

## ЭЛЕМЕНТЫ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ КАК АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ В УСЛОВИЯХ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2014 Н. В. Тарасова<sup>1</sup>, Ю. М. Давыдова<sup>1</sup>, С. Н. Салтыков<sup>1</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 16.01.2014 г.

**Аннотация.** Проведен анализ изменения топографии поверхности углеродистых сталей в условиях их анодного растворения в серноокислой среде. В качестве количественных характеристик рельефа поверхности использовали глубину растворения элемента структуры ( $\Delta h$ ), среднее арифметическое отклонение профиля вдоль произвольной секущей ( $R_a$ ) и среднее арифметическое отклонение профиля сканируемого участка поверхности ( $S_a$ ). Установлено, что формирование активных участков анодного растворения на поверхности армко-железа с различной микроструктурой определяется наличием границ феррит/феррит и дополнительных дефектов в теле зерна феррита. Выявлено преобладание скорости растворения межзеренных границ феррит/феррит над межфазными границами феррит/цементит, что связано с углом разориентировки, увеличение которого до  $\sim 30^\circ$  приводит к росту энергии границы и, как следствие, к увеличению скорости их анодного растворения. Показано, что растворение пластинчатого цементита происходит по границам блоков, а в случае глобулярного цементита в связи с большей скоростью анодного растворения ферритной матрицы происходит его преимущественное выкрашивание с поверхности образца.

**Ключевые слова:** углеродистые стали, топография поверхности, межфазные границы феррит/цементит, межзеренные границы феррит/феррит, тело зерна феррита, цементит.

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс анодного растворения железоуглеродистых сплавов представляет собой совокупность процессов растворения отдельных элементов их микроструктуры: межфазных границ феррит/цементит, межзеренных границ феррит/феррит, ферритной матрицы перлита и тела зерна структурно-свободного феррита. Указанные элементы микроструктуры имеют различное кристаллографическое и дефектное строение [1, 2], что приводит к различию скоростей их анодного растворения и формированию рельефа поверхности [3, 4]. Учитывая то, что характер растворения различных элементов микроструктуры зависит от их строения, актуальным является исследование изменения топографии поверхности железоуглеродистого электрода в ходе анодного растворения, что возможно с применением метода атомно-силовой микроскопии (АСМ).

### ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были выбраны: армко-железо после рекристаллизационного отжига,

закалки и отпуска при 200—600 °С; стали 45, 60 и У8 в серноокислых (рН 1.8—6.4) растворах. Выбор указанных сплавов позволил изучить изменение топографии их поверхности в ходе анодного растворения с учетом особенностей их микроструктуры. Топографию поверхности электрода после поляризации контролировали с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47-PRO фирмы NT-MDT. В качестве геометрических параметров топографии поверхности использовали глубину растворения элемента структуры ( $\Delta h$ ), среднее арифметическое отклонение профиля вдоль произвольной секущей ( $R_a$ ) и среднее арифметическое отклонение профиля сканируемого участка поверхности ( $S_a$ ) по методике, изложенной в работах [3, 4].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрение АСМ-изображений исходной полированной поверхности до поляризации электрода показало, что независимо от их структуры колебание рельефа, т. е. разность между максимальным и минимальным значением глубины, в случае

пересечения секущей неметаллического включения составляет  $\approx 90$  нм, тогда как для чистой поверхности эта величина не превышает 20 нм. Таким образом, указанное значение  $\Delta h$  можно считать «фоновым» для данной группы сталей.

Изучение АСМ-изображений армко-железа с различной микроструктурой показало, что анодная поляризация электрода в сернокислом (рН 2.2) растворе приводит к последовательному растворению межзеренных границ феррит/феррит и тела зерна феррита в состояниях после рекристаллизационного отжига и закалки. Профиль участков поверхности на начальных этапах анодной поляризации (рис. 1) характеризуется наличием точек с  $\Delta h$  до 300 нм, соответствующих растворению границ феррит/феррит, и дефектных участков внутри зерна закаленного армко-железа. Проведение дополнительных отпусков в интервале температур 200—600 °С приводит к формированию зерен с повышенной дефектностью, общая площадь которых увеличивается с ростом температуры отпуска. Сравнение топографии поверхности армко-железа (рис. 2) в состояниях после отпуска в интервале температур 200—600 °С показало, что процесс растворения тела зерна феррита начинается на поверхности зерен с повышенной дефектностью, глубина растворения которых значительно превышает данную величину для остальных участков поверхности электрода.

