

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2012 Н. В. Тарасова<sup>1</sup>, С. Н. Салтыков<sup>2</sup>, А. М. Ховив<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Липецкий государственный технический университет, ул. Московская 30, 398600 Липецк, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 11.10.2012 г.

**Аннотация.** Показана возможность использования атомно-силовой микроскопии для изучения кинетики растворения элементов структуры сталей в процессе их анодной поляризации. Установлена корреляция результатов качественного металлографического анализа с количественными характеристиками АСМ-изображения поверхности стального гетерофазного электрода.

**Ключевые слова:** анодное растворение, межфазная граница феррит/цементит, межзеренная граница феррит/феррит, структурно-свободный феррит, ферритная матрица перлита, атомно-силовая микроскопия, рельеф поверхности.

### ВВЕДЕНИЕ

Анодное растворение поверхности сталей состоит из процессов растворения отдельных элементов структуры: межфазных границ феррит/цементит, межзеренных границ феррит/феррит, ферритной матрицы перлита и тела зерна структурно-свободного феррита, имеющих различное кристаллографическое строение [1—3], что приводит к различию скоростей их анодного растворения, расчет которых представлен в [4]. Как показано в [5], растворяющийся элемент структуры имеет меньшую величину яркости на изображении поверхности по сравнению с неразрушенными участками, что визуализирует формирующийся рельеф поверхности. В настоящее время для исследования структуры сталей после азотнокислого травления в практической металлографии находят применение метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [6]. Учитывая то, что в результате электрохимического растворения отдельных элементов структуры также происходит формирование рельефа поверхности, применение метода АСМ является актуальным для поставленной в работе цели — исследования процессов анодного растворения гетерофазного электрода.

### ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на углеродистой стали 45 в сернокислом (рН 1.8) растворе. Структура ис-

следуемого сплава, состоит из межфазных границ феррит/цементит, межзеренных границ феррит/феррит, ферритной матрицы перлита и тела зерна структурно-свободного феррита. Это позволило исследовать изменения топографии поверхности стали в ходе последовательного растворения указанных элементов ее структуры. Анодную поляризацию электрода осуществляли в гальваностатическом режиме в интервале тока от 0.05 до 0.50 мА.

Топографию поверхности стали 45 после поляризации контролировали с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47-PRO фирмы NT-MDT в «полуконтактном» режиме сканирования [7]. При работе в этом режиме возбуждаются вынужденные колебания кантилевера вблизи резонанса с амплитудой порядка 10—100 нм. Кантилевер подводится к поверхности таким образом, чтобы в нижнем полупериоде колебаний происходило касание поверхности образца. При сканировании образца регистрируется изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера. Взаимодействие кантилевера с поверхностью в «полуконтактном» режиме состоит из ван-дер-ваальсового взаимодействия, к которому в момент касания добавляется упругая сила, действующая на кантилевер со стороны поверхности. Количественной характеристикой АСМ-изображения поверхности в данной работе являлась глубина ( $\Delta h$ ) растворения элемента структуры стали.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ АСМ-изображений исходной полированной поверхности до поляризации электрода (рис. 1) показал, что колебание рельефа, т.е. разность между максимальным и минимальным значением глубины, в случае пересечения секущей неметаллического включения, составляет  $\approx 90$  нм (рис. 1 б), тогда как для чистой поверхности эта величина не превышает 20 нм (рис. 1 в). Исходя из этого, указанное значение  $\Delta h$  можно считать «фоновым» для сталей с феррито-цементитной структурой.

Изучение АСМ-изображений и профилей поверхности стали 45 после гальваностатического анодного растворения показало, что в результате селективного растворения элементов структуры, подробно описанных в [8], формируется рельеф поверхности (рис. 2). Аналогичная картина наблюдается и в случае химического азотнокислого травления в 1 %-ном растворе  $\text{HNO}_3$  (рис. 3). При этом даже незначительное разрушение межфазных границ феррит/цементит и слабое выявление перлита приводит к значительным колебаниям рельефа, достигающим 200 нм (рис. 2 в; 3 в, г), что превышает «фоновое» значение  $\Delta h$  исходной полированной поверхности. Развитие процесса анодного растворения при увеличении тока поляризации в сернокислотном растворе и продолжительности травления в 1 %  $\text{HNO}_3$  существенно увеличивает  $\Delta h$  (рис. 2 г, ж, з; 3 ж, з).

