

На правах рукописи

УДК 669-131:54.02:543(08+5)

ГРНТИ 53.49.19



**ПЕТРОВ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ**

**Создание комплекса количественных методов электронной  
микроскопии для анализа структурно-фазовых превращений в сталях и  
сплавах**

Специальность: 05.16.01 -  
«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Санкт-Петербург  
2020 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени академика И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

**Официальные оппоненты:**

**Иевлев Валентин Михайлович** доктор физико-математических наук, профессор, академик РАН, ФГБОУВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, заведующий кафедрой междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах

**Пушин Владимир Григорьевич** доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории цветных сплавов

**Беляков Андрей Николаевич** доктор физико-математических наук, доцент, Белгородский национальный исследовательский университет, ведущий научный сотрудник лаборатории механических свойств наноструктурных и жаропрочных материалов

**Ведущая организация** ФГБУН институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук

Защита состоится **«17» марта 2021 г. в 11<sup>00</sup>** на заседании диссертационного совета Д411.006.01, созданном на базе Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени академика И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 191015, г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт – ЦНИИ КМ «Прометей» и на сайте: <http://dissovet.cris-m-prometey.ru/ThesisDetails.aspx?id=37>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д411.006.01  
доктор технических наук, профессор



Е.И. Хлусова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Совершенствование технологий производства, повышение эксплуатационных свойств и ресурса конструкционных материалов на современном уровне развития материаловедения возможно на основе глубокого понимания процессов формирования структуры и фазовых превращений, происходящих при технологических переделах и эксплуатации. Для уточнения и верификации существующих представлений необходима достоверная количественная информация о структурных параметрах материалов, получаемая с высоким пространственным разрешением на представительных участках исследуемых объектов. Актуальность такого подхода во многом обусловлена сложным химическим и фазовым составом большинства сталей и сплавов, а также многоуровневым характером их структуры. Например, матричная  $\alpha$ -фаза высокопрочных мартенситных сталей образована элементами структуры разного масштаба (рейки, блоки, пакеты, зерна) и также включает в себя другие фазы: карбиды нанометрового диапазона размеров и унаследованные от высокотемпературного состояния частицы остаточного аустенита. Кроме того, существенное влияние на свойства сталей и сплавов оказывают неравномерно распределенные в структуре неметаллические включения, а также макро- и микронегомогенность формирующаяся при выплавке и последующем деформировании.

Одним из наиболее эффективных инструментов, позволяющих получать необходимую количественную информацию на различных масштабных уровнях, является электронная микроскопия. Современная электронная микроскопия (растровая и просвечивающая) объединяет обширный набор аналитических методов и сочетает уникальные возможности визуализации объекта исследования с проведением идентификации структурных составляющих по морфологии, элементному и фазовому составу, позволяет определить ориентировку кристаллитов, а также выявить дефекты кристаллического строения. Несмотря на значительные успехи и многолетний положительный опыт использования методов электронной микроскопии в металлургических исследованиях, они не лишены ряда недостатков. Один из них обусловлен высоким пространственным разрешением электронной микроскопии, что, будучи несомненным достоинством метода, в то же время не позволяет решить проблемы распространения результатов, полученных с высочайшим разрешением, но на весьма маленьких участках исследуемого образца, на структуру макрообъекта в целом. Например, для высокопрочных низкоуглеродистых конструкционных сталей остается нерешенной проблема

количественного анализа речной бейнитно-мартенситной структуры, поскольку основные структурные составляющие имеют практически идентичную кристаллическую решетку, и могут быть дифференцированы только по морфологическим признакам и значениям плотности дислокаций на ограниченных по размеру участках с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Подобная проблема возникает и при анализе структур, формирующихся в результате отпуска, сопровождающегося выделением карбидов нанометрового диапазона размеров и снижением плотности дислокаций при сохранении морфологии мартенситной микроструктуры закаленного состояния. Значительная трудоемкость приготовления объектов для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и низкая представительность получаемого результата ограничивают применение этой методики для исследования микроструктуры отпущенных сталей.

Для высокопрочных конструкционных сталей весьма важной является информация о структурном состоянии аустенита перед началом  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, которое во многом определяет параметры микроструктуры и эксплуатационные свойства, получаемые в конечном продукте металлургического производства. Методы непосредственного исследования микроструктуры высокотемпературного аустенита *in situ* отсутствуют, а используемые металлографические методы, основанные на специальных приемах выявления микроструктуры первичных аустенитных зерен, не всегда обеспечивают объективный результат.

Для оптимизации процессов горячей пластической деформации высоколегированных сталей и сплавов важно определение температурно-скоростных условий начала рекристаллизации. Релаксация напряжений на диаграммах деформации выявляется только при значительной объемной доле рекристаллизованной составляющей, а исследования морфологии методами оптической микроскопии не всегда обеспечивают ее достоверное определение, особенно на начальной стадии развития.

Высокая жаропрочность железохромникелевых сплавов оборудования пиролизных установок нефтехимического синтеза обеспечивается наличием в структуре каркаса из дисперсных карбидных и интерметаллидных частиц, повышающего сопротивление деформации при температурах эксплуатации. Дegradация свойств этих материалов при длительной высокотемпературной эксплуатации во многом определяется структурно-фазовыми превращениями в карбидных и интерметаллидных частицах дисперсных фаз. В связи с этим для увеличения ресурса установок нефтехимического синтеза необходимы детальные исследования механизмов и кинетики изменений фазового состава. Объемный метод рентгенофазового анализа при анализе этих сплавов работает на пределе

чувствительности и не обладает необходимой точностью. Традиционный электронномикроскопический подход позволяет определить элементный состав, размеры и морфологию только отдельных дисперсных частиц, не обеспечивая статистически достоверного количественного результата определения объемной доли фаз. Поскольку характерные размеры частиц дисперсных фаз лежат в интервале от 0.5 до 10 мкм, анализ их структуры на тонких фольгах с использованием просвечивающей электронной микроскопии невозможен, а исследование сечений на приготовленных шлифах в растровом электронном микроскопе не всегда обеспечивает необходимое разрешение.

Для решения указанных проблем актуально создание комплекса количественных методов, которые объединяют высокое пространственное разрешение с возможностью анализа участков значительного размера и обеспечивают выявление границ первичных аустенитных зерен, дифференциацию и анализ структурных составляющих сталей, фазовый анализ и приготовление тонких сечений частиц микронного диапазона размеров для последующих исследований структуры с высоким разрешением в просвечивающем электронном микроскопе. Комплекс взаимодополняющих методов, основанных на использовании современных достижений техники электронной микроскопии — анализаторов дифракции обратнорассеянных электронов, двулучевых электронно-ионных микроскопов и компьютеризированных систем управления оборудованием позволяет обеспечить необходимое высокое разрешение исследований одновременно с построением панорамных изображений и количественной обработкой значительных массивов накопленной структурной информации. При этом ограничения, неизбежно присущие каждому отдельному методу, могут быть преодолены за счет дополнений и уточнений полученной информации при совместном применении нескольких методик.

**Целью диссертационной работы** является разработка, обоснование и апробация количественных электронномикроскопических методов анализа микроструктуры, фазового и элементного состава для обеспечения материаловедческих исследований по созданию новых и совершенствованию существующих конструкционных материалов, а также использование разработанных методик для выявления основных закономерностей процессов, происходящих при деформировании, закалке, отпуске конструкционных сталей и в процессе старения жаропрочных, жаростойких сплавов в температурно-силовых полях.

Для достижения поставленной цели решены следующие основные **задачи**:

1. Разработан метод выявления границ, совмещенный с определением ориентировок первичных аустенитных зерен, по разориентировкам на границах

кристаллитов превращенной структуры мартенситных и бейнитных конструкционных сталей для аттестации микроструктуры, формируемой в результате горячей пластической деформации перед началом  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения.

2. Разработана количественная методика идентификации и определения объемной доли различных форм существования  $\alpha$ -железа (феррита, бейнита, мартенсита) в конструкционных сталях различных классов на основе данных дифракции обратнорассеянных электронов для аттестации микроструктуры сталей, получаемых при закалке.

3. Разработаны методы исследования структурных изменений, происходящих при отпуске мартенситных сталей для оптимизации температурно-временных режимов проведения отпуска.

4. Разработана методика количественного фазового анализа жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов для оценки структурно-фазовых превращений в процессе эксплуатации и имитационных испытаний на длительную прочность.

5. Разработана методика приготовления тонких, прозрачных для электронов сечений частиц микронного и субмикронного диапазона размеров для их идентификации и исследований внутренней структуры с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

6. Проведена верификация разработанных методик с использованием взаимодополняющих, взаимоуточняющих методов анализа.

7. С использованием разработанных и введенных в практическую деятельность методик количественного структурного анализа исследованы структурные и фазовые превращения при деформировании, закалке и отпуске конструкционных сталей, а также в процессе старения жаропрочных жаростойких сплавов в температурно-силовых полях.

**Объектами исследования**, на которых отрабатывались методики количественного структурного анализа, а также проводились исследования структурно-фазовых превращений, являются конструкционные стали феррито-бейнитного и бейнитно-мартенситного класса, жаропрочные, жаростойкие железохромникелевые сплавы для пиролизных установок нефтехимического синтеза, азотсодержащая сталь 04X20H6Г11M2АФБ и никелевый сплав марки ХН55МВЦ-ИД.

**На защиту выносятся:**

1. Метод выявления границ, совмещенный с определением ориентировок первичных аустенитных зерен, на основе анализа разориентировок на границах кристаллитов превращенной структуры в сталях бейнитного и мартенситного класса.

2. Метод идентификации и количественного анализа структурных составляющих (феррита, бейнита, мартенсита) в конструкционных сталях феррито-бейнитного и бейнитно-мартенситного классов на основе данных определения средних разориентировок в пределах зерна.

3. Метод исследования кинетики отпуска мартенситных сталей и определения объемной доли отпущенного мартенсита.

4. Метод количественного фазового анализа жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов.

5. Метод приготовления тонких, прозрачных для электронов сечений частиц микронного и субмикронного диапазона размеров для их идентификации и исследований внутренней структуры.

6. Механизмы и кинетика фазовых превращений в жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавах в процессе эксплуатации и испытаний на длительную прочность.

**Научная новизна** определяется следующими результатами проведенных исследований:

1. Впервые установлено, что применение критерия значений разориентировки границ кристаллитов ОЦК-структуры бейнитных и мартенситных сталей от  $21^\circ$  до  $47^\circ$ , не попадающих в интервал значений межвариантных разориентировок  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения железа, позволяет провести экспресс-выявление границ первичных аустенитных зерен с использованием стандартного программного обеспечения для обработки результатов дифракции обратнорассеянных электронов.

2. Разработаны методы количественного анализа структурных составляющих  $\alpha$ -железа в низколегированных сталях (феррита, бейнита, мартенсита), исследования кинетики отпуска мартенситных сталей и определения объемной доли отпущенного мартенсита на основе анализа значений средней разориентировки в пределах зерна.

3. Разработан метод количественного фазового анализа жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов на основе разделения фаз на электронномикроскопических изображениях по контрасту атомного номера с их предварительной идентификацией по элементному и фазовому составу и последующим определением объемной доли каждого выявленного компонента.

4. Впервые получены количественные профили распределения дисперсных фаз по толщине стенки реакционных труб пиролизных установок из жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов после эксплуатации. Впервые обнаружено, что при науглероживании металла до  $4 \div 5$  % масс. после шести лет эксплуатации у внутренней стенки образуются до  $50 \div 60$  % об. карбидов хрома

стехиометрического состава  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , при этом содержание хрома в аустенитной матрице снижается до  $5\div 7\%$  масс., что приводит к  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению основного металла трубы.

5. На основе предложенного метода получения тонких сечений частиц микронного диапазона размеров впервые получены результаты анализа внутренней структуры дисперсных выделений интерметаллидной G-фазы, карбидов хрома и ниобия в жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавах.

6. Установлено, что при проникновении атмосферного азота в жаропрочные жаростойкие железохромникелевые сплавы через поверхностный оксидный слой по диффузионному механизму при температуре выше  $900^\circ\text{C}$  интерметаллидная G-фаза, карбиды ниобия и хрома трансформируются в фазу системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N, имеющую гранцентрированную кубическую решетку с параметром  $a=1,124$  нм.

**Практическая значимость** результатов работы заключается в следующем:

Две разработанные при непосредственном участии автора методики выполнения измерений:

- «Методика рентгеноспектрального микроанализа элементного состава структурных составляющих материалов» МВИ № 06-206-09 (ФР.1.27.2009.06308);
- «Методика измерения объемной доли дисперсных выделений в жаропрочных сталях и сплавах методами растровой электронной микроскопии» МВИ № 01.00225/206-09-2011 (ФР.1.27.2011.10215),

аттестованы ФГУП ВНИИМС и внесены в Федеральный реестр методик выполнения измерений.

Четыре методики выполнения измерений, разработанные под руководством автора:

- «Методика определения размеров бывшего аустенитного зерна в низколегированных сталях мартенситно-бейнитного класса» МВИ № 08-4/41-2017/3.2.1;
- «Методика определения объемной доли различных структурных форм альфа-железа (феррита, бейнита, мартенсита) и анализа эволюции структуры в процессе отпуска в высокопрочных низколегированных конструкционных сталях» МВИ № 13-4/41-2018/3.2.1;
- «Методика изготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии методом прецизионного препарирования сфокусированным ионным пучком» МВИ № 07-4/41-2017/3.2.1;

- «Количественный анализ морфологии и объемной плотности неметаллических включений в сталях и сплавах» МВИ № 02-4/41-2017/3.2.1

аттестованы метрологической службой НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» и внедрены в практическую деятельность института.

