

УДК 620.18:539

ИССЛЕДОВАНИЕ СУБМИКРОННОЙ СТРУКТУРЫ СТАЛЕЙ В ОТОЖЖЕННОМ СОСТОЯНИИ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Л. П. Арефьева, В. В. Дука, Т. Б. Суслина

Донской государственной технической университет (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

В связи с ростом производства изделий из стали для разных отраслей промышленности и использованием сталей в различных условиях эксплуатации, в том числе при высоких механических воздействиях и/или в агрессивных средах при повышенных температурах, задача разработки высокотехнологичных методик диагностики состояния поверхности выходит на передний план. Целью настоящей работы являлось исследование субмикроструктуры и энергетического спектра электронов сталей в отожженном состоянии методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. В качестве объектов исследования выбраны конструкционная среднеуглеродистая сталь 40 и инструментальная легированная сталь ХВГ. Сканирующей туннельной микроскопией в контактном режиме получено изображение поверхностей образцов и проведен анализ особенностей (выпуклостей и впадин). Методом туннельной спектроскопии получены вольт-амперные характеристики контакта зонд-поверхность и установлено взаимное расположение уровней Ферми образцов и вольфрамового зонда.

Ключевые слова: сталь, сканирующая туннельная микроскопия, вольт-амперная характеристика, субмикроструктура, работа выхода электрона, уровень Ферми, спектроскопия.

STUDY SUBMICRON STRUCTURE OF THE STEEL IN THE ANNEALED CONDITION USING SCANNING PROBE MICROSCOPY

L. P. Arefeva, V. V. Duka, T. B. Suslina

Dos State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federesion)

The task of developing high-tech methods for diagnosing the state of the surface comes to the fore due to the growth of steel products production for various industries and the use of steels under various operating conditions, including under high mechanical stress and/or in corrosive environments at elevated temperatures. The aim of this work is to study the submicroscopic structure and energy spectrum of electrons of steels in the annealed state by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. Structural medium-carbon steel 40 and alloy tool steel KhVG were selected as objects of research. Scanning tunneling microscopy in the contact mode obtained an image of the sample surfaces and analyzed the features (bulges and depressions). The volt-ampere characteristics of the probe-surface contact have been obtained by tunneling spectroscopy, and the mutual arrangement of the Fermi levels of the samples and the tungsten probe has been established.

Keywords: steel, scanning tunnel microscopy, volt-ampere characteristics, submicroscopic structure, electron work function, Fermi level, spectroscopy.

Введение. Основным направлением развития наук о материалах является создание новых, в том числе композиционных и наноструктурированных, а также улучшение технологических и эксплуатационных свойств уже имеющихся материалов. Как известно, наибольший сегмент рынка материалов занимают железоуглеродистые сплавы и динамики их производства и потребления в мире не снижаются, даже несмотря на пандемию коронавируса COVID-19 [1, 2]. В долгосрочной перспективе ожидается увеличение темпов производства стали и изделий из нее, а также рост цен

на горячекатаный прокат [2]. Следовательно, актуальность разработки, апробации и внедрения методик исследования и диагностики состояния сталей разных классов только возрастает.

Традиционными методами исследования сталей являются оптическая микроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия. Указанные методы используются комплексно, ввиду того что, например, оптическая микроскопия имеет физический предел увеличения и позволяет изучать только микроструктуру металлов [3]. При высоком качестве и точности получаемых данных, в том числе о субмикроструктуре, сканирующая и просвечивающая микроскопии не позволяют получать трехмерные характеристики поверхности материала.

Исследования последнего десятилетия показали, что сканирующая зондовая микроскопия может использоваться для изучения свойств и состояния поверхности сталей разных классов [4–8] как в состоянии поставки, так и после длительной эксплуатации. Однако до сих пор в большинстве исследовательских работ применялись только методики получения рельефа поверхности и фазового сдвига, дающего информацию о распределении упругих свойств.