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим профиль поверхности стали 45 после анодной поляризации (рис. 4): проведенная линия пересекает семь зерен, из которых: 1, 3, 5 и 7 — зерна перлита, 2, 4 и 6 — зерна феррита, представленные на АСМ-изображении светлыми и темными участками соответственно. Профиль, отвечающий данной секущей, показан на рис. 4 б, из которого видно, что меньший перепад  $\Delta h$  соответствует зернам перлита (номера 1, 3, 5 и 7), а больший — зернам феррита (номера 2, 4 и 6).

Таким образом, получаемые в ходе АСМ-исследования профили поверхности позволяют определить глубину растворения структурно-свободного феррита ( $\Delta h_{\text{Ф(стр)}}$ ) и перлита ( $\Delta h_{\text{П}}$ ). Поскольку в ходе анодного процесса растворяется только фаза феррита, то величина  $\Delta h_{\text{П}}$  соответствует глубине растворения ферритной матрицы перлита ( $\Delta h_{\text{Ф(П)}}$ ). На рис. 5 представлены зависимости  $\Delta h_{\text{Ф(стр)}}$  и  $\Delta h_{\text{Ф(П)}}$  от величины поляризующего анодного тока в сернокислотном растворе и продолжительности травления в 1 %-ном растворе  $\text{HNO}_3$ . Видно,