С использованием созданных и внедренных в практику научных исследований методик разработаны высокопрочные хладостойкие свариваемые стали для арктического применения, среднеуглеродистые стали для деталей почвообрабатывающих механизмов, жаропрочный жаростойкий сплав 45X32H43СБ, обеспечивающий работоспособность центробежно-литых труб для пиролизных установок нефтехимического синтеза при температуре 1100 °С.

Полученные результаты **внедрены**:

- АО «ВМК «Красный Октябрь» для корректировки технологии прокатки и интервала термической обработки листов из азотсодержащей стали марки 04X20H6Г11М2АФБ;
- АО ««ЦКБМТ «Рубин» для оценки металлургического качества металла и контроля соблюдения технологических режимов отпуска конструктивных элементов глубоководной морской техники из высокопрочных сталей;
- ПАО «Уралкуз» для оптимизации температурно-скоростного режима горячей пластической деформации при разработке технологических процессов производства раскатных колец и поковок из сплава марки ХН55МВЦ-ИД;
- СПбГТИ(ТУ) для использования в учебном процессе и при проведении практических и лабораторных занятий разработанной «Методики изготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии методом прецизионного препарирования сфокусированным ионным пучком»;
- НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» при выполнении работ по государственным контрактам, грантам РФФИ, хозяйственным договорам и работам, финансируемым из фонда научно-технического развития института.

Акты внедрения представлены в Приложении диссертации.

**Личный вклад** автора в получении научных и практических результатов работ, изложенных в диссертации, заключается в следующем:

- выбор направления исследований, постановка научных задач и их решение;
- получение результатов экспериментальных исследований, их анализ и обработка;
- проведение методических разработок и оформление методик выполнения измерений;

- работы по верификации разработанных методов;
- представление результатов исследований в публикуемых научных статьях и докладах на научных конференциях.

**Степень достоверности полученных результатов:**

Достоверность экспериментальных результатов обеспечена использованием современного метрологически поверенного электронномикроскопического оборудования, аттестованных методик выполнения измерений, воспроизводимостью получаемых результатов и их верификацией с помощью комплекса взаимодополняющих, взаимоуточняющих методов, получением результатов, не противоречащих представлениям современного металловедения, при апробации разработанных методик.

**Апробация работы:**

Основные положения работы представлены и обсуждены на следующих научных конференциях: VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу, Новосибирск, 2011; 9-й Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии», Санкт-Петербург, 2011; II Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Конструкционные наноматериалы», Москва, 2011; V школе-семинаре сети центров коллективного пользования научным оборудованием, Томск, 2012; XXI Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», Магнитогорск, 2012; Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «Тестмат-2013», Москва, 2013; 17th International Conference on Textures of Materials, ICOTOM-2014, Dresden, 2014; II Всероссийской научно-технической конференции. ФГУП ВИАМ, Москва, 2015; Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии, Краснодар, 2015; Международном 6-м симпозиуме «Перспективные материалы и технологии», Витебск, 2015; Междисциплинарном молодежном научном форуме «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург-2015»; XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов». Самара, 2015; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ-16, Волгоград, 2016; конференции «Неделя металлов в Москве - 2016»; XVI, XVIII Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов - молодых ученых, Екатеринбург, 2015, 2017; VIII

Международной научно-технической конференции «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке», Санкт-Петербург, 2017; V ежегодном Всероссийском молодежном научном форуме «Openscience 2018», Санкт-Петербург; Международной конференции «Коррозия в нефтегазовой отрасли», Санкт-Петербург, 2019.

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 53 печатных работах, 29 в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК, в том числе 22 публикации изданы на английском языке и индексируются в базе данных Web of Science.

**Структура и объем работы:** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов и библиографического списка. Работа изложена на 399 страницах, содержит: 15 таблиц, 201 рисунок, приложение. Библиографический список включает 301 наименование.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации, публикациях.

**В первой главе** рассмотрены возможности современной электронной микроскопии для определения локального элементного и фазового состава, кристаллографических ориентировок. Также рассмотрены другие методы, обеспечивающие проведение количественного структурного анализа, которые могут быть использованы для верификации и уточнения результатов, получаемых с использованием электронной микроскопии. Сделан обзор существующих на сегодняшний день методических подходов к определению границ первичных аустенитных зерен в низколегированных сталях, в том числе, с использованием специализированного программного обеспечения (ПО) на основе известных ориентационных соотношений, а также к идентификации и дифференциации структурных составляющих низколегированных сталей: мартенсита, бейнита, феррита. Дан обзор основных методов исследования структурно-фазовых изменений в жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавах в процессе эксплуатации и лабораторных испытаний.

**Во второй главе** представлена информация об исследуемых материалах и используемых методах исследования. Приведены составы модельных плавок жаропрочных сплавов базовой композиции 50X32H43, по результатам исследования которых оптимизирован состав опытной плавки, а также состав металла трубной заготовки, на котором проведены исследования кратковременных механических

свойств и длительной прочности разработанного сплава 45X32H43СБ. Представлены сведения о разработанных и используемых методиках выполнения измерений, а также об оборудовании, на котором получены результаты исследований.

**В третьей главе** дано обоснование метода выявления границ, совмещенного с определением ориентировок первичных аустенитных зерен (ПАЗ), в мартенситных и бейнитных сталях. Фазовое превращение в них протекает по сдвиговому механизму с соблюдением ориентационных соотношений (ОС). Известно, что в соответствии с ОС Курдюмова-Закса из одного ПА3 могут образоваться кристаллиты  $\alpha$ -железа 24 вариантов ориентировок. Все варианты ориентировок от V1 до V24 описаны и табулированы в научной литературе, гистограмма, отображающая вероятность значения разориентировки вариантов V2÷V24 относительно варианта V1 представлена на рисунке 1.

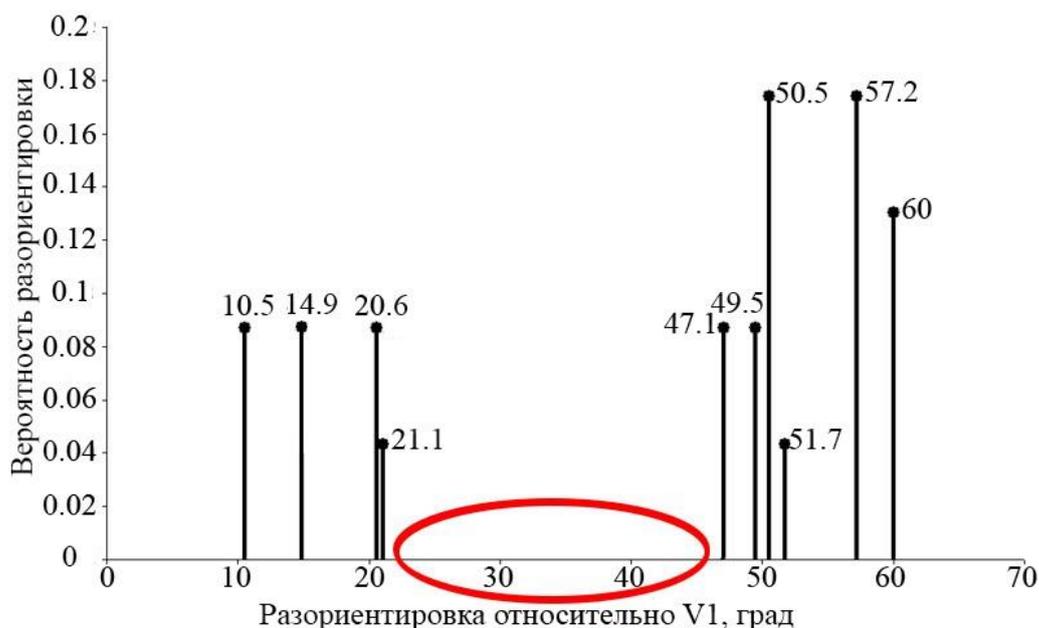


Рисунок 1 – Гистограмма разориентировок кристаллитов превращенной структуры, образующихся из одного первичного аустенитного зерна

Анализ представленной гистограммы показывает, что в пределах ПА3 должны отсутствовать межкристаллитные границы, лежащие в диапазоне разориентировок от  $21.1^\circ$  до  $47.1^\circ$  (этот диапазон на рисунке 1 выделен овалом). Напротив, на границах ПА3 весьма высока вероятность обнаружить разориентировки, попадающие в диапазон  $21.1^\circ$ ÷ $47.1^\circ$ . Эта особенность может быть использована для выявления границ ПА3 и исследования микроструктуры первичного аустенита.

Для выявления границ ПА3 необходимо на карте «качества дифракции», построенной по результатам определения локальных ориентировок на исследуемом участке стали с использованием дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ), выделить межкристаллитные границы, попадающие в диапазон разориентировок

$21 \div 47^\circ$ , рисунок 2. Карта «качества дифракции» позволяет получить изображение микроструктуры, подобное оптическим изображениям травленого шлифа. После задания диапазона разориентировок от  $21^\circ$  до  $47^\circ$  на карте отображаются контуры ПАЗ, но некоторые из них остаются разомкнутыми. При случайном наборе ориентировок аустенитных зерен и равной вероятности образования для всех вариантов ориентировок превращенной структуры должно выявляться примерно 50 % границ ПАЗ. Наличие преимущественных межвариантных разориентировок кристаллитов для мартенситного и бейнитного превращения приводит к тому, что выявляется до 80 % аустенитных границ, рисунок 2-а. На следующем этапе возможно замыкание контуров ПАЗ по границам блоков превращенной структуры в «ручном режиме», рисунок 2-б.

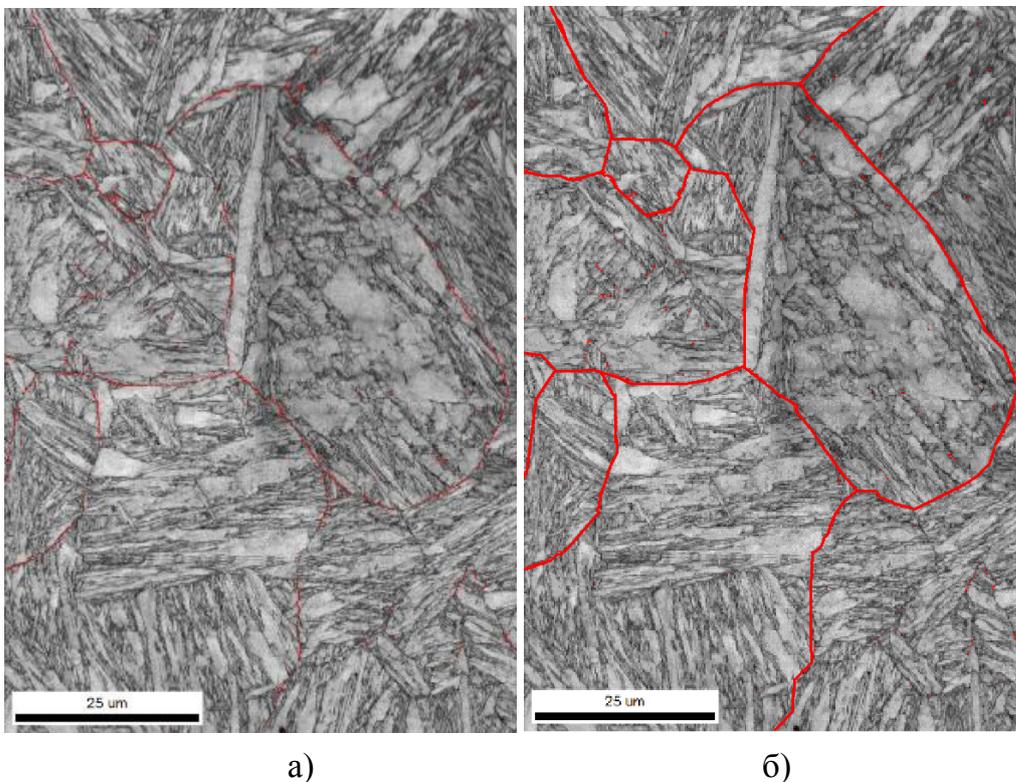


Рисунок 2 – Карта «качества дифракции» для участка мартенситной стали с выделенными цветом границами превращенной структуры, попадающими в диапазон разориентировок  $21 \div 47^\circ$  – а), с восстановленными границами ПАЗ – б).

Следует отметить присутствие на полученной карте с границами ПАЗ также незначительного количества хаотически расположенных пикселей, выделенных цветом. Это «шумовые» пиксели, формирующиеся за счет локальных дефектов поверхности и ошибки определения ориентировки соседних кристаллитов в дисперсной структуре в результате наложения дифракционных картин. Проведение фильтрации позволяет значительно снизить количество шумов. Предлагаемый подход не требует какого-либо пост-процессинга полученного массива информации об

ориентировках, обеспечивает экспресс-анализ, может быть реализован в режиме *in situ* непосредственно при накоплении небольшого фрагмента карты с использованием стандартного ПО для обработки дифракционной информации.

Достоверность процедуры замыкания контуров ПАЗ по границам блоков может быть также проверена с использованием стандартного ПО посредством построения полюсной фигуры (ПФ) для осей семейства  $\langle 001 \rangle_\alpha$  для массива данных, полученных в пределах контура одного выявленного ПАЗ. При правильном выявлении границы ПАЗ на полученной ПФ будут присутствовать только рефлексы, соответствующие идеальному ОС. При этом образуется характерный узор из 72 рефлексов, объединенных в 9 групп, при наличии всех 24 вариантов ориентировок кристаллитов превращенной структуры, рисунок 3-а, а в случае ошибки – дополнительные рефлексы от кристаллитов соседнего ПАЗ, рисунок 3-б. Такая операция позволяет легко сузить контуры ПАЗ за счет необоснованно включенных в него блоков соседних зерен.