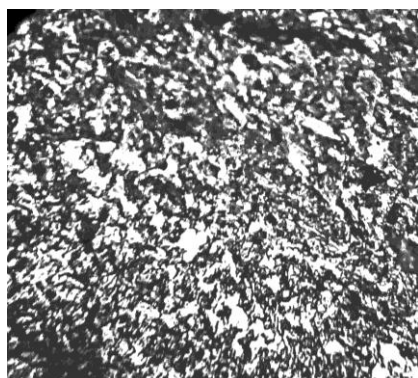
Для выявления роли геометрии структур в процессах, происходящих при эксплуатации деталей (износ, коррозия, образование трещин и разрушение), необходимо исследование параметров структуры поверхностей сталей, в том числе в состоянии поставки. Сканирующая зондовая микроскопия представляет собой комплекс взаимодополняющих методов исследования и диагностики материалов, позволяющих получить данные о строении, свойствах и состоянии поверхности [9].

Цель данной работы состояла в исследовании особенностей субмикроструктуры и характеристик энергетического спектра электронов сталей в отожженном состоянии с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

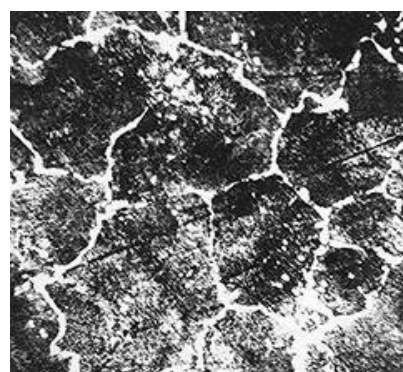
Для достижения цели ставились и решались следующие задачи:

- исследовать морфологию образцов стали 40 и ХВГ в отожженном состоянии с помощью СТМ;
- установить характеристики поверхности (параметры шероховатости, волнистости и текстуры) обоих образцов и провести сравнительный анализ;
- получить значения фрактальной размерности поверхности;
- методом сканирующей туннельной спектроскопии получить и проанализировать вольт-амперные характеристики (ВАХ) поверхности образцов.

Объектами исследования были выбраны среднеуглеродистая конструкционная сталь 40 с феррито-перлитной структурой (рис. 1 а) и легированная инструментальная сталь марки ХВГ со структурой перлита и избыточной карбидной фазой (рис. 1 б). Обе стали имеют большое промышленное значение. Дозвектоидная сталь 40 применяется для изготовления осей, коленчатых валов, штоков, валов-шестерней, деталей турбин и т.д. Легированная сталь ХВГ применяется для изготовления измерительного и режущего инструмента, для которого недопустимо повышенное коробление при закалке [10].



а)



б)

Рис. 1. Микроструктура стали 40 (а) и стали ХВГ (б)

Методы и методики исследования. В основе работы сканирующего туннельного микроскопа, который является весьма эффективным и распространенным инструментом физики твердого тела, лежит квантовый эффект туннелирования электронов через потенциальный барьер. В СТМ таким барьером является вакуумный зазор между иглой и образцом. Так как игла и образец выполнены из разнородных металлов, то при сближении на величину зазора за счет туннелирования происходит незначительное перераспределение электронов до момента выравнивания уровней Ферми и возникновения контактной разности потенциалов. После этого ток перестает течь в связи с выполнением принципа Паули. Если приложить дополнительную внешнюю разность потенциалов U , система выйдет из равновесия, и энергия электронов на положительном электроде понизится на $-eU$, где $e > 0$. Появится возможность перехода с отрицательного электрода на положительный.

В режиме постоянного тока на СТМ «УМКА» получена топология поверхности образцов стали 40 и ХВГ. Образцы имели размеры $10 \times 10 \times 4$ мм, предварительно были отшлифованы и отполированы.