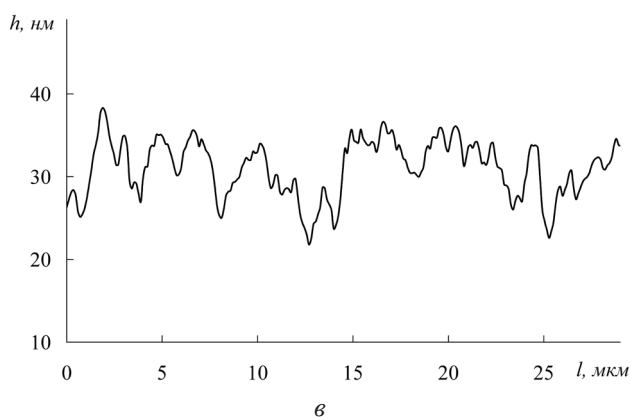
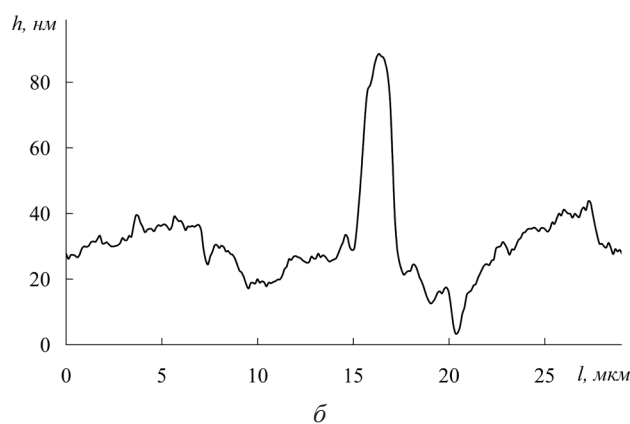
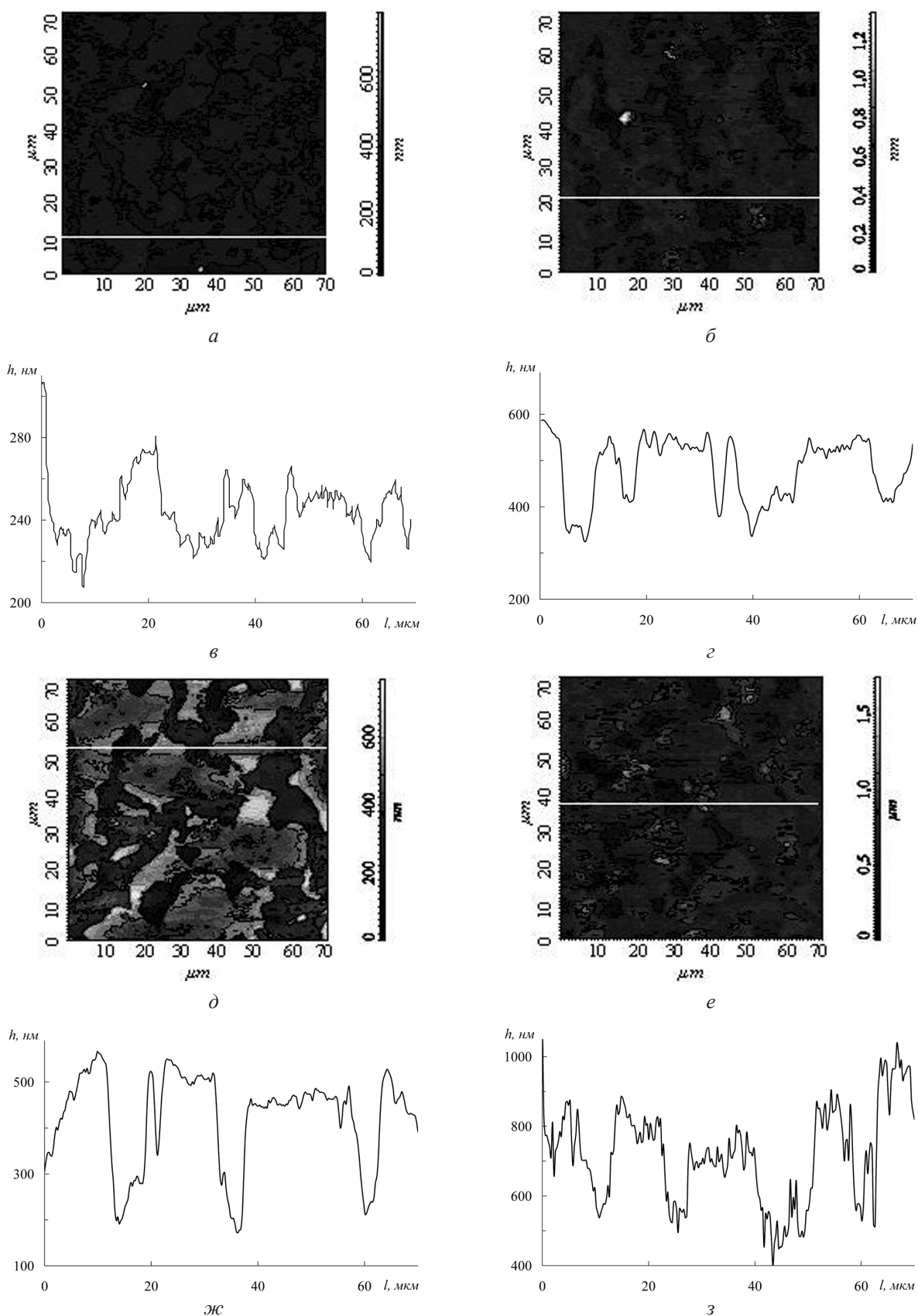


Рис. 1. АСМ-изображение полированной поверхности стали (а) и профиль вдоль линий 1 (б) и 2 (в)

что глубина растворения ферритной матрицы перлита (рис. 5, кривые 1, 2) и структурно-свободного феррита (рис. 5, кривые 3, 4) как при электрохимическом растворении, так и при химическом травлении возрастает. При этом в обоих случаях наблюдается преобладание скорости растворения структурно-свободного феррита над ферритной матрицей перлита. Представленные данные полно-



**Рис. 2.** АСМ-изображения поверхности стали 45 после бестоковой выдержки (а) и гальваностатического растворения при токах: 0.10 (б), 0.30 (д) и 0.50 мА (е) в сернокислном (рН 1.8) растворе и профили вдоль указанных сечущих (в, г, ж, з)