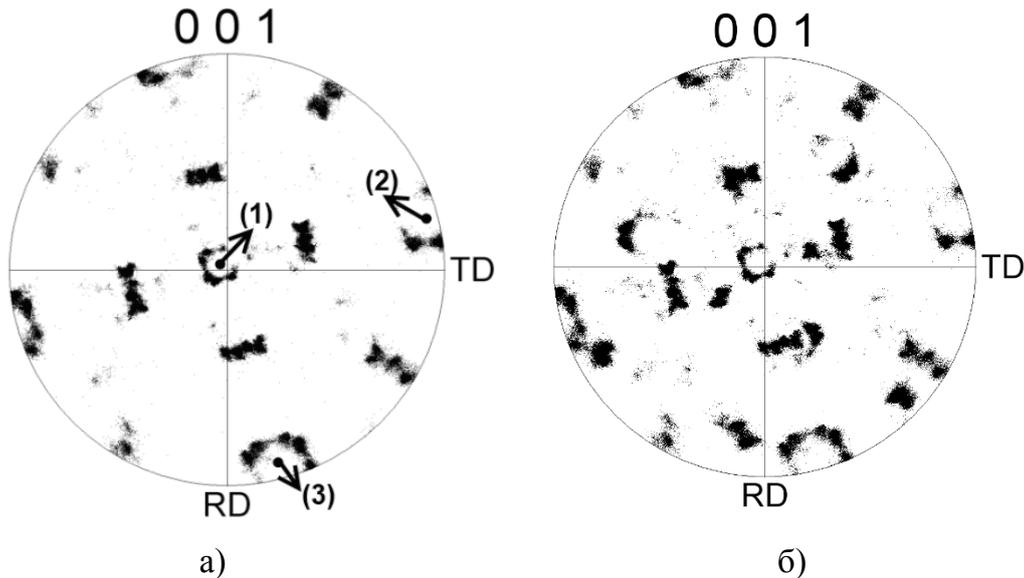


Рисунок 3 – ПФ для кристаллографических осей семейства  $\langle 001 \rangle_\alpha$ , построенная в пределах проверяемого ПАЗ; присутствуют рефлексы только одного ПАЗ – а), присутствуют рефлексы от соседних ПАЗ – б). Стрелками отмечены позиции базисных осей аустенитного кристаллита.

Построение ПФ в пределах контура выявленных границ ПАЗ, позволяет также определить кристаллографическую ориентировку ПАЗ с использованием стандартного ПО для обработки дифракционной информации. Позиции базисных осей аустенитного кристаллита обозначены стрелками на ПФ в центре бейновских групп рефлексов, образующих на ПФ три правильных восьмиугольника, рисунок 3-а. Стандартное ПО позволяет определить координаты центра бейновского восьмиугольника в координатах макроосей образца. Из полученных координат

базисных осей кристаллита аустенита в системе координат образца легко рассчитывается ориентационная матрица (матрица косинусов):

$$\begin{pmatrix} A_{11} & B_{12} & C_{13} \\ A_{21} & B_{22} & C_{23} \\ A_{31} & B_{32} & C_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \cos\alpha_1 & \cos\beta_1 & \cos\gamma_1 \\ \cos\alpha_2 & \cos\beta_2 & \cos\gamma_2 \\ \cos\alpha_3 & \cos\beta_3 & \cos\gamma_3 \end{pmatrix} \quad (1),$$

где  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  - координаты осей  $\langle 001 \rangle_\gamma$  в системе координат образца,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma_i$  - углы между макроосями образца и базисными осями кристаллита аустенита. По данным ориентационной матрицы может быть рассчитана ориентировка ПАЗ в любой удобной форме: в углах Эйлера, значениях вектора Родригеса, значениях  $\{hkl\}\langle uvw \rangle$  и других системах отображения ориентировки кристаллита. Построение ПФ в пределах выявленного контура ПАЗ также позволяет оценить уровень кривизны (наклепа, либо изгибной деформации) кристаллической решетки аустенита перед началом полиморфного превращения. Для рекристаллизованной структуры, рисунок 3-а, на ПФ отчетливо различаются все 72 рефлекса осей  $\langle 001 \rangle_\alpha$ , тогда как для деформированного ПАЗ, как правило, формируется 9 кластеров рефлексов с размытыми контурами.

Успешная верификация достоверности определения ориентировки ПАЗ проведена при исследовании микротекстуры неоднородностей в виде крупнозернистого бейнита в трубных сталях. Выявленная в пределах исследуемых неоднородностей, текстура бейнита с остротой около 50 формируется из аустенитной текстуры прокатки. Определение ориентировки ПАЗ, в котором сформировалась бейнитная неоднородность, с использованием предложенного метода соответствует аустенитной текстурной компоненте с точностью до нескольких градусов. Верификация определения границ ПАЗ проведена по результатам определения ориентировок остаточного аустенита и вакуумного травления. Сопоставление полученных карт ориентировок остаточного аустенита с выявленными границами ПАЗ по критерию разориентировок  $21 \div 47^\circ$  на том же участке исследуемой стали показывает, что области с одинаковой кодирующей окраской остаточного аустенита соответствуют выявленным контурам границ ПАЗ, рисунок 4.

Также установлено практически полное совпадение выявленных границ ПАЗ в бейнитно-мартенситной стали с использованием предложенной методики с картами межблочных границ после удаления всех участков, совпадающих со спектром межвариантных разориентировок кристаллитов, полученных из одного ПАЗ. В последнем случае при оценке отнесения конкретной пары пикселей, разделенных границей превращенной структуры, к тому или иному варианту в расчет принимаются не только значения разориентировки, но и совпадение оси разориентировки с установленным ОС.

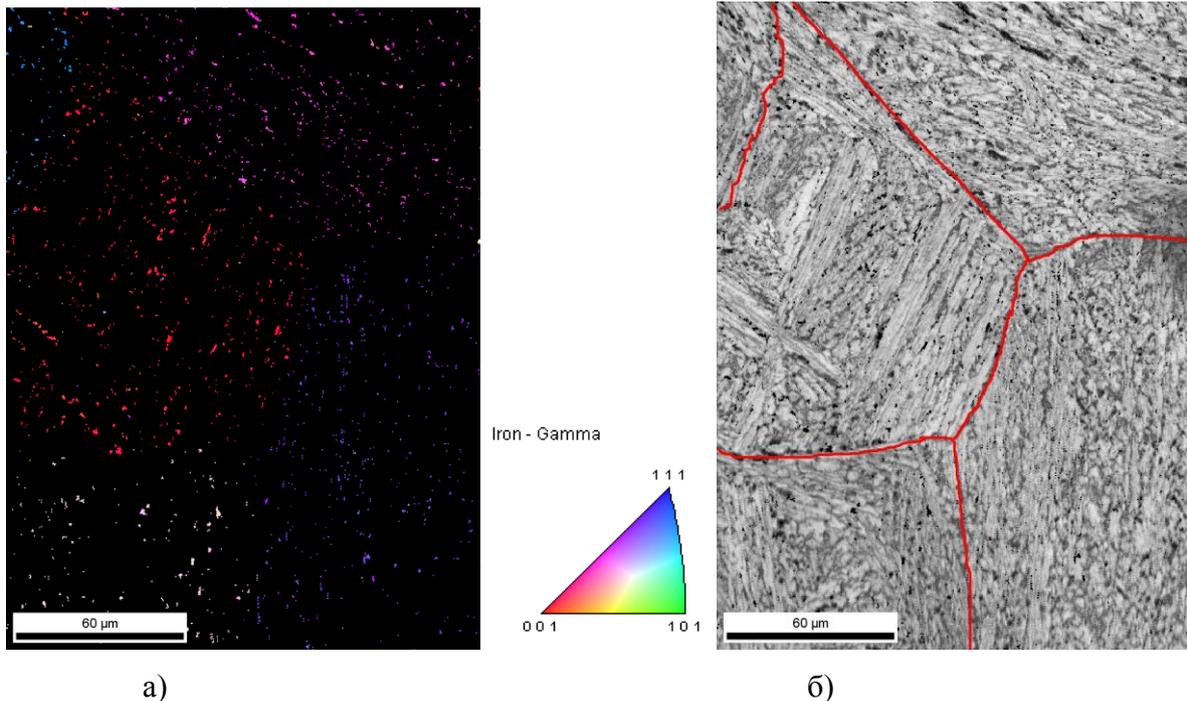


Рисунок 4 – Карта ориентировок  $\gamma$ -железа (остаточного аустенита) – а); карта «качества дифракции» того же участка с восстановленными границами ПАЗ – б).

Принцип исключения участков границ, совпадающих со спектром межвариантных разориентировок кристаллитов, полученных из одного ПАЗ в пределах заданного угла толерантности  $\theta_t^{(1)}$ , использован для первой итерации автоматизированного метода реконструкции границ ПАЗ, созданного на базе ПО МТЕХ. Восстановление контуров ПАЗ проводится на основе пост-процессинга накопленного массива информации о локальных ориентировках на исследуемом участке микроструктуры. В результате первой итерации выявляется значительная часть границ ПАЗ, как правило, совпадающая с границами, выявленными с помощью критерия значений разориентировок, попадающих в диапазон  $21 \div 47^\circ$ , рисунок 5-а, б.

Затем замыкаются единичные разрывы границ ПАЗ, совпадающие с неразветвленными участками границ превращенной структуры, при наличии альтернативных вариантов замыкания границ выбирается кратчайший. При следующих итерациях уменьшается значение угла толерантности  $\theta_t^{(2)} < \theta_t^{(1)}$  и процедура повторяется до тех пор, пока не перестанут добавляться сегменты к границам ПАЗ. После этого процедура повторяется еще раз, но при этом в качестве межвариантных разориентировок отсеиваются только значения, табулированные ОС для пар вариантов  $V_i/V_j$  ( $i=2,3 \dots 6, 8$ ), наиболее часто встречающихся в мартенситных и бейнитных структурах. Эта процедура прерывается, если длина ПАЗ больше не увеличивается, либо на незамкнутых границах ПАЗ начинается разветвление на каждом последующем сегменте. Для пресечения необоснованного ветвления границ

при малых значениях  $\theta_t^{(2)}$ , обусловленного неопределенностью измерений ориентировок, либо артефактами приготовления поверхности проводится процедура верификации.

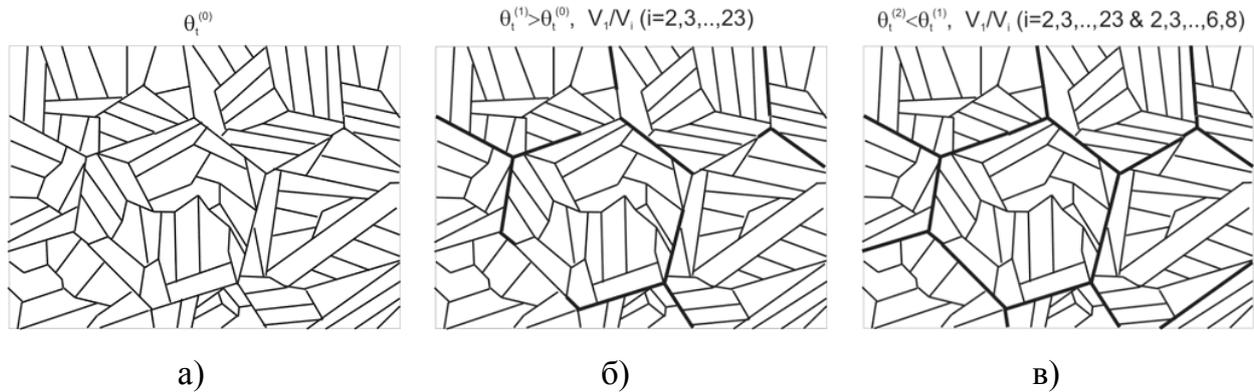


Рисунок 5 – Схема восстановления границ ПАЗ. Контуры границ блоков превращенной (мартенситной) структуры – а); незамкнутые границы ПАЗ (утолщенные линии), полученные после процедуры исключения межвариантных разориентировок – б); окончательный результат восстановления границ ПАЗ по завершении алгоритма – в).

В случае разветвления на каждом последующем тройном стыке границ блоков превращенной структуры соответствующие сегменты исключаются. Для того чтобы такая жесткая процедура прекращения ветвления не приводила к необоснованным потерям фрагментов, следом проводится операция, заключающаяся в восстановлении единичных разрывов на участках между соседними тройными стыками границ блоков превращенной структуры в случае отсутствия на разорванном участке ветвления. Следует отметить, что автоматизированный алгоритм обеспечивает только реконструкцию границ ПАЗ и не рассматривает вопросов, связанных с их ориентировкой. Верификация метода проведена сравнением результатов с данными, полученными с использованием вакуумного травления. Различия значений среднего размера ПАЗ не превышали погрешности определения.

Разработанная методика выявления границ ПАЗ, позволяющая определить их размеры, использована для оптимизации режимов горячей деформации (штамповки) заготовок из новой износостойкой среднеуглеродистой стали. В результате обеспечено формирование дисперсной мартенситной структуры и высокая твердость деформированных режущих кромок деталей рабочих органов почвообрабатывающих машин. Выявление границ ПАЗ в образцах проката высокопрочной стали позволили установить корреляцию среднего размера ПАЗ с трещиностойкостью.

**В четвертой главе** изложены методические подходы, использованные для идентификации и определения объемной доли различных структурных типов  $\alpha$ -фазы (феррита, бейнита, мартенсита) в низколегированных сталях. В основу

идентификации положено определение значений средней разориентировки по зерну (СРЗ) с помощью стандартного ПО для обработки ДОЭ-данных. Его значение рассчитывается по среднему значению разориентировок между всеми соседними пикселями в пределах зерна, рисунок 6. Следует отметить, что в терминах ДОЭ зерно определяется как область внутри замкнутого контура с разориентировкой на его границе, превышающей заданный угол толерантности. При расчете СРЗ было задано значение угла толерантности равное  $5^\circ$ .