Таким образом, характер топографии поверхности армко-железа с различной микроструктурой определяется не только наличием границ феррит/феррит, но и дополнительными дефектами в теле зерна феррита.

Анализ АСМ-изображений и профилей поверхности стали 45 после гальваностатического анодного растворения (рис. 3) показал, что в результате

селективного растворения элементов микроструктуры происходит формирование рельефа поверхности. При этом даже незначительное разрушение межфазных границ феррит/цементит и слабое выявление перлита приводят к колебаниям рельефа, достигающим 200 нм, что превышает «фоновое» значение  $\Delta h$  исходной полированной поверхности. Дальнейшее развитие процесса анодного растворения при увеличении тока поляризации в сернокислом растворе приводит к росту  $\Delta h$ .

Детальное рассмотрение профилей поверхности стали 45 после анодной поляризации в растворе с рН 1.8 показало, что зерна перлита характеризуются меньшим, а зерна феррита — большим перепадом  $\Delta h$ . При этом на зависимости глубины растворения зерен феррита от величины плотности тока поляризации ( $i$ ) наблюдаются две области, разделенные значением  $i=1.09$  мА/см<sup>2</sup> (рис. 4). В соответствии с результатами микроскопического исследования, представленными в работе [5], после поляризации током  $i=1.09$  мА/см<sup>2</sup> на поверхности стали 45 начинается растворение структурно-свободного феррита, состоящее из последовательного растворения межзеренных границ феррит/феррит, а затем тела зерна феррита. Таким образом, развитие анодного процесса при  $i \geq 1.09$  мА/см<sup>2</sup> связано с растворением структурно-свободного феррита, что коррелирует с данными [5].

Также установлено преобладание скорости растворения межзеренных границ феррит/феррит над межфазными границами феррит/цементит, что связано с углом разориентировки. Его увеличение до  $\sim 30^\circ$  приводит к росту энергии границы и, как следствие, к росту скорости ее растворения.

Исследование углеродистых сталей 60 и У8 с различной формой цементита в сернокислых