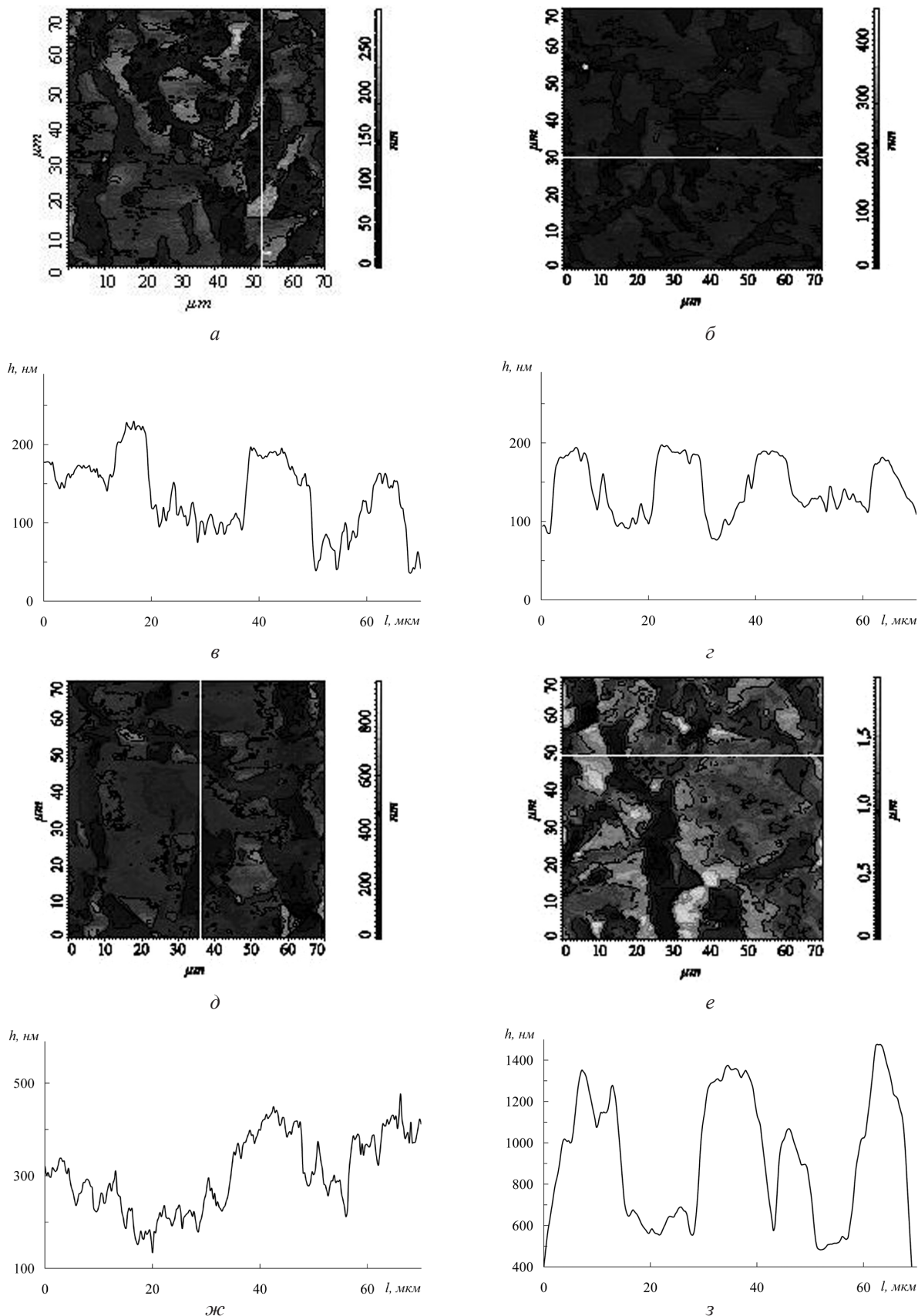
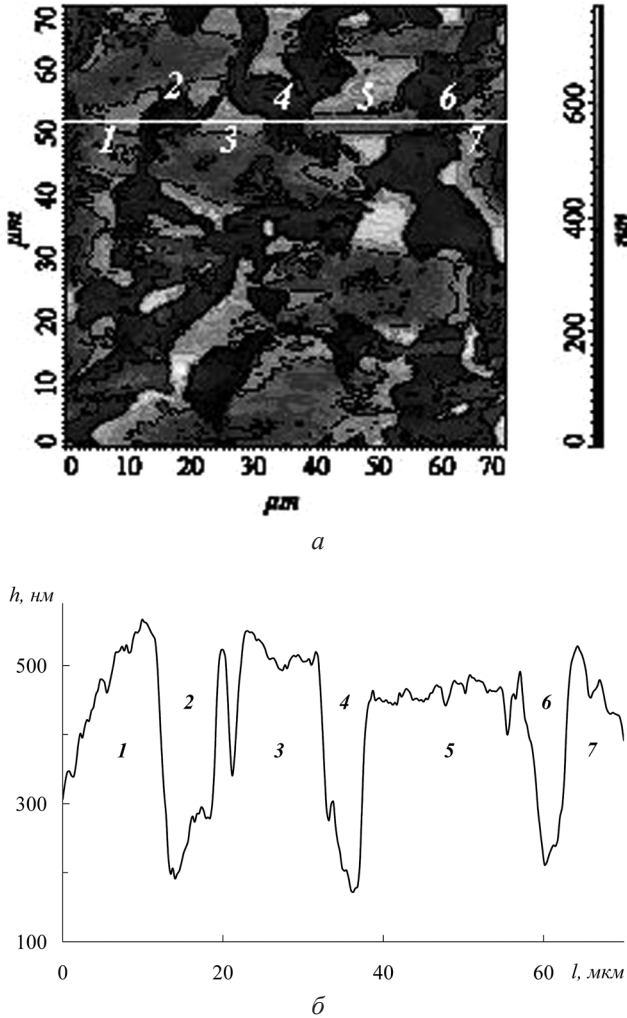