Параметр СРЗ, с одной стороны, является короткодействующим, так как в основу его расчета положены различия ориентировок ближайших пикселей, рисунок 6, что делает его весьма чувствительным к кривизне кристаллической решетки. При накоплении карт локальных ориентировок с шагом сканирования на уровне 0.1 мкм расстояние, на котором рассчитываются разориентировки между соседними пикселями, сопоставимо с размерами области возмущения кристаллической решетки вокруг дислокации. Отсюда следует, что параметр СРЗ зависит от плотности дислокаций в исследуемом материале, его значение также во многом определяется шагом сканирования. С другой стороны, усреднение значений разориентировок всех соседних пикселей в пределах зерна дает характеристику зерна как целого, что, несомненно, полезно для дифференциации различных форм существования  $\alpha$ -железа. Соответственно, мартенсит, имеющий значительную кривизну кристаллической решетки и максимальную плотность дислокаций, будет иметь максимальные значения СРЗ, и, наоборот, полигональный феррит, кристаллическая решетка которого содержит минимальное количество дислокаций, будет иметь минимальные значения СРЗ. Бейнит занимает промежуточное положение в ряду значений СРЗ для сталей различных классов с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой.

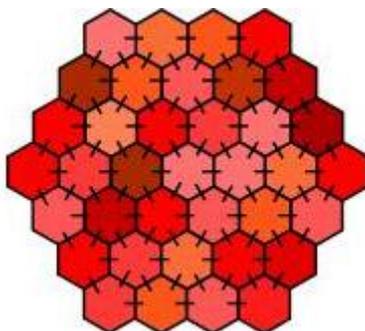


Рисунок 6 – Схема, демонстрирующая расчет значения СРЗ. Штрихами обозначены пары пикселей, разориентировки которых усредняются.

Для обоснования шкалы СРЗ, позволяющей дифференцировать и идентифицировать различные формы  $\alpha$ -Fe в низколегированных конструкционных сталях, экспериментально определены минимально различимые значения этого

параметра. При сканировании участка монокристалла карбида кремния с кристаллической решеткой, содержащей минимальное количество дефектов, установлено среднеквадратичное отклонение значения СРЗ –  $0.17^\circ$ . Это значение, округленное для удобства расчетов до  $0.15^\circ$ , принято за минимальное достоверно различимое значение СРЗ. При экспериментальных исследованиях значений параметра СРЗ в автомобильной ферритной стали с содержанием углерода на уровне 0.01 %, охлажденной из аустенитной области со скоростью 0.5 К/с, и трубной стали, охлажденной из аустенитной области со скоростью 1 К/с, имеющих структуру полигонального феррита, получены узкие интервалы значений СРЗ от  $0.25^\circ$  до  $0.35^\circ$ . Для образцов высокопрочных сталей, закаленных на мартенсит, установлено, что значения СРЗ, как правило, не превышают  $1.0^\circ$ . На основе экспериментально полученных данных, с учетом минимального достоверно различимого значения, представляется логичным разбить шкалу диапазона значений СРЗ для низколегированных высокопрочных малоуглеродистых сталей на 5 градаций:

- от  $0^\circ$  до  $0.4^\circ$ ;
- от  $0.4^\circ$  до  $0.55^\circ$ ;
- от  $0.55^\circ$  до  $0.7^\circ$ ;
- от  $0.7^\circ$  до  $0.85^\circ$ ;
- от  $0.85^\circ$  до  $5^\circ$ .

Для визуального отображения значений СРЗ на картах, построенных по результатам сканирования исследуемого участка, удобно принять «тепловую шкалу», в которой синий «холодный» цвет соответствует минимальным значениям, а красный «горячий» – максимальным. Увеличение значений СРЗ от минимального к максимальному кодируется постепенным переходом от промежуточных «холодных» цветов к более «горячим»: зеленый – желтый – оранжевый – красный.

Калибровка диапазона для дифференциации бейнита и мартенсита высокопрочных сталей проведена с использованием образцов разного уровня легирования после закалки с различными скоростями, проведенными с контролем температуры начала и конца превращения по дилатометрическим кривым охлаждения. Скорости охлаждения были выбраны таким образом, чтобы при медленном охлаждении (5 К/с) в менее легированной стали формировалась чисто бейнитная структура, а при быстром охлаждении более легированной стали (15 К/с) чисто мартенситная. Также получены промежуточные бейнитно-мартенситные состояния при быстром охлаждении (30 К/с) менее легированной стали и медленном (0.5 К/с) охлаждении более легированной стали.

Проведенные методом ДОЭ исследования полученных состояний сталей показали, что для бейнитной (гранулярной) структуры, полученной при скорости

охлаждения 5 К/с, с завершением превращения при температуре выше точки мартенситного превращения, около 95 % значений СРЗ лежали в интервале от 0.4 ° до 0.85 °, рисунок 7-а. Следовательно, для бейнита менее легированной стали характерны три средних диапазона предложенной шкалы. Исследования преимущественно реечной структуры этой же стали после охлаждения со скоростью 30 К/с показали, что примерно половина значений СРЗ лежали в диапазоне значений, превышающих 0.85 °, рисунок 7-б, что коррелирует с результатами дилатометрических исследований. Полиморфное превращение в этом случае начиналось в бейнитной области, примерно на 15 °С выше температуры мартенситного превращения ( $M_s = 410$  °С), а заканчивалось уже в мартенситной области. Анализ степени превращения при температуре 410 °С, проведенный с использованием дилатометрической кривой охлаждения, позволяет заключить, что полученная структура стали должна содержать сопоставимые количества бейнита и мартенсита. На карте СРЗ, построенной для этого образца, получено соотношение площадей бейнитных и мартенситных участков 52:47, рисунок 7-б.

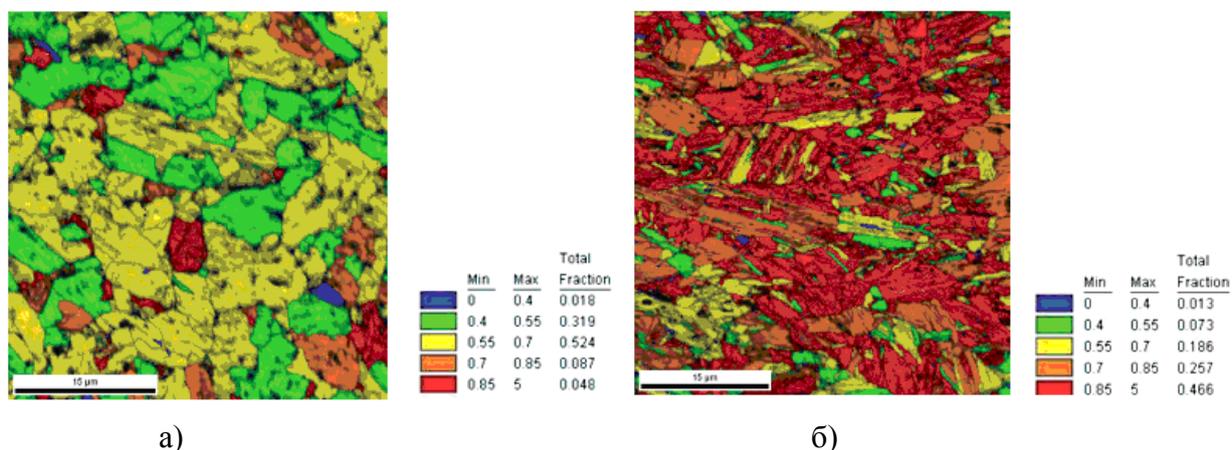


Рисунок 7 – Карты распределения параметра СРЗ и объемные доли для каждой градации значений СРЗ образцов стали 09ХН2МД после охлаждения со скоростью 30 К/с – а), 5 К/с – б).

Для более легированной стали при скорости охлаждения 15 К/с превращение начиналось при температуре, незначительно превышающей температуру мартенситного превращения ( $M_s = 400$  °С), однако, в большей степени протекало при температуре ниже точки  $M_s$ . При скорости охлаждения 0.5 К/с превращение начиналось при температуре около 480 °С и практически полностью заканчивалось выше температуры мартенситного превращения. На основании полученных данных по температурам начала и конца превращения можно полагать, что при скорости охлаждения 15 К/с будет получена преимущественно мартенситная структура, а при скорости охлаждения 0.5 К/с преимущественно бейнитная. Анализ карт СРЗ для этих

состояний, показал, что при скорости охлаждения 15 К/с около 95 % зерен имеют значение  $CPЗ$  свыше  $0.7^\circ$ , причем значительная доля лежит в диапазоне от  $0.7^\circ$  до  $0.85^\circ$ . Напротив, при скорости охлаждения 0.5 К/с около 85 % зерен имеют значение  $CPЗ$  в диапазоне от  $0.4^\circ$  до  $0.7^\circ$  и около 10 % в диапазоне от  $0.7^\circ$  до  $0.85^\circ$ . Оба состояния характеризуются наличием дисперсной реечной структуры. Проведенный анализ показал, что диапазон значений  $CPЗ$ , характерный для структуры закаленного мартенсита более легированной стали, несколько отличается от диапазона значений, наблюдаемых в стали с меньшим легированием. Полученные экспериментальные результаты позволяют установить, что для менее легированной стали граница между значениями  $CPЗ$ , характерными для бейнитной и мартенситной структуры, соответствует  $0.85^\circ$ . Для более легированной стали граничное значение равно  $0.7^\circ$ . Различные граничные значения  $CPЗ$  бейнита и мартенсита в высокопрочных сталях разной степени легирования обусловлены более высоким сопротивлением деформации более легированной стали при температуре превращения. Напряжения, возникающие при мартенситном превращении, приводят к меньшим значениям разворота кристаллитов и субблоков высоколегированной стали вследствие более высокого сопротивления деформации и, следовательно, к меньшей кривизне кристаллической решетки.

Таким образом, значения  $CPЗ$  обладают высокой чувствительностью к структурным типам  $\alpha$ -железа в конструкционных сталях, но для дифференциации бейнита и мартенсита необходима калибровка шкалы значений  $CPЗ$  для каждого типа стали. Тем не менее, предложенный подход к определению форм существования  $\alpha$ -железа в конструкционных сталях позволяет эффективно различать бейнитные и мартенситные составляющие в структурах реечного типа, что весьма затруднительно сделать по морфологическим признакам с использованием оптической микроскопии. Построение карт  $CPЗ$  позволяет не только визуализировать идентифицированные типы структурных элементов, но также и определить их объемную долю на представительном участке исследуемой стали, что обеспечивает проведение количественного анализа структуры.

Верификация достоверности идентификации бейнитной и мартенситной составляющей проведена с использованием относительной протяженности межвариантных границ. Этот метод различает бейнитные и мартенситные структуры по преобладающим взаимным ориентировкам кристаллитов  $\alpha$ -железа, возникающих при  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении в зависимости от температуры превращения.

Предложенный подход дифференциации элементов структуры по значениям  $CPЗ$  применим также для трубных сталей. Для трубных сталей ферритно-бейнитного класса установлено, что ферритные зерна имеют значения  $CPЗ$  ниже  $0.4^\circ$ , а значения

СРЗ в диапазоне от  $0.4^\circ$  до  $0.7^\circ$  соответствуют бейнитной структуре. На примере трубных сталей также показано, что деформация при температурах ниже температуры рекристаллизации приводит к повышению типичных значений СРЗ. Это позволяет выявить участки сосредоточенной деформации на построенной карте СРЗ.

Таким образом, обоснованные значения предложенной шкалы СРЗ, калибровка значений СРЗ по температурам  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения бейнитно-мартенситных сталей и определение граничного значения параметра СРЗ между бейнитной и мартенситной составляющей позволяют использовать СРЗ для дифференциации форм существования  $\alpha$ -железа (феррита, бейнита, мартенсита) в сталях с ОЦК-решеткой и проводить количественные определения объемного содержания структурных составляющих по построенным картам СРЗ на представительных участках.

Совместное использование карт СРЗ и анализ распределения значений СРЗ по исследованному участку позволяют не только проводить количественную аттестацию структур конструкционных сталей, но и исследовать структурные особенности продуктов фазового превращения. Так, например, анализ распределения СРЗ позволяет оценивать температуру начала фазового превращения и скорость охлаждения на различных участках крупногабаритного изделия, листа или поковки, из высокопрочной стали. Для этого необходимо провести калибровку с использованием закалочного дилатометра для реальных скоростей охлаждения. Затем для ряда полученных модельных образцов, закаленных с контролируемой скоростью, необходимо построить распределения значений СРЗ. На рисунке 8 представлены распределения СРЗ, полученные после контролируемой закалки стали 09ХН2МД со скоростями 60 К/с, 30 К/с, 1 К/с и 0.5 К/с, по которым можно решить обратную задачу – оценить скорость охлаждения фрагмента крупногабаритной заготовки.

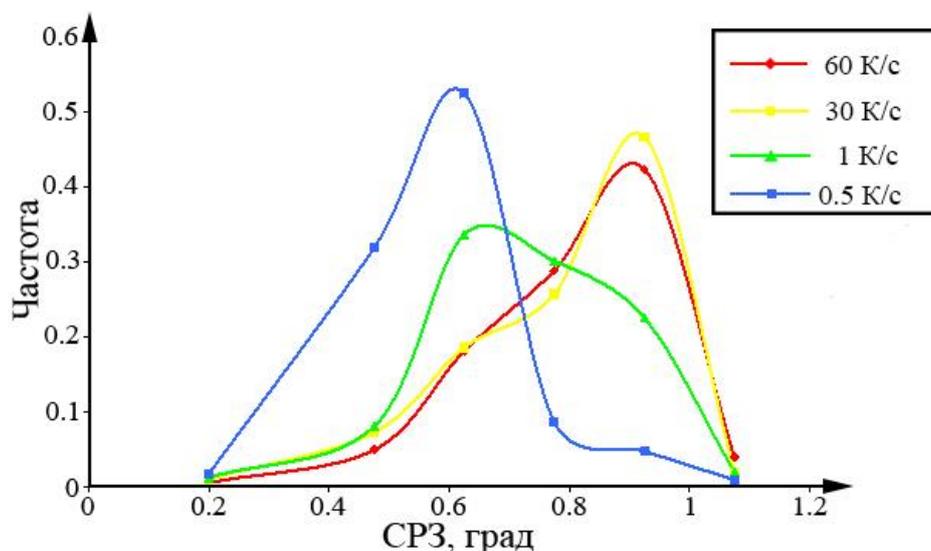


Рисунок 8 – Распределение значений параметра СРЗ для образцов бейнитно-мартенситной стали 09ХН2МД, закаленных от  $950^\circ\text{C}$  с различными скоростями.