Сканирующий туннельный микроскоп позволяет получать ВАХ туннельного контакта зонд-поверхность в любой точке поверхности и исследовать локальные электрические свойства образца. Для характерных напряжений на туннельном контакте порядка $0,1 \div 1$ В и туннельных токов на уровне $0,1 \div 1$ нА сопротивление туннельного контакта R_1 по порядку величин составляет $10^8 \div 10^{10}$ Ом. Как правило, сопротивление исследуемых в СТМ образцов R_s существенно меньше R_1 и характер ВАХ определяется, в основном, свойствами небольшой области образца вблизи туннельного контакта. На рис. 2 приведены схемы ВАХ туннельного тока для контакта металл-металл и металл-полупроводник [10].

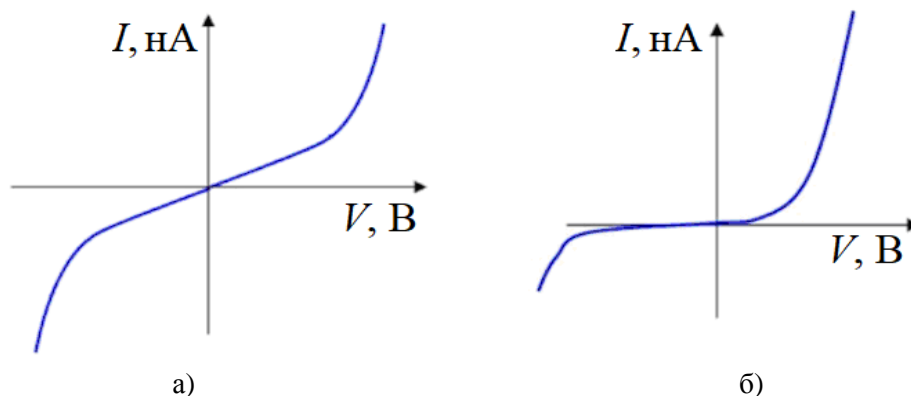


Рис. 2. Вид вольт-амперных характеристик туннельного контакта металл-металл и металл-полупроводник [11]

Результаты и их обсуждение. По результатам сканирования поверхности была смоделирована форма использованного зонда (рис. 3). Как видно, технические требования к зонду выполняются полностью. Следовательно, результаты сканирования достоверны и не имеют артефактов, связанных с формой и геометрическими размерами иглы.

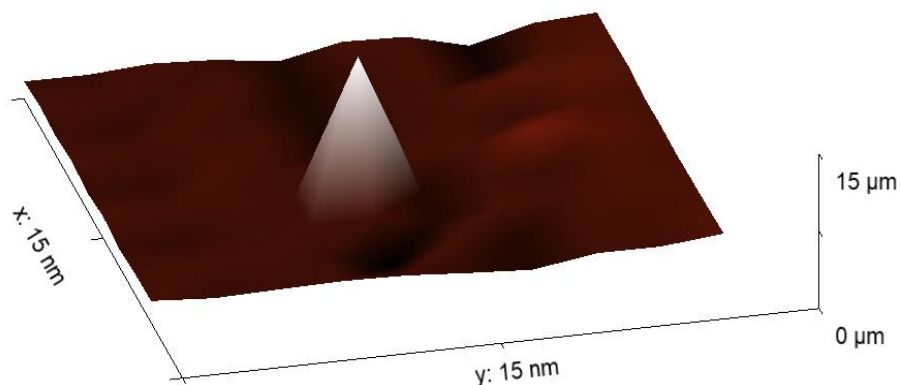


Рис. 3. Форма вольфрамового зонда, восстановленная по результатам сканирования поверхности

Трехмерные СТМ-изображения показывают, что поверхности обоих образцов однородны и не имеют значительных особенностей, а также искажений, вызванных погрешностями сканирования.