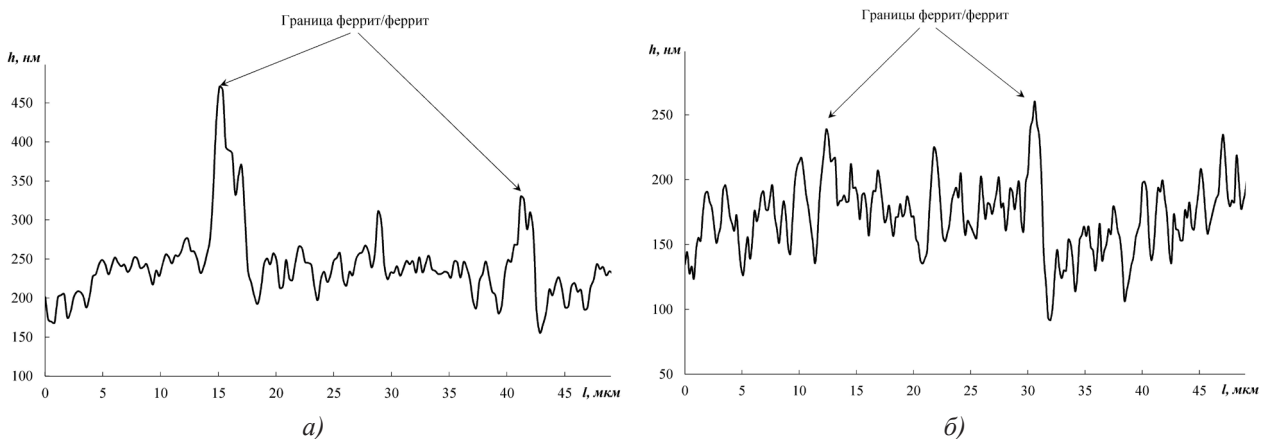
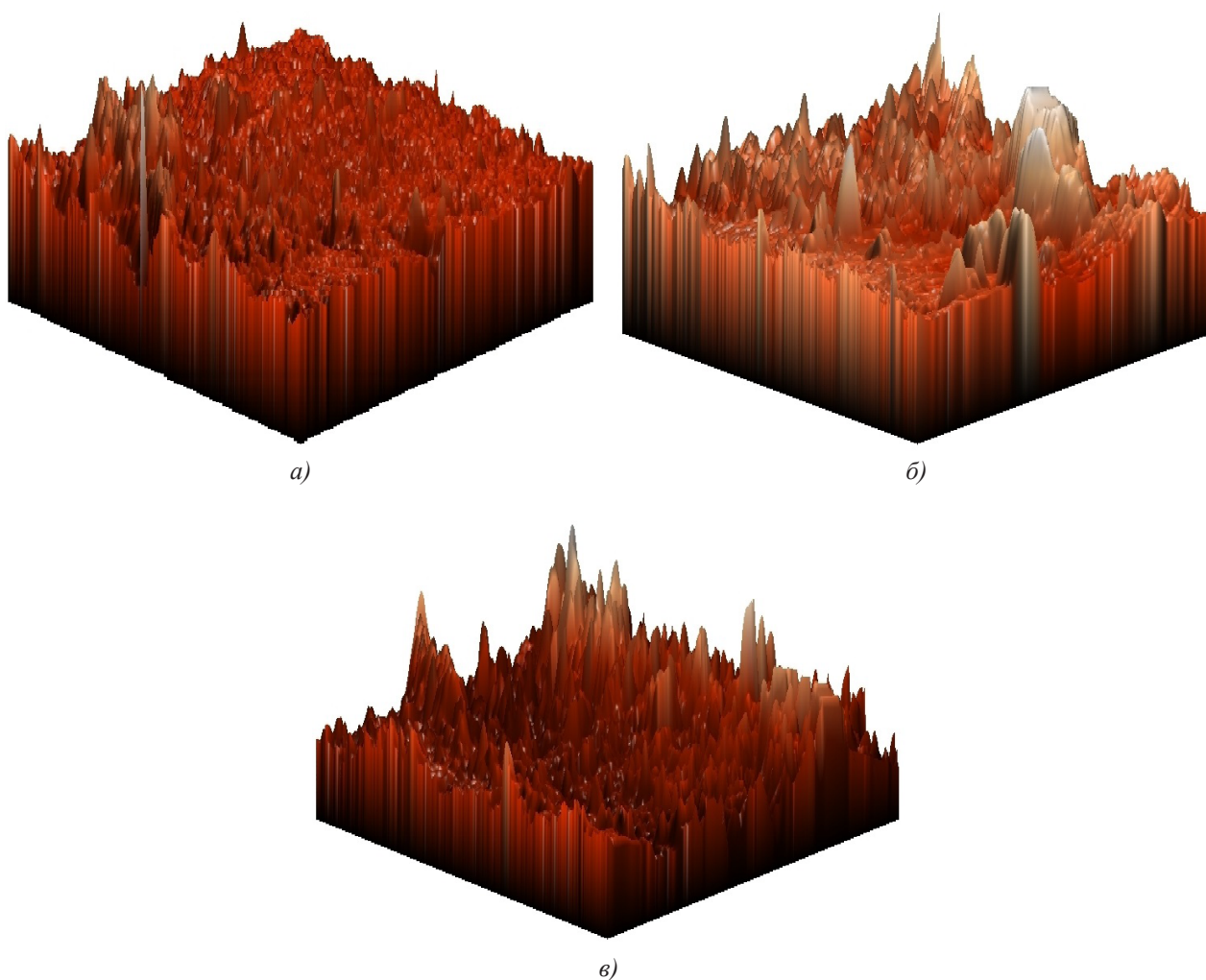


Рис. 1. Профили поверхности армко-железа после рекристаллизационного отжига (а) и закалки (б), поляризация до  $i = 1.06$  мА/см<sup>2</sup> в сернокислом (рН 2.2) растворе



**Рис. 2.** Топография поверхности армко-железа после отпуска при 200 (а), 400 (б) и 600 °С (в), поляризация до  $i = 1.06 \text{ mA/cm}^2$  в сернокислом (рН 2.2) растворе