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности стали 45 после травления в 1 %-ном растворе  $\text{HNO}_3$  в течение 3 (а), 5 (б), 30 (д) и 120 с (е) и профили вдоль указанных секущих (в, г, ж, з)

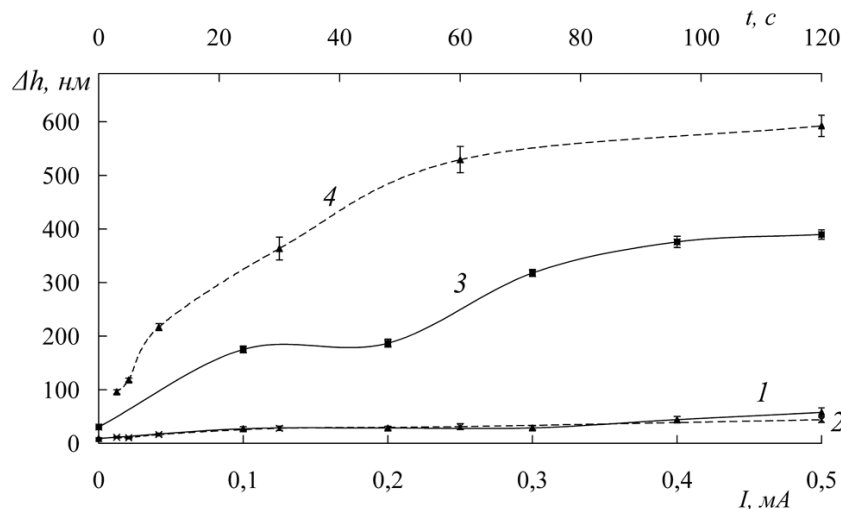




**Рис. 4.** АСМ-изображение поверхности стали 45 (а) после поляризации током 0.30 мА и профиль (б) вдоль секущей; цифры соответствуют номеру пересекаемого зерна