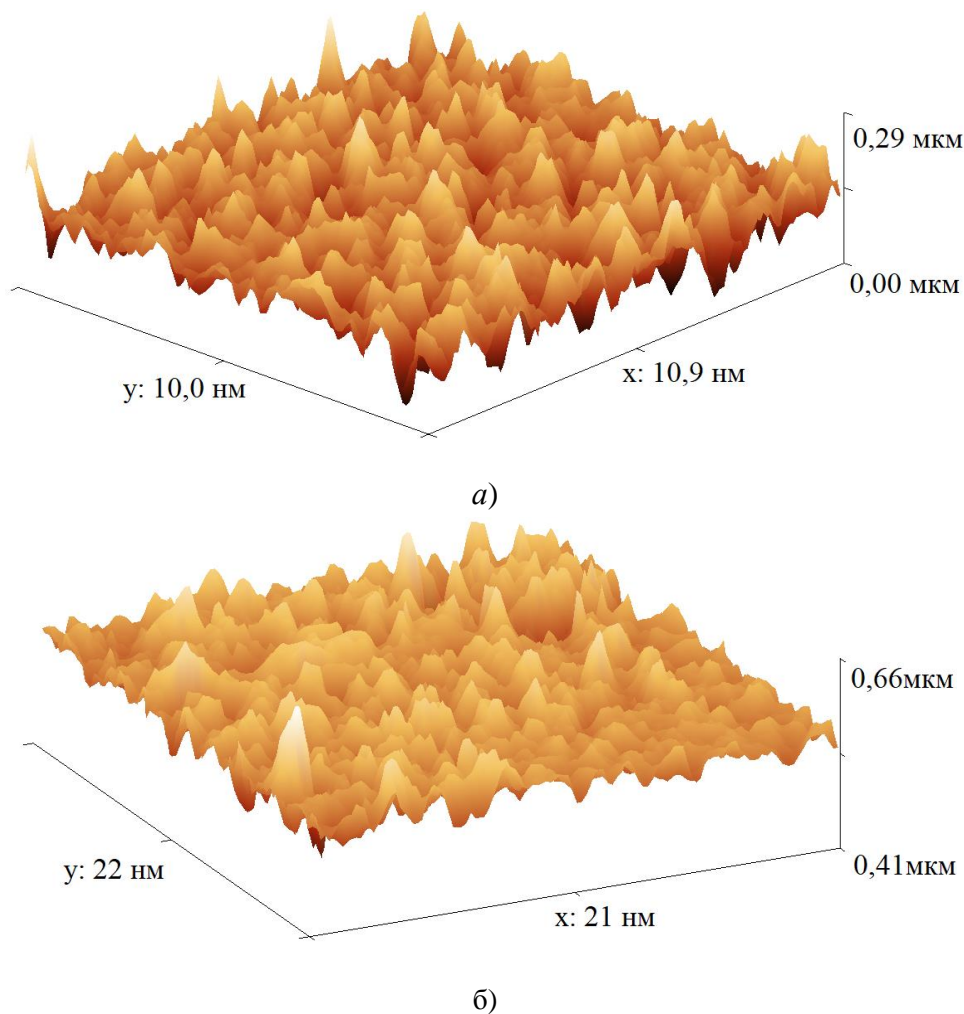


Рис. 4. Трехмерные СТМ-изображения рельефа поверхности образцов:
а — сталь ХВГ, б — сталь 40

Для анализа геометрических и статистических характеристик получили профили поверхностей по направлениям диагоналей и перпендикуляров, проведенных через центр изображения. Хотя структура обеих поверхностей явно анизотропна, структурные составляющие не имеют четко выраженной ориентации, что согласуется с известными данными микроструктурного анализа данных сталей. Средняя шероховатость составляет 25,6 нм и 16,9 нм, среднеквадратичная шероховатость — 39,0 нм и 24,6 нм для стали ХВГ и стали 40 соответственно.

Определены статистические величины и фрактальная размерность обоих образцов. Фрактальную размерность поверхности определяли методом счета кубов ($2 < D_f < 3$) с помощью свободно-распространяемого программного пакета Gwiddyon. Рельеф обоих образцов не слишком развит ($2 < D_f < 2,5$), что и следовало ожидать после применения последовательной обработки поверхности шлифованием и полированием без травления. Сталь ХВГ имеет большую шероховатость и волнистость, чем сталь 40. Фрактальные размерности образцов отличаются в пределах сотых долей, т.е. доверительного интервала, в связи с чем их можно считать практически равными.