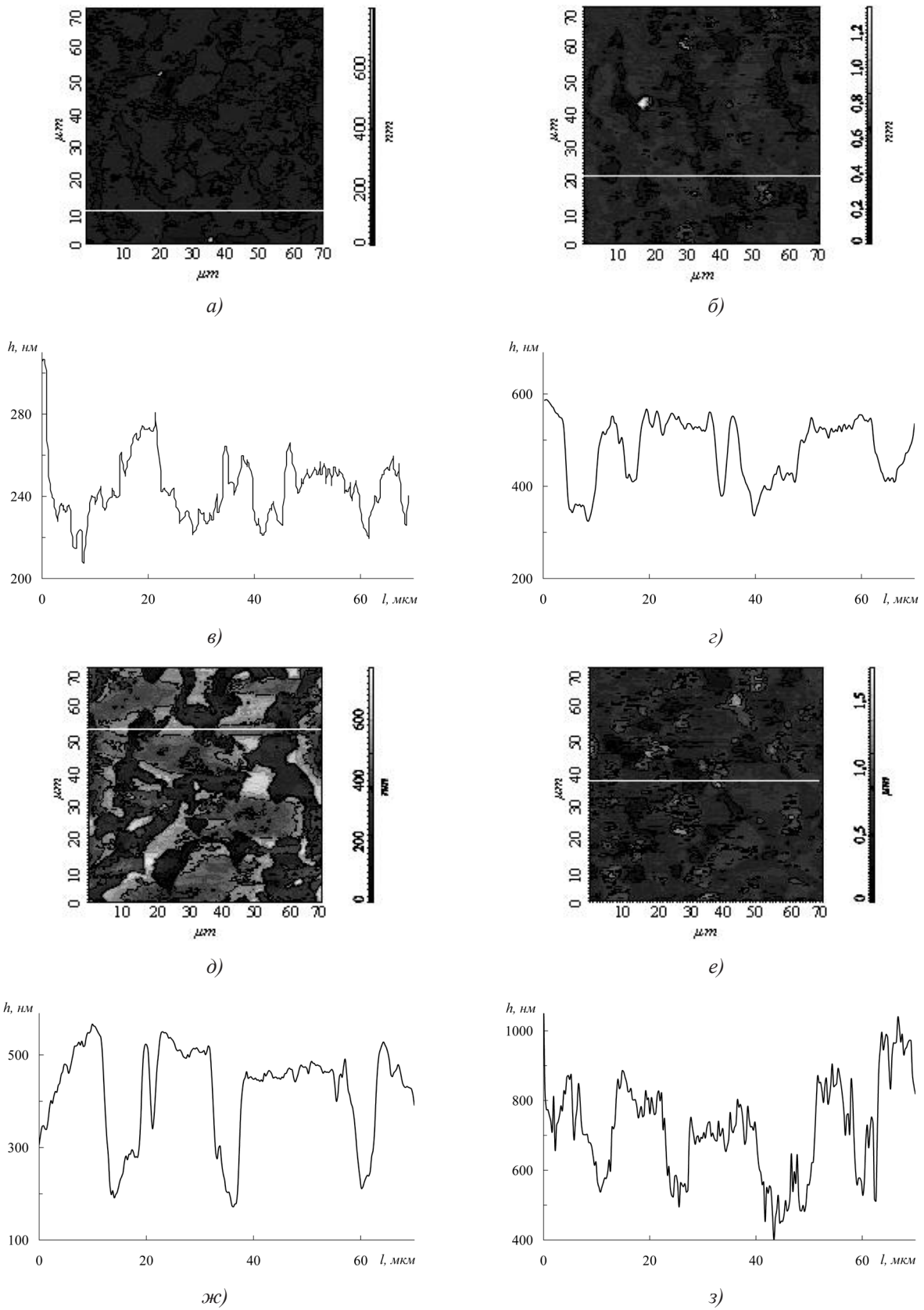
(рН 3.1 и 4.2) растворах показало, что процесс разрушения пластинчатого цементита стали У8, имеющего фрагментарное строение, происходит на границах блоков и на дефектных плоскостях в местах выхода дислокаций на поверхность. При этом растворение происходит как со стороны ферритной пластины, так и в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности цементита.

Результаты АСМ-исследования цементитных пластин (рис. 5) позволили проанализировать изменение топографии их поверхности. Установлено, что глубина колебания рельефа пластины цементита ( $\Delta h$ ) в ходе его растворения увеличивается в десять раз по сравнению с пластиной, не подверженной растворению. Таким образом, нарушение периодичности рельефа стали У8 в ходе потенциостатической поляризации обусловлено разрушением цементитных пластин по дефектным плоскостям. При этом в первую очередь раство-

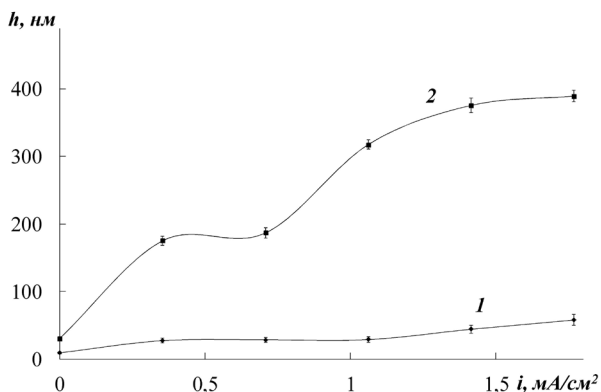
рению подвергаются пластины с определенным кристаллографическим расположением.