стью подтверждают результаты расчета удельных скоростей растворения  $i_{\text{Ф(стр)}}$  и  $i_{\text{Ф(П)}}$ , полученные в [4] на основе потенциодинамической вольтамперометрии. При этом глубина растворения ферритной матрицы перлита в электрохимических и химических условиях имеет близкие значения, лежащие в пределах погрешности измерений (рис. 5, кривые 1, 2). В то же время, величина  $\Delta h_{\text{Ф(стр)}}$  зависит от условий растворения: в случае химического растворения в 1 %-ном растворе  $\text{HNO}_3$  зависимость  $\Delta h_{\text{Ф(стр)}} = f(t)$  характеризуется монотонно возрастающей кривой, лежащей в области более высоких значений (рис. 5, кривая 4), чем зависимость  $\Delta h_{\text{Ф(стр)}} = f(I)$ , полученная после электрохимической поляризации (рис. 5, кривая 3). При этом на зависимости  $\Delta h_{\text{Ф(стр)}} = f(I)$  наблюдаются две области, разделенные значением тока 0.30 мА. В соответствии с результатами микроскопического исследования, представленными в работе [8], после поляризации током 0.30 мА на поверхности стали 45 начинается растворение структурно-свободного феррита, состоящее из последовательного растворения межзеренных границ феррит/феррит и тела зерна феррита. Таким образом, развитие анодного процесса, фиксируемое методом АСМ, при  $I \geq 0.30$  мА связано с растворением структурно-свободного феррита, что коррелирует с выводами, изложенными ранее в [5, 8] на основе результатов микроскопического исследования и сканер-технологий.

При детальном анализе полученных профилей наблюдаются точки, глубина которых почти в 2 раза превышает максимальную глубину растворения тела зерна феррита и перлита. Их количество при-



**Рис. 5.** Зависимости глубины растворения ферритной матрицы перлита (1, 2) и структурно-свободного феррита (3, 4) от тока поляризации (I, 3) в серноокислом (рН 1.8) растворе и продолжительности травления (2, 4) в 1 %  $\text{HNO}_3$

близительно составляет 6 и 16 % от общего количества точек, приходящихся на поверхность зерна структурно-свободного феррита и перлита соответственно. Учитывая структуру стали 45, можно предположить, что указанные точки поверхности соответствуют межзеренным границам феррит/феррит и межфазным границам феррит/цементит в перлите.

Подтверждением этого служит АСМ-изображение, на котором проведена секущая, проходящая через ферритную составляющую микроструктуры. Секущая выбрана таким образом, что она проходит одновременно через три смежных зерна феррита, разделенных межзеренными границами феррит/феррит и обозначенных на рис. 6 цифрами 1—3. Действительно, на профиле поверхности (рис. 6 в) в области 5 и 22 мкм, т.е. между зернами 1 и 2, а также 2 и 3, наблюдаются минимумы  $\Delta h_1$  и  $\Delta h_2$ , величина которых относительно тела зерна составляет 90 и 140 нм. При этом диаметр зерна 1 на рис. 6 б равен 18 мкм, что соответствует металлографическим характеристикам стали 45.

2 равен 17 мкм, что полностью соответствует количественным характеристикам структуры стали 45, в соответствии с которыми средний диаметр зерна феррита стали 45 составляет 13.2 мкм. Аналогичный анализ секущей, проведенной через зерно перлита (рис. 6 б), показал, что длина выбранной секущей составляет более 30 мкм, что превышает средний диаметр зерна перлита для этой стали почти в два раза ( $D_{II} = 17.0$  мкм), т.е. в действительности секущая проходит через несколько зерен перлита. На профиле поверхности (рис. 6 з) в области 2 и 20 мкм, наблюдаются минимумы  $\Delta h_1$  и  $\Delta h_2$ , величина которых относительно тела зерна составляет 90 и 140 нм. При этом диаметр зерна 1 на рис. 6 б равен 18 мкм, что соответствует металлографическим характеристикам стали 45.

На основании изложенного можно считать, что точки поверхности, глубина растворения которых превышает величины  $\Delta h_{\Phi(\text{стр})}$  и  $\Delta h_{\Phi(\text{II})}$  почти в два раза, являются межфазными и межзеренными гра-

