EF od zawartości procentowej węgla w poszczególnych grupach stali.

Z przedstawionych danych wynika, że dla każdej grupy stali współczynnik EF rośnie ze wzrostem zawartości węgla. Istnieją jednak duże różnice w przebiegu tych krzywych dla poszczególnych grup stali. Przyczyny tak zróżnicowanego przebiegu krzywych tkwią z pewnością we własnościach samego materiału. Najbardziej charakterystycznymi różnicami strukturalnymi pomiędzy badanymi grupami stali, są różnice wielkości ziarna i różny stopień ich odkształcenia. Jeżeli



Rys. 6. Zależność współczynnika trawienia od zawartości węgla w grupach stali, \odot wytopy laboratoryjne, \times stale handlowe wg PN-61/H-84019, \bullet stale firmowe do produkcji masek cieniowych

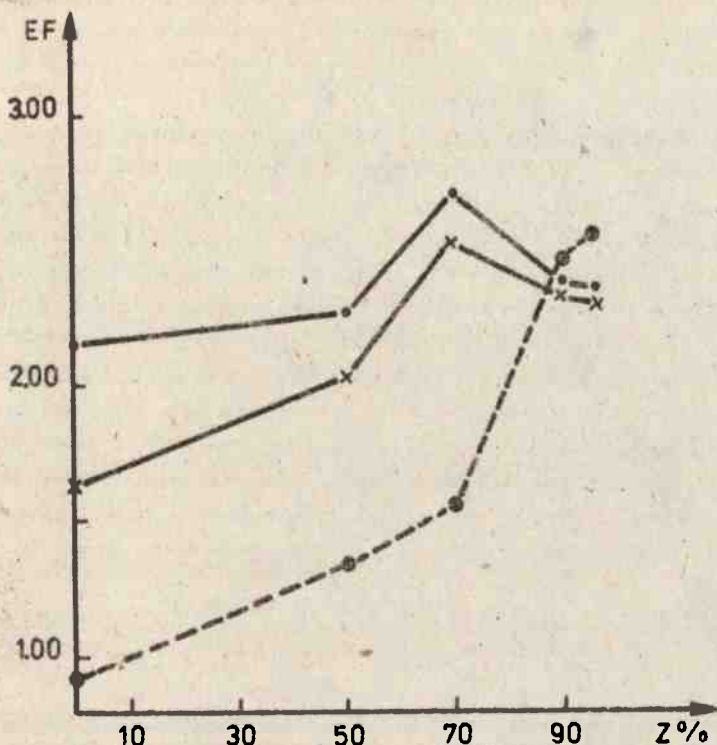
przyjąć zgodnie z literaturą [4,5], że ziarno nie wpływa na EF i szybkość trawienia w warunkach prowadzonych badań, to różnice w przebiegu krzywych można przypisać wielkość zgniotu.

W celu zorientowania się, jaki może być wpływ zgniotu na współczynnik trawienia, część stali nieodkształconych z wytopów poddano obróbce plastycznej poprzez walcowanie w celu uzyskania zróżnicowanego zgniotu, a następnie poddano badaniom. Wyniki badań podano w tabelicy 4 i na rysunku 7.

T a b l i c a 4

Zależność współczynnika trawienia od stopnia odkształcenia (zgniotu Z)

Lp.	Oznaczenie stali	Współczynnik trawienia EF				
		Z = 0%	Z = 50%	Z = 70%	Z = 90%	Z = 96%
1	W1	0,92	1,33	1,56	2,46	2,55
2	W4	1,62	2,03	2,52	2,32	2,30
3	W5	2,15	2,27	2,70	2,37	2,34



Rys. 7. Zależność współczynnika trawienia od stopnia zgniotu dla wytopów: ●W1, ×W4, ○W5

DYSKUSJA WYNIKÓW

Z otrzymanych zależności pomiędzy współczynnikiem trawienia EF i zawartością węgla w stali przedstawionych na rysunku 6 widać, że EF rośnie ze wzrostem zawartości węgla. Uzyskane zależności sugerują, że największy wzrost EF występuje w przypadku stali przeznaczonych do produkcji masiek cieniowych. Wytopy laboratoryjne Fe-C mają pośredni wzrost EF pomiędzy stalami na maszki a stalami handlowymi o składach podanych w tabelicy 1. Można więc sądzić, że pierwiastki występujące w stalach handlowych, oddziaływując między sobą i z węglem, wpływają hamująco na wzrost współczynnika trawienia. Jest to szczególnie widoczne dla stali o zawartości węgla powyżej 0,4%.