Уменьшение скорости охлаждения от 60 К/с до 30 К/с практически не изменяет вида распределения СРЗ, широкий, бимодальный пик захватывает и мартенситную и бейнитную область значений, граница между которыми для этой стали располагается при значении СРЗ 0.85 °. Уменьшение скорости охлаждения до 1 К/с приводит к преобладанию бейнитной структуры, а при скорости охлаждения 0.5 К/с формируется практически мономодальный пик в бейнитной области.

Анализ распределения СРЗ и построение карт СРЗ со специальной градацией цвета для отпущенных высокопрочных мартенситных сталей позволяет оценить завершенность процесса отпуска, его кинетику, а также визуализировать на карте неотпущенные элементы структуры. Известно, что при отпуске в температурном диапазоне ниже точки  $A_{C1}$  морфология мартенсита, как правило, не изменяется, но заметно снижается плотность дислокаций, а, следовательно, и значения СРЗ. С одной стороны, это осложняет проблему идентификации, поскольку отпущенный мартенсит становится невозможно отличить от бейнита в закаленном состоянии, для которого и была обоснована шкала градаций СРЗ. Однако анализ полученных распределений СРЗ позволяет выявить ряд особенностей структуры отпущенного состояния.

На рисунке 9 представлены гистограммы распределения СРЗ для закаленного состояния мартенситной стали и после промышленного отпуска при температуре 620÷630 °С в течение 8.0÷8.5 часов.

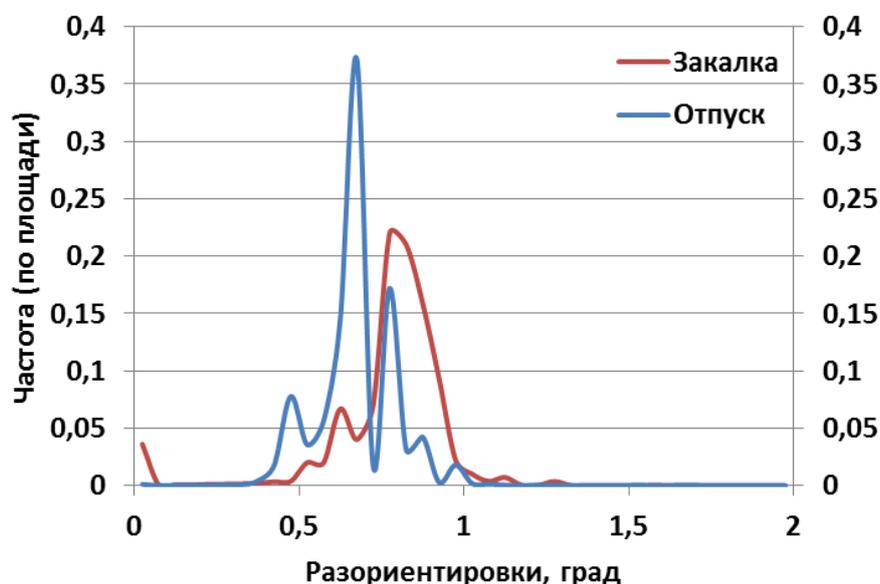


Рисунок 9 – Гистограммы распределения параметра СРЗ для участков мартенситной стали в закаленном и отпущенном состояниях.

В закаленном состоянии на распределении значений СРЗ преобладает мартенситный пик с относительно небольшим локальным максимумом,

расположенным в бейнитной области. При отпуске происходит не только ожидаемое общее снижение значений СРЗ, но и существенное изменение характера распределения, а именно, достаточно широкий пик мартенсита, наблюдаемый в закаленном состоянии расщепляется на два достаточно узких пика, имеющих форму практически симметричной гауссианы. Это указывает на различную чувствительность элементов структуры к отпуску, в результате которой сохранились неотпущенные участки. Для проверки чувствительности СРЗ к кинетике отпуска проведен лабораторный отпуск образцов этой же стали при температуре 660 °С в течение 1 и 6 часов. После лабораторного отпуска при температуре 660 °С в течение 1 часа распределение СРЗ практически не отличалось от распределения после промышленного отпуска, тогда как после отпуска в течение 6 часов исчез пик, соответствующий неотпущенной структуре. Обнаруженный эффект позволяет визуализировать участки неотпущенной структуры на карте СРЗ. Для этого необходимо построить двухцветную карту, градация цвета которой определяется значением СРЗ, соответствующим локальному минимуму между двумя пиками на распределении. На рисунке 10 представлена карта СРЗ для участка мартенситной стали после отпуска в течение 1 часа при температуре 660 °С, на которой синим цветом отображены отпущенные участки структуры, а красным – неотпущенные. Такая дифференциация также позволяет количественно определить объемную долю отпущенной структуры.

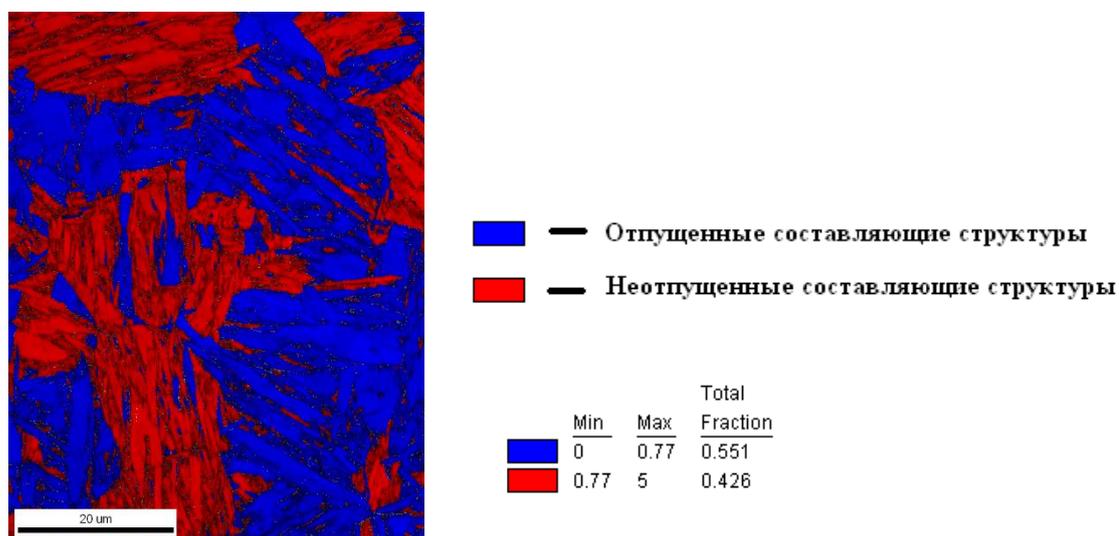


Рисунок 10 – Карта СРЗ, визуализирующая отпускостойчивые структурные составляющие после отпуска в течение 1 часа при температуре 660 °С.

Анализ спектров межвариантных разориентировок позволяет установить еще ряд структурных изменений в мартенситных сталях, происходящих при отпуске. Установлено, что при увеличении температуры и длительности отпуска растет доля

варианта разориентировки V1/V2. При этом вид спектра межвариантных разориентировок приближается к виду, характерному для низкотемпературного бейнита закаленной стали. Из литературы известно, что формирование двойниково-связанных вариантов V1/V2 происходит, в основном, на последних стадиях превращения и прекращается с понижением температуры в связи с невозможностью миграции большеугловых границ. Поскольку по окончании закалки в мартенсите сохраняются внутренние напряжения, то в процессе отпуска при достижении температуры, обеспечивающей миграционную подвижность большеугловых границ, становится возможной самоаккомодация за счет увеличения протяженности двойниково-связанных пар. Это доказано построением карт CPЗ для участка стали после отпуска при температуре 660 °С в течение 1 часа с переменным шагом сканирования 0.1, 0.2, 0.4 и 0.8 мкм. Анализ полученных данных показывает, что при увеличении шага сканирования доля варианта V1/V2 неуклонно убывает. Это позволяет заключить, что толщина вновь образующихся при отпуске кристаллитов  $\alpha$ -железа на границах раздела лежит в пределах 0.2÷0.6 мкм. Таким образом, исследование распределения CPЗ совместно со спектрами межвариантных разориентировок позволяет не только обнаружить различия отпускной устойчивости элементов мартенситной структуры и оценить кинетику этого процесса, но и выявить важный эффект отпуска – рост двойниково-связанных структурных элементов мартенсита при проведении процесса при температуре 660 °С.

Еще один аспект использования CPЗ, рассчитываемого с использованием стандартного ПО для обработки результатов ДОЭ, – исследование процессов рекристаллизации. Поскольку значения CPЗ обусловлены кривизной кристаллической решетки, рекристаллизованные элементы структуры будут иметь минимальные значения CPЗ, а структурные составляющие с накопленной латентной энергией – максимальные. Наиболее эффективным такое использование CPЗ оказывается для металлов, не претерпевающих фазового превращения при нагреве под деформацию, таких как аустенитные стали и никелевые сплавы. На примере листового проката из аустенитной высокоазотистой стали по данным карт CPЗ показано, что при постдеформационной термической обработке при температуре 1000 °С в течение 15 мин объемная доля рекристаллизованной структуры составляет только 20 %, тогда как при увеличении температуры до 1100 °С эта величина увеличивается до 94 %. Одновременно по данным ДОЭ отмечено увеличение протяженности границ двойников  $\Sigma 3$  в 2.5 раза, а также полное ослабление текстуры прокатки, что также является признаками завершения процесса рекристаллизации.

Для оценки чувствительности CPЗ к выявлению рекристаллизованных структурных составляющих на начальной стадии рекристаллизации для сплава

ХН55МВЦ-ИД по данным диаграмм деформирования «истинная деформация – истинное напряжение» построена карта процесса горячей деформации, показывающая значение коэффициента рассеяния механической энергии  $\eta(\lg\dot{\epsilon}, T)$  в зависимости от скорости деформации и температуры. Коэффициент  $\eta(\lg\dot{\epsilon}, T)$  с точки зрения неравновесной термодинамики применительно к механике сплошной среды при больших пластических деформациях отображает долю вводимой механической энергии, затраченную на перестройку структуры, и имеет размерность от 0 до 1. Значения коэффициента  $\eta(\lg\dot{\epsilon}, T)$  0.4 и выше соответствуют полностью рекристаллизованной структуре, а в диапазоне от 0.15 до 0.20 неоднородной структуре предельно деформированного состояния. На основании определенных уровней коэффициента  $\eta(\lg\dot{\epsilon}, T)$  для проведения структурных исследований с использованием ДОЭ выбран ряд деформированных состояний модельных образцов сплава ХН55МВЦ-ИД при различных значениях коэффициента  $\eta(\lg\dot{\epsilon}, T)$ , представленных в Таблице 1.

Таблица 1 – Условия деформирования образцов сплава ХН55МВЦ-ИД

№ образца	Температура деформации, °С	Скорость деформации, с <sup>-1</sup>	$\eta(\lg\dot{\epsilon}, T)$
1	1140	10 <sup>-2</sup>	0.42 ± 0.03
2	1050	10 <sup>-3</sup>	0.39 ± 0.03
3	950	10 <sup>-1</sup>	0.21 ± 0.03

На рисунке 11 представлены полученные карты ориентировок и СРЗ.

Полученные значения коэффициента  $\eta(\lg\dot{\epsilon}, T)$  позволяют заключить, что состояние образца № 1 соответствует полностью рекристаллизованной структуре. Об этом же свидетельствуют значения СРЗ, близкие к минимально определяемым, рисунок 11-б, а также отсутствие заметных изменений ориентировки в пределах зерна (цвет, кодирующий ориентировку, практически не изменяется в пределах зерна), и незначительные изменения ориентировки, полученные при сканировании вдоль красной линии на карте ориентировок, отмеченной в пределах крупного зерна, рисунок 11-а. При этом следует отметить, что вследствие деформирования при высокой температуре, 1140 °С, произошел значительный рост размеров зерна по сравнению с исходным состоянием. Для образца № 2 получена типичная структура незавершенной рекристаллизации. Наблюдаются группы («ожерелья») равноосных рекристаллизованных зерен малого размера (около 10 мкм) вокруг более крупных деформированных зерен размером до 50 мкм, рисунок 11-в. Маленькие равноосные зерна имеют минимальные значения СРЗ, а крупные деформированные - значения СРЗ в диапазоне от 0.4° до 0.8°, рисунок 11-г. Кодирующая окраска рекристаллизованных и деформированных зерен на карте ориентировок также

заметно отличается: рекристаллизованные зерна практически не изменяют своей окраски в пределах зерна, тогда как для деформированных наблюдаются отчетливые изменения цвета в пределах зерна, рисунок 11-в.