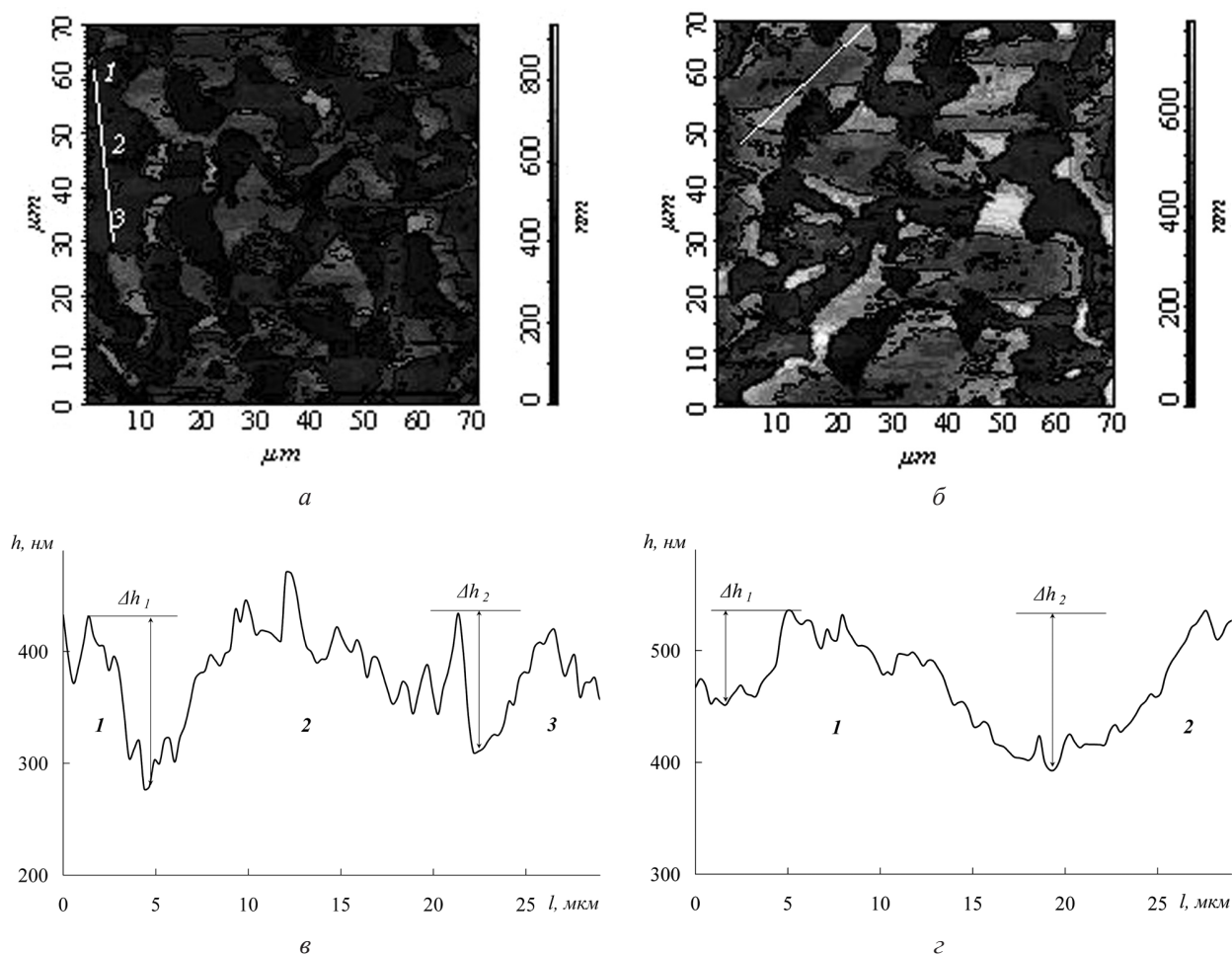
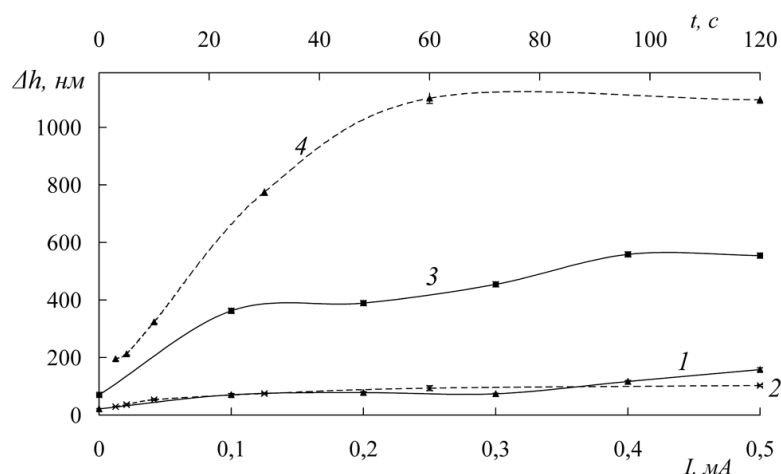