Сравним идеальный вид ВАХ с полученным экспериментально (рис. 5). Из рисунков видно, что ВАХ слабо нелинейна и симметрична. При напряжениях порядка $-0,7 \dots -0,6$ В (а) и $-0,8 \dots -0,5$ В (б) туннельный ток выходит на насыщение. Данный вид ВАХ туннельного контакта имеет незначительное отклонение от классической ВАХ контакта металл-металл, вызванное, вероятно, наличием на поверхности вольфрамового зонда и стали монослоев оксидов либо присутствием в структуре карбидной составляющей.

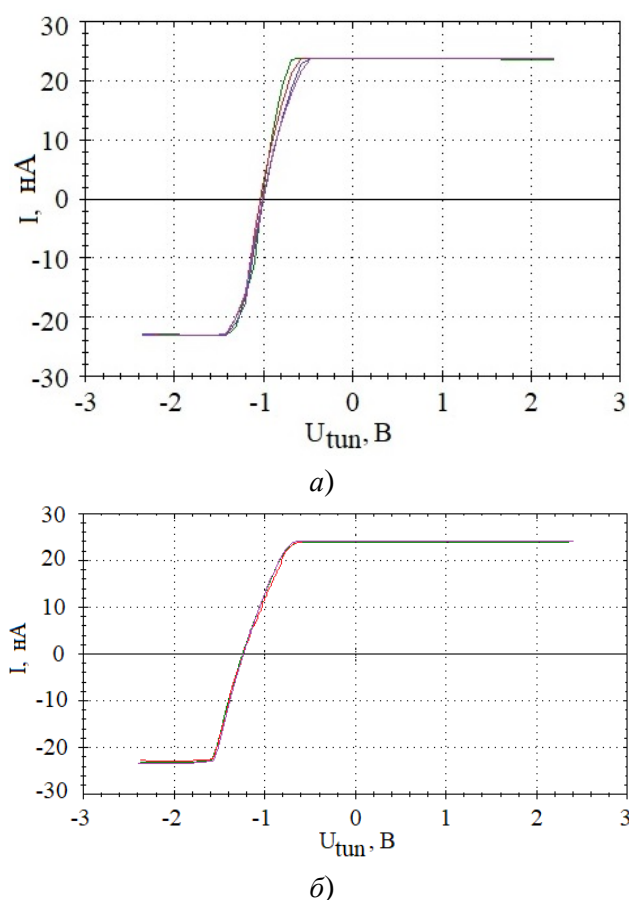


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики стали ХВГ (а) и стали 40 (б)

Напряжение смещения для контакта вольфрам-сталь 40 равно $-1,25$ В. Напряжение смещения для контакта вольфрам-сталь марки ХВГ равно -1 В. То есть в обоих случаях наблюдается обратное смещение и туннельный ток направлен с поверхности образца на зонд. Следовательно, уровень Ферми образцов в месте контакта выше уровня Ферми материала зонда, а локальная работа выхода электрона (РВЭ) образцов меньше локальной РВЭ зонда. Работа выхода стали ХВГ больше стали 40 (уровень Ферми ниже), что объясняется большим количеством углерода и наличием в структуре не только цементита в составе перлита, но и сетки металлоподобных карбидов, а также присутствием легирующих элементов.

Заключение. Методом сканирующей туннельной микроскопии в контактном режиме получены изображения поверхностей образцов стали 40 и ХВГ в отожженном состоянии, подвергнутых операции полирования. Трехмерные СТМ-изображения поверхности обеих сталей и профили рельефа показывают наличие в субструктуре анизотропии. Текстура на уровне субмикроструктуры в образцах отсутствует, что согласуется с данными оптической микроскопии. Топология поверхности стали 40 более однородна, чем стали ХВГ, что связано с меньшим количеством карбидной фазы.