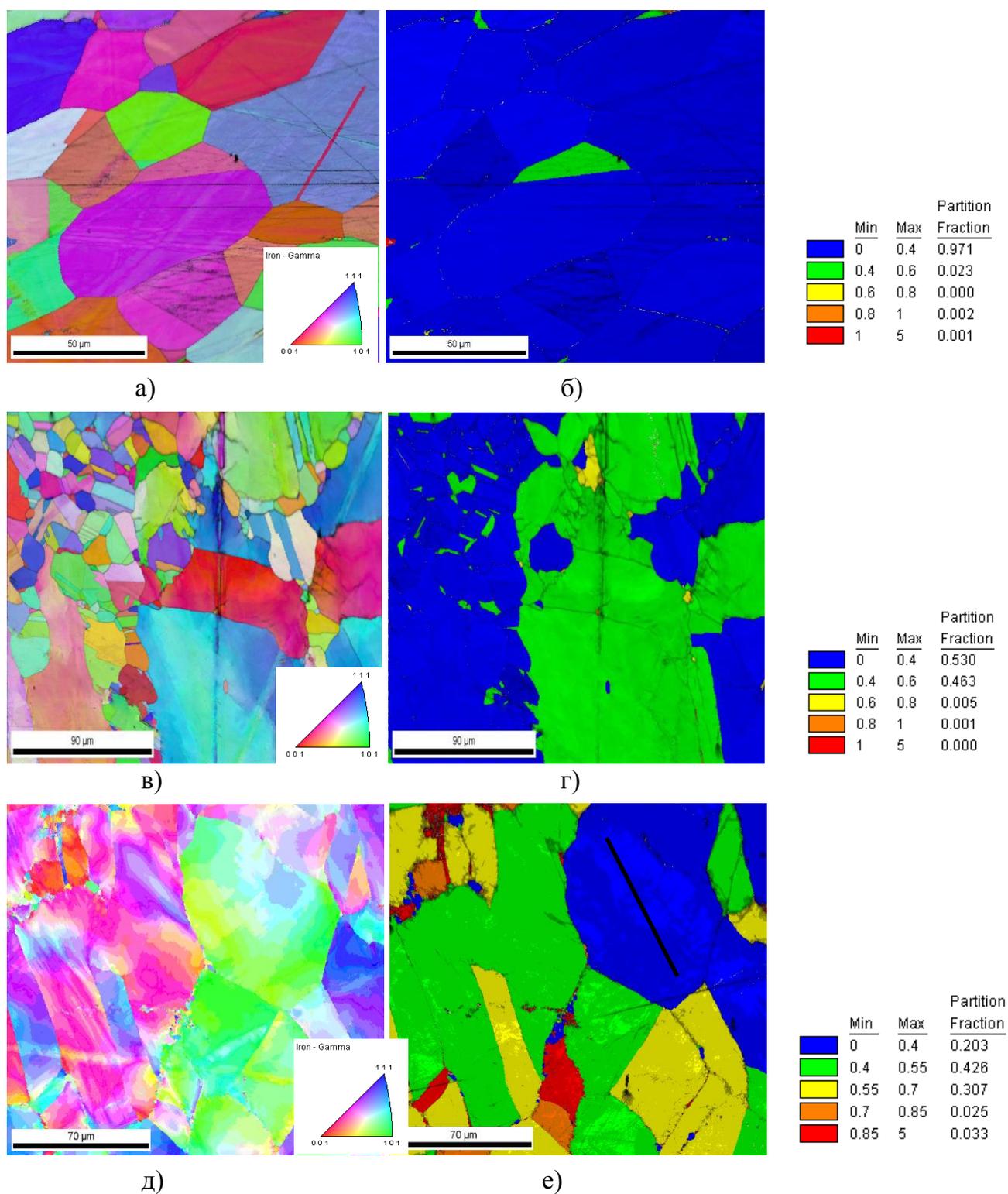


Рисунок 11 – Карты ориентировок (а, в, д) и карты СРЗ (б, г, е) для деформированных состояний № 1 (а, б), № 2 (в, г) и № 3 (д, е) сплава ХН55МВЦ-ИД.

На карте ориентировок образца № 3 наблюдаются значительные изменения кодирующей окраски в пределах зерна, рисунок 11-д, на карте СРЗ наряду с сильно наклепанными зернами красного цвета присутствуют все другие градации кодирующей раскраски. Большинство крупных зерен имеют значения СРЗ, превышающие  $0.4^\circ$ . На границах крупных деформированных зерен выявлены очень маленькие зерна, имеющие минимальные значения СРЗ и ориентировку, отличную от ориентировки соседних зерен. Наличие таких зерен свидетельствует о начальной стадии рекристаллизации, которую удалось выявить при построении карты СРЗ. Следует отметить также присутствие нескольких крупных зерен с минимальными значениями СРЗ. Судя по карте ориентировок, внутри этих зерен происходит заметное изменение ориентировки, что свидетельствовало об отсутствии рекристаллизации.

Исследование ориентировки вдоль линии, проведенной внутри крупного зерна с малым значением СРЗ, рисунок 11-е, показывает минимальные изменения ориентировки между соседними пикселями, рисунок 12 красная линия, и последовательное накопление разориентировки в пределах зерна при сопоставлении с начальной точкой сканирования, рисунок 12 синяя линия. Разориентировка в пределах зерна достигает  $10^\circ$ . Это позволяет заключить, что крупные зерна с минимальными значениями СРЗ в процессе деформации подверглись плавному мезоскопическому изгибу-кручению, значительно не изменяя ориентировку на субмикронном уровне, что привело к минимальным значениям СРЗ, рассчитываемым по большому числу пикселей.

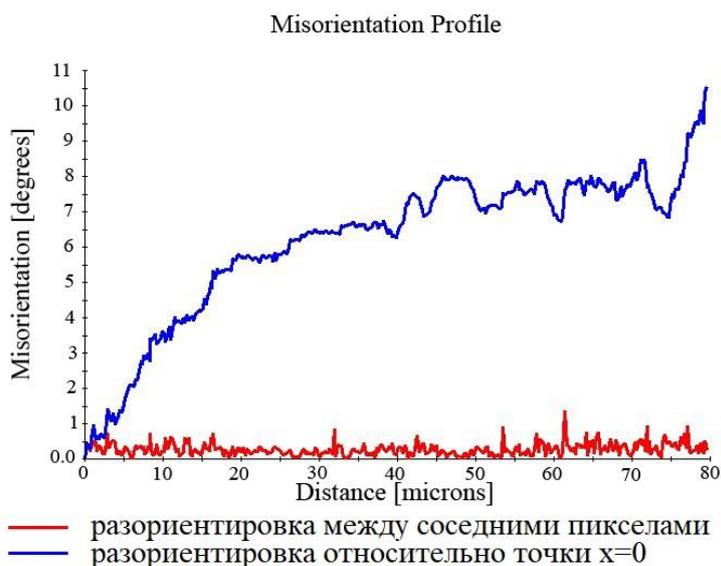


Рисунок 12 – Распределение разориентировок в крупном деформированном зерне образца № 3, вдоль линии, отмеченной на рисунке 11-е.

Таким образом, полученные с использованием ДОЭ результаты анализа структурного состояния деформированных образцов соответствуют предсказанным на основе рассчитанных значений коэффициента  $\eta(lg\dot{\epsilon}, T)$ . Показано, что построение карт СРЗ позволяет эффективно выявлять рекристаллизованные элементы структуры даже в самой начальной и неустойчивой стадии процесса. Ограниченность применения параметра СРЗ для анализа структурного состояния крупных деформированных аустенитных зерен преодолевается при параллельном исследовании карт ориентировок и анализе распределения разориентировок в пределах крупных зерен.

На примере построения карт СРЗ в вершине остановленной трещины, инициированной при трехточечном изгибе, показана корреляция протяженности пластической зоны перед вершиной трещины с трещиностойкостью для образцов листового проката высокопрочной стали. Протяженность пластической зоны определена по значениям СРЗ, превышающим средние значения по листу.

Таким образом, построение карт распределения СРЗ позволяет идентифицировать различные формы существования  $\alpha$ -железа и определить их объемную долю, а также исследовать кинетику отпуска высокопрочных низколегированных конструкционных сталей. При анализе деформационных структур аустенитных и никелевых сплавов с использованием карт СРЗ может быть выявлена начальная стадия рекристаллизации и определена доля рекристаллизованной структуры, а также оценен размер пластической зоны в вершине трещины. Разработанные количественные методы анализа структурного состояния на основе значений СРЗ использованы для оценки металлургического качества металла и контроля соблюдения технологических режимов отпуска конструктивных элементов глубоководной морской техники из высокопрочных сталей, корректировки технологии прокатки и интервала термической обработки листов из азотсодержащей стали марки 04X20H6Г11М2АФБ, оптимизации температурно-скоростного режима горячей пластической деформации крупногабаритных поковок из никелевого сплава ХН55МВЦ-ИД.

**В пятой главе** обосновано использование методики приготовления тонких, прозрачных для электронов сечений частиц микронного и субмикронного диапазона размеров для их идентификации и исследований внутренней структуры с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Для приготовления сечений использован фокусированный ионный пучок (ФИП). Новизна подхода заключается в приготовлении тонкого сечения исследуемой частицы в центре полудиска диаметром 3 мм. Такой подход позволяет получить утоненное сечение всей частицы после прецизионного стравливания с помощью ФИП материала,

окружающего исследуемую частицу. Изготовленный полудиск с утоненным участком, содержащим сечение исследуемой частицы, может быть размещен в держателе просвечивающего электронного микроскопа для проведения идентификации и исследования внутренней структуры частицы. На рисунке 13 представлена схема изготовления тонкого, прозрачного для электронов сечения частицы карбида хрома микронного диапазона размеров после испытаний сплава жаропрочного сплава 45X26H33C2B2 на длительную прочность. При приготовлении тонкого сечения частицы, обнаруженной на поверхности шлифа, с последующим извлечением ее с использованием иглы микроманипулятора и фиксацией на полусетке для просвечивающей электронной микроскопии, как правило, удается получить сечение лишь половины исследуемой частицы.

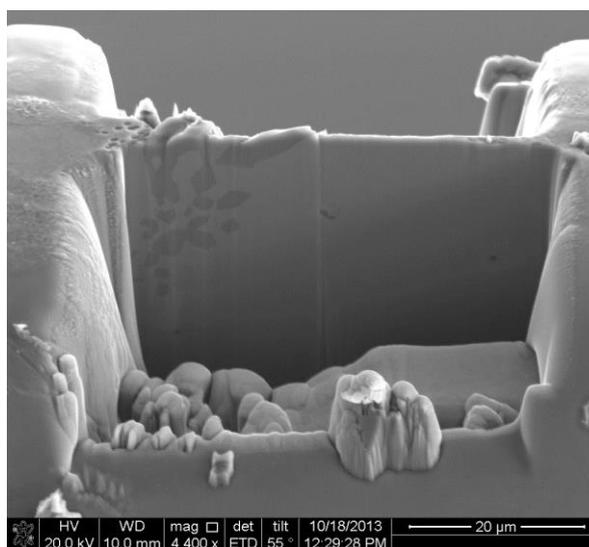
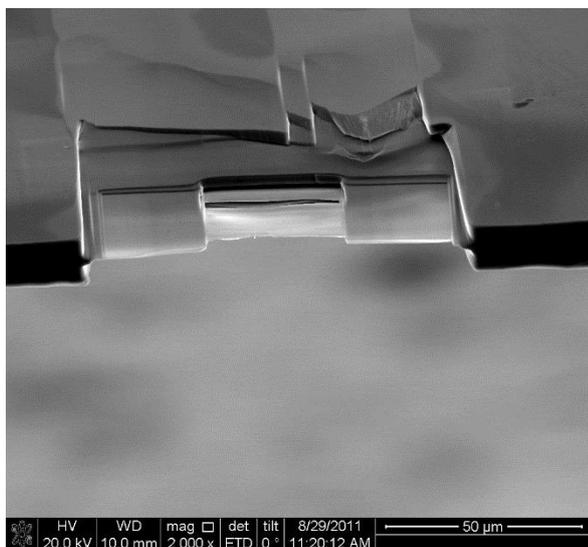
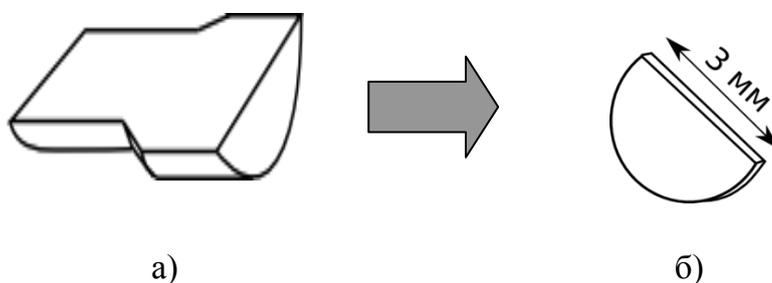


Рисунок 13 – Схема изготовления тонких, прозрачных для электронов сечений частиц микронного и субмикронного диапазона размеров с использованием двулучевого электронно-ионного растрового микроскопа: головка образца после испытаний на длительную прочность – а), механически изготовленный и утоненный полудиск – б), утоненный ионами фрагмент полудиска, содержащий сечение исследуемой частицы – в), г).

С использованием предложенного метода проведена идентификация и исследовано внутреннее строение частицы интерметаллидной G-фазы

стехиометрического состава  $Nb_6Ni_{16}Si_7$ , образующейся из дисперсных частиц карбида ниобия при высокотемпературной выдержке и испытаниях на длительную прочность жаропрочных сплавов. Установление типа кристаллической решетки G-фазы позволило провести количественные исследования изменения фазового состава жаропрочных сплавов в результате предварительной высокотемпературной выдержки и испытаний на длительную прочность, используя метод ДОЭ. В результате проведенных исследований установлен температурный интервал существования G-фазы в сплаве 45X26H33C2B2 – 800÷1000 °С, а также положительное влияние на длительную прочность увеличения содержания G-фазы после предварительной высокотемпературной выдержки. Установленный при температуре 900 °С максимум зависимости длительной прочности от температуры предварительной изотермической выдержки соответствует максимальному содержанию G-фазы перед началом испытаний.