Рис. 6. АСМ-изображения зерен феррита (а) и перлита (б) стали 45 после анодной поляризации током 0.30 мА и профили вдоль секущих (в, г)



**Рис. 7.** Зависимости глубины растворения границ феррит/цементит (1, 2) и феррит/феррит (3, 4) от тока поляризации (1, 3) в растворе с pH 1.8 и продолжительности травления (2, 4) в 1 % HNO<sub>3</sub>

ницами, разрушение которых в ходе поляризации возможно оценить с помощью атомно-силовой микроскопии (рис.7).

Объяснение полученных результатов заключается в кристаллографическом строении рассматриваемых элементов структуры [1—3]. Установленное преобладание скорости растворения структурно-свободного феррита над скоростью растворения ферритной матрицы перлита связано с наличием субзеренной структуры внутри зерна феррита, представляющей собой малоугловые границы, моделируемые системой дислокаций. В ферритной матрице пластинчатого перлита возможно отсутствие субзеренной структуры при размере ферритных слоев, соизмеримых с длиной свободного пробега дислокаций в феррите. В этом случае в ферритной матрице перлита будут присутствовать отдельно расположенные дислокации. Преобладание скорости растворения межзеренных границ феррит/феррит над межфазными границами феррит/цементит связано с углом разориентировки, увеличение которого до ~30° приводит к росту энергии границы и, как следствие, к увеличению скорости их растворения.

## ВЫВОДЫ

1. Уточнен характер растворения межфазных границ феррит/цементит, межзеренных границ феррит/феррит, ферритной матрицы перлита и тела

зерна структурно-свободного феррита гетерофазного электрода и показана возможность использования атомно-силовой микроскопии для изучения кинетики растворения элементов структуры в процессе анодной поляризации.

2. Получены количественные характеристики анодного растворения элементов структуры стали и установлена корреляция результатов АСМ-исследования с кристаллографическими и металлографическими характеристиками структуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлева И. Л., Карькина Л. Е., Хлебникова Ю. Л. и др. // Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 92. № 6. С. 89.
2. Яковлева И. Л., Карькина Л. Е., Хлебникова Ю. Л. и др. // Материаловедение. 2003. № 7. С. 41.
3. Перевалова О. Б. // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 99. № 1. С. 46.
4. Салтыков С. Н., Тарасова Н. В. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 5. С. 542.
5. Тарасова Н. В., Салтыков С. Н., Ведищев В. В. // Физикохимия поверхности и защита металлов. 2010. Т. 46. № 2. С. 220.
6. Маратканова А. Н., Ломаева С. Ф., Яковлева И. Л. // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 104. № 2. С. 184.
7. Бухараев А. А., Овчинников Д. В., Бухараев А. А. // Заводская лаборатория. 1997. № 5. С. 10.
8. Тарасова Н. В., Салтыков С. Н. // Коррозия: материалы, защита. 2007. №4. С. 6.

Тарасова Наталья Владимировна — к.т.н., доцент кафедры механики пластического деформирования, Липецкий государственный технический университет; тел.: (4742) 328239, e-mail: tarnv82@mail.ru

Tarasova Natalia V. — PhD (Eng.), Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328239, e-mail: tarnv82@mail.ru

*Салтыков Сергей Николаевич* — к.х.н., доцент, доцент кафедры химии, Липецкий государственный технический университет; тел.: (4742) 328155, e-mail: saltsn@mail.ru

*Saltykov Sergey N.* — PhD (Chem.), associate professor, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328155, e-mail: saltsn@mail.ru

*Ховив Александр Михайлович* — д.х.н., д.ф.-мат.н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208289, e-mail khoviv@vsu.chem.ru

*Khoviv Alexander M.* — grand PhD (Chem., Phys.-Math.), professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208869, e-mail khoviv@vsu.chem.ru