Полученные геометрические и статистические данные рельефа поверхности показывают, что сталь ХВГ имеет большую шероховатость и волнистость, чем сталь 40. Фрактальные размерности образов в пределах исследованного участка практически одинаковы, что может быть результатом полирования поверхности.

Полученные методом туннельной спектроскопии ВАХ обоих образцов соответствуют контакту металл-металл. Анализ ВАХ зоны контакта позволил судить об особенностях энергетического спектра электронов (уровня Ферми) и установить величины локальной работы выхода образцов относительно рекомендованных справочных данных о РВЭ поликристаллического вольфрама.

Библиографический список

1. Харлапов, А. С. Анализ мирового рынка металлов в XXI веке: тенденции и угрозы развития / А. С. Харлапов // Вестник Российской академии естественных наук. — 2014. — 18 (4). — С. 22–27.
2. Обзор рынка черной металлургии – 2020 / Исследовательский центр компании «Делойт» в СНГ: [сайт]. — URL: <https://www2.deloitte.com/ru/ru/pages/research-center/articles/overview-of-steel-and-iron-market-2020.html> (дата обращения: 20.11.2021).
3. Мульчин, В. В. Характеристики трещностойкости трубной стали 20 со структурой естественного ферритно-мартенситного композита / В. В. Мульчин, Д. С. Ломоносов // Вестник Донского государственного технического университета. — 2007. — 7(4). — С. 224–228.
4. Мешков, В. В. Изменение структуры и свойств тормозного диска вагона при экстренном торможении / В. В. Мешков, Л. Е. Афанасьева, Д. А. Зоренко // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки». — 2019. — №3 (3). — С. 14–20.
5. Duka, V. V. The use of the atomic force microscopy to investigate the structure of steel 14G2 / V. V. Duka, V. N. Pustovoit, D. A. Ostapenko, L. P. Aref'eva, Yu. M. Dombrovskij // IOP Conf. Series Materials Science and Engineering — 2019. — V. 680. — Art. № 012023. — 7 p.
6. Арефьева, Л. П. Топология и фрактальная размерность поверхности сталей в отожженном состоянии / Л. П. Арефьева, Ю. В. Долгачев // Нанотехнологии: разработка, применение. — 2020. — Т. 12, № 1. — С. 5–12.

7. Применение сканирующей зондовой микроскопии при коррозионных исследованиях стали 12X18H10T в различных средах / О. В. Карбань, В. И. Ладьянов, В. Г. Маклецов, [и др.] // Вестник Удмуртского университета. — 2014. — Вып. 2. — С. 5–12.

8. Сыромятникова, А. С. Применение атомно-силовой микроскопии для исследования микроструктуры трубных сталей / А. С. Сыромятникова, В. И. Попов, Е. М. Гуляева // I Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы в машиностроении». — 2019. — С. 426–430.

9. Афанасьев, А. А. Нанометрология в технических исследованиях — основа дальнейшего развития науки / А. А. Афанасьев, К. С. Ивлева, Д. С. Прохоренков // Вестник ИрГТУ. — 2015. — №3 (98). — С. 34–40.

10. Марочник сталей и сплавов / под. ред. А. С. Зубченко. — Москва: Машиностроение, 2003. — 784 с.

11. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. — Москва: Техносфера, 2005. — 144 с.

Об авторах:

Арефьева Людмила Павловна, доцент кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат физико-математических наук, доцент, Ludmilochka529@mail.ru

Дука Валентина Владимировна, старший преподаватель кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), valentina.duka.92@mail.ru

Суслина Тамара Борисовна, магистрант кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), x_rainbowblood_x@mail.ru

About the Authors:

Arefeva, Lyudmila P., Associate professor, Department of Physical and Applied Materials Science, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), Cand.Sci., Associate professor, Ludmilochka529@mail.ru

Duka, Valentina V., Senior lecturer, Department of Physical and Applied Materials Science, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), valentina.duka.92@mail.ru

Suslina, Tamara B., Master's degree student, Department of Physical and Applied Materials Science, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), x_rainbowblood_x@mail.ru