Анализ траектории трещин, развивающихся в жаропрочных сплавах под нагрузкой, позволяет сделать вывод о положительном влиянии трансформации карбида ниобия в G-фазу, поскольку микротрещины, преимущественно развивающиеся по границам ячеек литой структуры, огибают скопления интерметаллидных частиц G-фазы или образуют ответвления при встрече с ними, рисунок 14. Установлено, что частицы интерметаллидной G-фазы имеют меньшие значения микротвердости по сравнению с карбидами хрома, вероятно, они способны пластически деформироваться при высокой температуре, притупляя распространяющиеся микротрещины, блокируя их дальнейшее распространение.

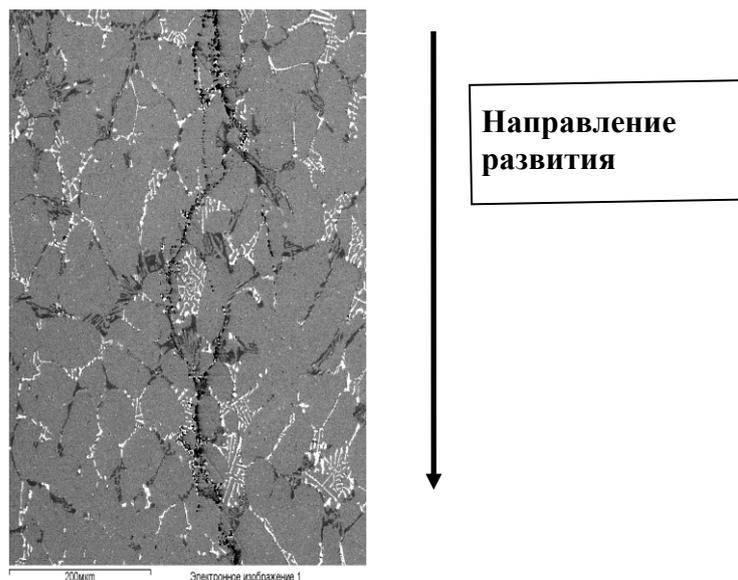


Рисунок 14 – Изменения траектории развивающейся микротрещины в сплаве 45X26H33C2B2 при температуре 900 °С под нагрузкой 40 МПа. Изображение в контрасте атомного номера (Z-контрасте), частицы G-фазы имеют более светлый контраст, частицы карбида хрома более темный.

Исследования, проведенные методом высокотемпературной рентгеновской дифракции, позволили установить уменьшение интегральной ширины дифракционных линий G-фазы в процессе выдержки при температуре 900 °С. Это свидетельствует о снижении межфазных напряжений на границе с аустенитной матрицей, что обеспечивает повышение жаропрочности при превращении карбида ниобия в интерметаллидную G-фазу, кристаллическая решетка которой практически когерентна аустенитной матрице.

С использованием методики приготовления тонких сечений с помощью ФИП проведены исследования частиц карбида ниобия и карбида хрома в жаропрочных сплавах. В результате этих исследований подтверждено поликристаллическое строение карбидных частиц, установлен полиморфизм карбида ниобия в исходном литом состоянии, рисунок 15-а, а также формирование на его поверхности тонких прослоек карбида хрома стехиометрического состава  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , нехарактерного для исходного состояния. Подтверждена трансформация в результате высокотемпературной выдержки карбида хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , формирующегося после кристаллизации, в карбид хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , сопровождающаяся снижением межфазных напряжений. Внутри частиц карбида хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  микронного диапазона размеров после высокотемпературной выдержки при температуре 1150 °С обнаружены частицы карбида ниобия  $\text{Nb}_2\text{C}$  размером до 20 нм, рисунок 15-б.

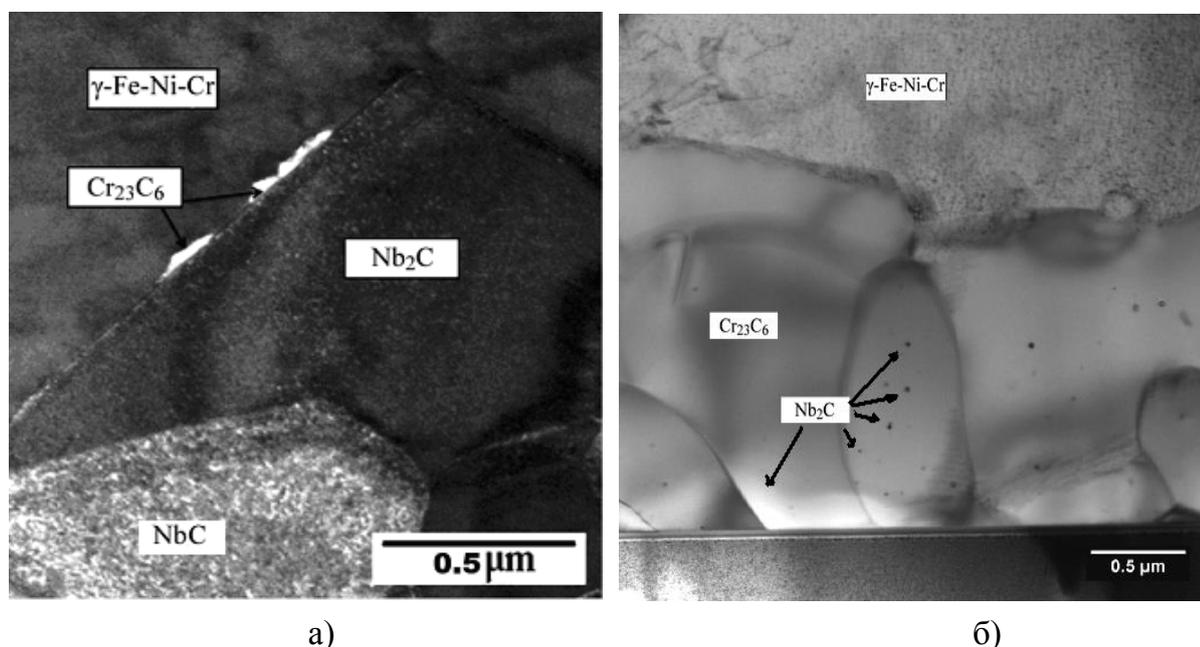


Рисунок 15 – Полиморфизм частицы карбида ниобия, тонкие прослойки карбида хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  на поверхности карбида ниобия в исходном литом состоянии – а), нанометровые частицы карбида ниобия  $\text{Nb}_2\text{C}$  в карбиде хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  после изотермической выдержки при температуре 1150 °С – б).

Приготовление тонких сечений исследуемых объектов с использованием растрового двулучевого электронно-ионного микроскопа с последующим исследованием деталей микроструктуры с высоким разрешением в просвечивающем электронном микроскопе может быть также использовано для исследования состояния поверхностей раздела тонких покрытий с подложкой, межфазных границ в композитных материалах, неразъемных соединений металлов, полученных диффузионной сваркой или сваркой взрывом.

**В шестой главе** рассмотрены основные подходы, на которых основана методика количественного фазового анализа дисперсных выделений в жаропрочных сплавах для пиролизных установок нефтехимического синтеза, а также результаты использования этой методики для оценки структурно-фазовых изменений в результате испытаний на длительную прочность и в процессе эксплуатации. В основу методики положена предварительная идентификация всех типов частиц дисперсных фаз с использованием рентгеноспектрального микроанализа и дальнейшая дифференциация выявленных типов по уровню контраста изображения в режиме обратнорассеянных электронов. Далее с использованием программ цифровой обработки изображений полутоновое изображение участка поверхности шлифа трансформируется в 2-х, 3-х или 4-х тоновое изображение, в зависимости от количества типов обнаруженных частиц. Для этого на распределении интенсивности сигнала обратнорассеянных электронов в пределах получаемого изображения дискриминируется соответствующее количество пороговых значений интенсивности сигнала, после чего участки изображения, имеющие интенсивность сигнала в пределах заданных пороговых значений, выделяются каким-либо цветом, рисунок 16. Далее производится подсчет количества пикселей, попадающих в тот или иной выделенный диапазон, и определяется объемная доля фазы. В обосновании методики рассмотрены условия приготовления шлифов исследуемого сплава, принципы выбора оптимального размера поля, условий получения изображений. Показано, что проведение определений количественного фазового анализа возможно в 2-х вариантах:

- автоматизированном, при котором может быть последовательно проанализировано большое количество полей в случае значительного различия контраста определяемых фаз;
- «ручном» в случае незначительных различий контраста при необходимости тонкой подстройки порогов яркости на каждом анализируемом поле.

Разработанная методика позволяет эффективно исследовать количественные изменения объемной доли и морфологии дисперсных фаз различных типов в жаропрочных жаростойких сплавах в результате высокотемпературной выдержки,

испытаний на длительную прочность и эксплуатации в составе промышленных установок, что непосредственным образом может влиять на ресурс сплава при эксплуатации.

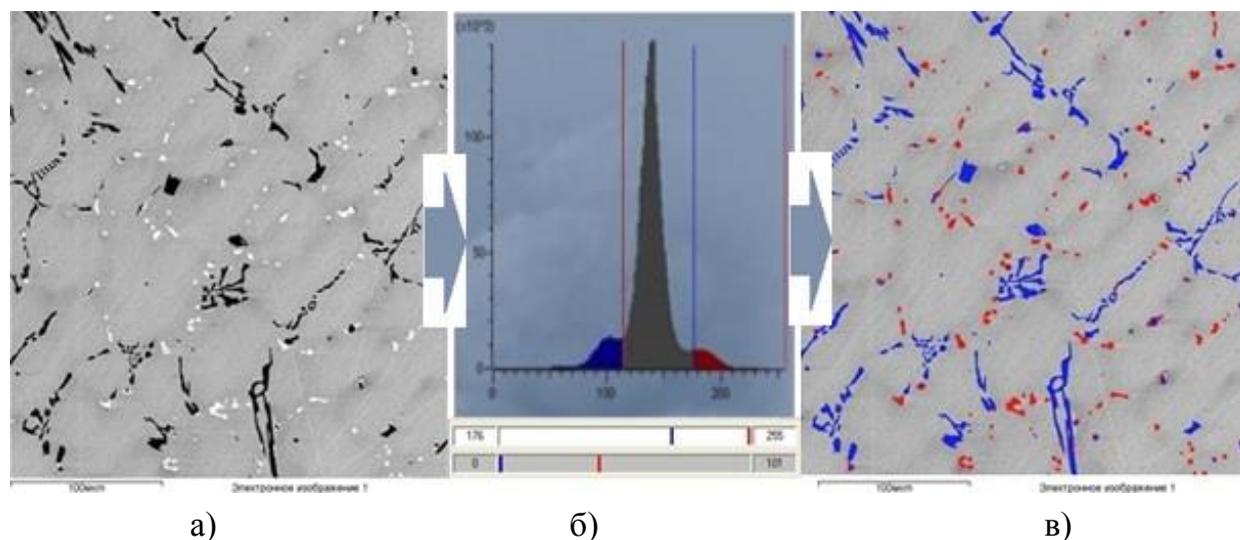


Рисунок 16 – Получение 3х тонового изображения структуры сплава типа 50X32H43C2B2: полутоновое изображение в режиме обратноотраженных электронов – а), распределение интенсивности видеосигнала в пределах кадра и установленные пороги яркости – б), 3-х тоновое изображение того же участка – в).

Разработанная методика количественного фазового состава использована для оптимизации состава разрабатываемого сплава повышенной жаропрочности, обеспечивающего работоспособность реакционных змеевиков при температуре 1100 °С. Для этого выплавлен ряд модельных сплавов базовой композиции 50X32H43 с варьируемым содержанием ниобия от 0 до 2.8 % масс. Для исследуемых модельных сплавов проведены исследования фазового состава в исходном состоянии, после высокотемпературной выдержки при температуре 900 °С и 1000 °С, а также после испытаний на длительную прочность при этих же температурах. Вместе с этим проведено определение кратковременных механических свойств при температуре 20 °С и 900 °С и длительной прочности при температуре 900 °С и 1000 °С. На основании комплекса проведенных исследований модельных сплавов оптимизирована система легирования жаропрочного сплава, рекомендовано содержание ниобия от 0.85 до 1.35 % масс., создан свариваемый сплав 45X32H43СБ. Проведенные исследования металла центробежно-литой трубы ( $\varnothing 118,5 \times 14$  мм), изготовленной из опытной плавки сплава 45X32H43СБ, показали, что по кратковременным механическим свойствам разработанный сплав превосходит показатели зарубежных аналогов KHR45A и ET45Micro (фирмы Kubota Corp. и Schmidt + Clemens GmbH), а по длительной прочности при температуре 1000 °С и

1100 °С не уступает гарантированным значениям для зарубежных аналогов, рисунок 17.

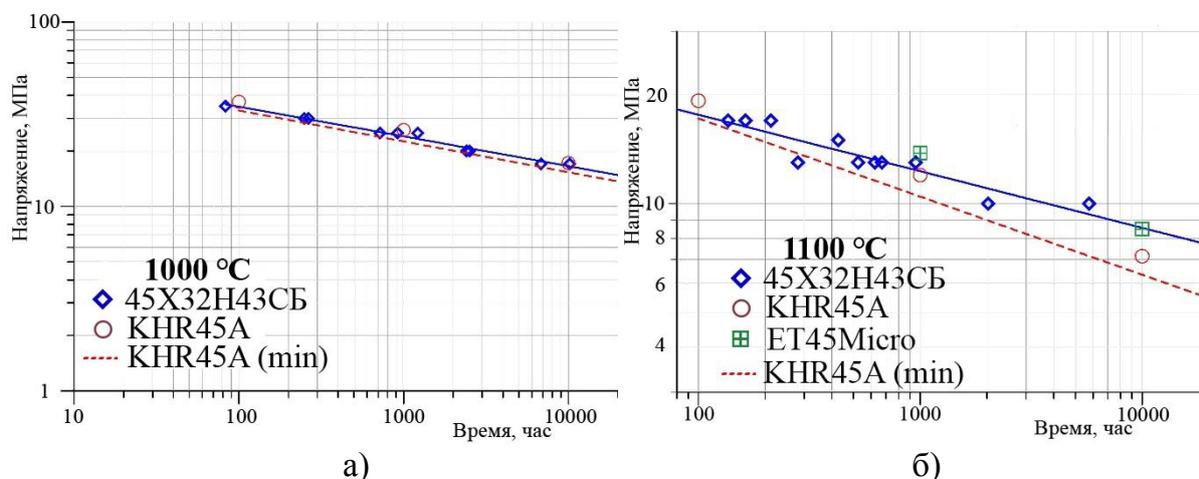


Рисунок 17 – Расчетные кривые длительной прочности при температурах 1000 °С - а) и 1100 °С – б). Сплошные линии – сплав 45X32H43CB, пунктирные линии – минимальные значений длительной прочности сплава KHR45A при тех же температурах.