Визуализация топографии поверхности стали 60 с различной формой цементита также выявила формирование рельефа с выступающими пластинами или глобулами цементита в результате селективного растворения ферритной матрицы. Последующее увеличение продолжительности поляризации приводит к нарушению периодичности рельефа и появлению участков разрушения пластин цементита.

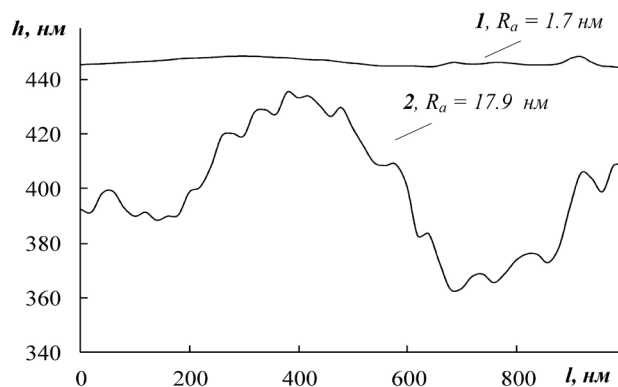
Таким образом, установлено, что растворение пластинчатого цементита происходит по границам блоков, а в случае глобулярного цементита в связи с большей скоростью анодного растворения ферритной матрицы происходит его выкрашивание с поверхности образца. Это приводит к статистически незначимому отличию глубины растворения ферритной матрицы зернистого перлита или, другими словами, шероховатости поверхности при



**Рис. 3.** 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 сернокислом (рН 1.8) растворе и профили вдоль указанных сечущих (в, г, ж, з) [3]



**Рис. 4.** Зависимости глубины растворения ферритной матрицы перлита (1) и структурно-свободного феррита (2) от плотности тока поляризации в сернокислом (рН 1.8) растворе



**Рис. 5.** Профили пластин цементита стали У8 после потенциостатической поляризации при 0.0 В в сернокислом (рН 4.2) растворе в течение 15 (1) и 60 мин (2) с указанием величины шероховатости

увеличении времени поляризации образца с глобулярным цементитом.

### ВЫВОДЫ

1. Формирование активных участков анодного растворения на поверхности армко-железа определяется межзеренными границами феррит/феррит и наличием дополнительных дефектов в теле зерна феррита.

2. Увеличение угла разориентировки межзеренных границ феррит/феррит до  $\sim 30^\circ$  приводит к росту энергии границы и, как следствие, к увеличению скорости их анодного растворения по сравнению с межфазными границами феррит/цементит.

3. Растворение цементита определяется его геометрической формой и на пластинчатом цементите осуществляется по границам блоков, а на

глобулярном цементите происходит путем преимущественного выкрашивания в связи с большей скоростью анодного растворения ферритной матрицы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлева И. Л., Карькина Л. Е., Хлебникова Ю. Л. и др. // Материаловедение. 2003. № 7. С. 41.
2. Перевалова О. Б. // Физика металлов и металлургия. 2005. Т. 99. № 1. С. 46.
3. Тарасова Н. В., Салтыков С. Н., Ховив А. М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 472.
4. Тарасова Н. В., Салтыков С. Н., Рогожкина Е. О. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 89.
5. Тарасова Н. В., Салтыков С. Н. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 4. С. 6.

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

*Давыдова Юлия Михайловна* — аспирант кафедры химии, Липецкий государственный технический университет; тел.: (4742) 328155, e-mail: freedom7789@mail.ru

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

*Ховив Александр Михайлович* — д. х. н., д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

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

*Davydova Julija M.* — postgraduate student, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328155, e-mail: freedom7789@mail.ru

*Saltykov Sergey N.* — Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Head of Chemistry Chair, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328155, e-mail: saltsn@mail.ru

*Khoviv Alexander M.* — Dr. Sci. (Chem., Phys.- Math.), Professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208445, e-mail: khoviv@vsu.ru