Zmierzone w tych samych warunkach szybkości masowo-powierzchniowe trawienia wykazują zbliżone wartości w poszczególnych grupach materiałowych, natomiast różnice między nimi są rzędu 10-20%.

Z przeglądu patentów dotyczących omawianego zagadnienia, zwłaszcza [5], można wnioskować, że odpowiednie ukierunkowanie naprężeń w materiale może

wywołać dodatkowy wzrost współczynnika trawienia. Wyniki naszych badań, podobnie jak w pracach [4,5] potwierdzają fakt, iż wielkość ziarna i mikrotwardość nie wpływają na szybkość i współczynnik trawienia w warunkach prowadzonych prób, zbliżonych do warunków przemysłowych.

Znacznie większy współczynnik EF dla stali na maski w odniesieniu do wytopów może wynikać z faktu, iż struktura stali na maski jest silnie odkształcona, co świadczy o ukierunkowaniu naprężeń wewnętrznych, które sprzyjają wzrostowi EF. Zależności EF-%C przedstawione na rysunku 6 dla wytopów i stali handlowych uzyskano dla stanu zrekrytalizowanego. Określenie wpływu naprężeń uzyskanych przez walcowanie na współczynnik trawienia, umieszczone w tablicy 4 i na rysunku 7 wykazało, że EF rośnie do zawartości około 70% zgniotu. Jest to prawdopodobnie wywołane przez sprzyjającą teksturę materiału, która powoduje, że kierunek trawienia wgłęb materiału staje się uprzywilejowany. Powyżej tej wartości anizotropia własności trawienia w badanych stalach zaczyna już zanikać. Wyniki te potwierdzają dane zawarte w patencie [5].

Jeżeli zsumować prędkości wzrostu EF spowodowane przez zwiększenie zawartości węgla oraz wywołane zgniotem, to wytopy powinny posiadać wartości EF zbliżone do EF stali na maski cienlowe.

WNIOSKI

Badania procesu trawienia stali pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- 1/ dla wytopów Fe-C wzrost zawartości węgla od 0,03 do 0,3% powoduje wzrost współczynnika trawienia;
- 2/ odkształcenie plastyczne przez wywołanie kierunkowych naprężeń w materiale powoduje wzrost współczynnika trawienia;
- 3/ dla wytopów Fe-C, o zawartości węgla do 0,2%, największy współczynnik trawienia uzyskuje się przy zgniocie około 70%.

Niniejszy artykuł jest jedynie przyczynkiem do badań bardzo szerokiego i mało zbadanego zagadnienia wpływu niektórych własności materiału na procesy trawienia. Kilka faktów doświadczalnych tu przytoczonych ukazuje, iż dobór odpowiedniego materiału do trawienia, a zwłaszcza zastępowanie jednych materiałów innymi, nie jest sprawą łatwą i musi być poprzedzone szeregiem badań i prób technologicznych.

(Wpłynęło 3.VIII.1981)

LITERATURA

1. Allen D.M. et al; J. Photogr. Sc., 26/1978/73-76.
2. Allen D.M. et al; J. Photogr. Sc., 27/1979/151-154.
3. W. Precht i współprac.; Sprawozdanie "Badanie wpływu struktury i naprężeń na procesa chemicznego trawienia metali" wgolec. 373/78 WSi. Koszalin.
4. A.F. Bogachnia et al; Gaivanotechnika, 70/1979/nr 2, 133-143.
5. Patent 48-38.054/1973, Japonia.