С использованием разработанной методики количественного фазового анализа проведены исследования изменений состава жаропрочных сплавов в результате эксплуатации в составе пиролизных установок. Впервые получены профили распределения элементов и дисперсных фаз по сечению стенки реакционной трубы из сплава 45X26H33C2B2, отработавшей 4 тысячи часов в составе реакционного змеевика, а также из сплава ET45 Micro после эксплуатации в течение шести лет. Показано, что после 4 тысяч часов эксплуатации у внутренней стенки трубы формируется слой, не содержащий карбидов и значительно обедненный хромом протяженностью около 0.2 мм. Далее следует зона науглероживания протяженностью около 3 мм, в которой объемная доля карбидов хрома сначала резко возрастает до 25 % об., а затем плавно снижается до характерных для этого сплава 5±6 % об. С использованием рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) в сплаве ET45 Micro после шести лет эксплуатации обнаружено два типа карбидов хрома  $Cr_7C_3$  – у внешней стенки трубы и  $Cr_3C_2$  – у внутренней. Следует отметить, что о присутствии карбида  $Cr_3C_2$  в жаропрочных сплавах в результате науглероживания при эксплуатации в литературных источниках не упоминается. Заметное различие Z-контраста изображения выявленных карбидов позволило построить профили распределения фаз и элементов по сечению стенки трубы, рисунки 18 и 19.

Содержание углерода, определенное абсорбционным методом при сжигании послойно отобранной стружки в токе кислорода представлено на рисунке 18 вместе с профилями карбидных фаз. Отчетливо видно, что тип карбида меняется с

понижением содержания углерода в металле. В результате сильного обеднения твердого раствора сплава хромом происходит фазовое превращение аустенитного твердого раствора в ОЦК-структуру никеля, в результате которого сплав приобретает ферромагнитные свойства.

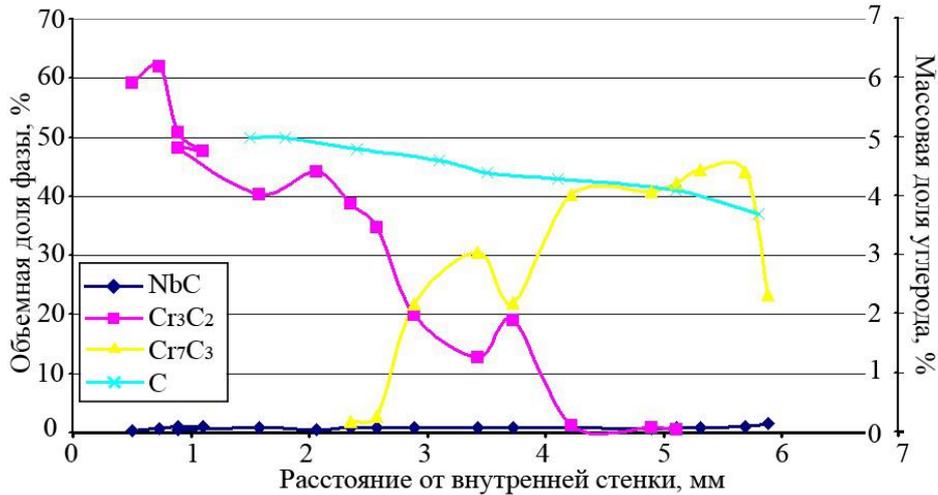


Рисунок 18 – Профиль распределения фаз по сечению стенки реакционной трубы пиролизной установки из сплава ET45 Micro после шести лет эксплуатации.

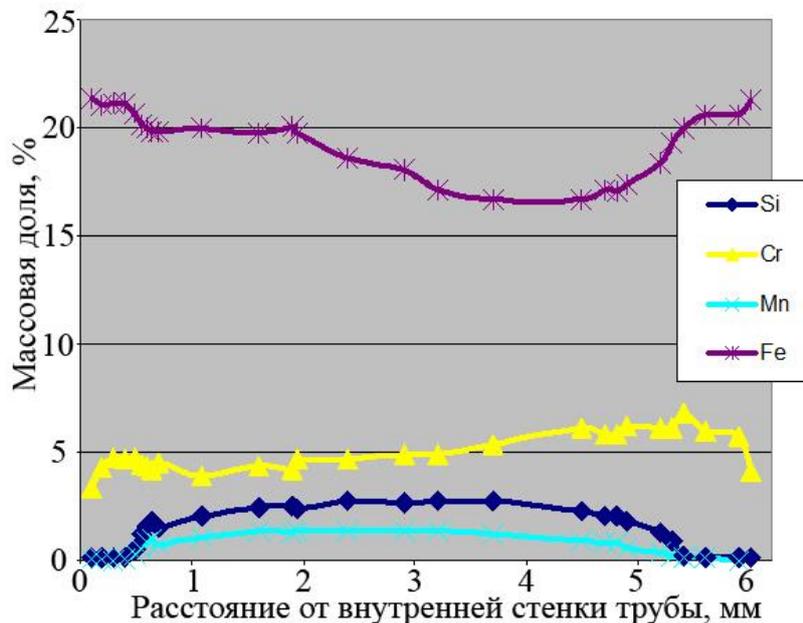


Рисунок 19 – Профиль распределения элементов по сечению стенки реакционной трубы пиролизной установки из сплава ET45 Micro после шести лет эксплуатации.

С использованием растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследовано взаимодействие жаропрочных сплавов с атмосферным азотом при предварительной высокотемпературной выдержке и испытаниях на длительную прочность. Взаимодействие с азотом начинается при

температуре 900 °С, при увеличении температуры процесс интенсифицируется. Показано, что наиболее интенсивно взаимодействие происходит при испытаниях на длительную прочность в результате надрыва за счет деформации поверхностного оксидного слоя, служащего барьером для проникновения азота в металл, и при выходе на поверхность вторичных микротрещин, формирующихся под воздействием приложенной нагрузки. Выявлено два механизма взаимодействия с азотом. При медленном диффузионном проникновении через оксидный слой азот связывается дисперсными фазами: карбидами ниобия и хрома, а также G-фазой. При больших потоках азота, проникающего в металл в результате разрыва оксидного слоя или по микротрещинам, образуются нитриды/карбонитриды хрома, приводящие к разлегированию аустенитного твердого раствора по хрому и локальному снижению сопротивлению деформации, рисунок 20.

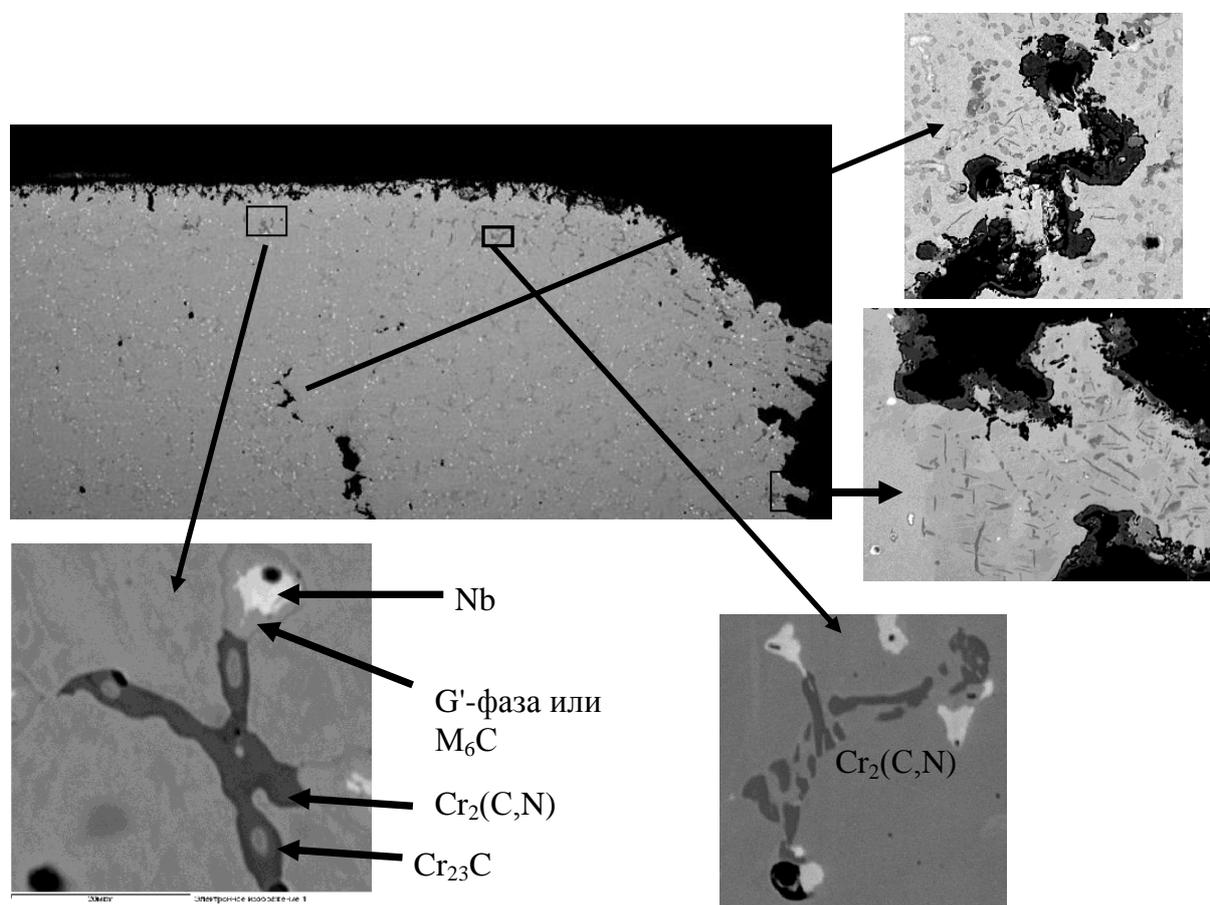


Рисунок 20 – Схема проникновения атмосферного азота при испытаниях на длительную прочность сплава 45X26H33C2B2 при температуре 1150 °С.

Установлено, что в интервале температур 1000÷1150 °С карбиды ниобия, G-фаза, а также карбиды хрома  $Cr_{23}C_6$  при взаимодействии с проникающим азотом образуют фазу системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N. Примечательно, что в модельном сплаве, не содержащем ниобия, при температуре 1000 °С образуется подобная фаза, в

которой ниобий замещается хромом. В Таблице 2 представлены средние составы азотсодержащей фазы в сплаве, легированном ниобием и в модельном сплаве, не содержащем ниобия, а также разность содержания элементов в этих фазах. Видно, что с приемлемой точностью состав сохраняется с учетом замещения ниобия хромом.

Таблица 2 – Сопоставление стехиометрического состава азотсодержащей фазы в сплавах базовой композиции 45X32H43C с различным содержанием ниобия, образующейся при температуре 1000 °С

Содержание ниобия, % масс.	N	Si	V	Cr	Fe	Ni	Nb
	Атомная доля, %						
0	12.5	15.1	0	42.5	1.2	28.7	0
0.87	11.6	14.7	0.4	32.6	1.6	27.9	11.0
Разность	<b>0.9</b>	<b>0.4</b>	<b>-0.4</b>	<b>9.9</b>	<b>-0.4</b>	<b>0.8</b>	<b>-11.0</b>

По данным РФА установлено, что обнаруженная фаза имеет гранцентрированную кубическую решетку с параметром  $a=1,124$  нм, что весьма близко к значению, ранее установленному для G-фазы, образовавшейся в сплаве 20X21H43C2B2 после длительной выдержки в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра при температуре 900 °С. Однако детальный анализ литературных источников показал, что подобную решетку и состав может иметь карбид стехиометрии  $M_6C$ , параметр кристаллической решетки которого изменяется в диапазоне от 1.062 до 1.149 нм в зависимости от состава. Несмотря на невозможность однозначной идентификации по составу и параметру кристаллической решетки ряд косвенных факторов указывает на интерметаллидную, а не карбидную природу обнаруженной азотсодержащей фазы. Во-первых, при проведении локального анализа элементного состава обнаружены частицы азотсодержащей фазы, не содержащие углерода. Во-вторых, при анализе микроструктуры сплава 45X32H43CB после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °С в приповерхностном слое, обедненном углеродом, хромом и кремнием за счет селективного окисления обнаружены частицы карбида ниобия, тогда как в более удаленных от поверхности участках практически все частицы карбида ниобия трансформируются в азотсодержащую фазу системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N. Это свидетельствует о том, что определяющими элементами для формирования азотсодержащей фазы являются кремний и хром, а не углерод, что косвенным образом указывает на ее интерметаллидную природу.

Следует отметить, что в исследованных образцах радиантных труб после эксплуатации не обнаружено продуктов взаимодействия с азотом. По-видимому, поверхностные оксидные слои, сформировавшиеся на внешней стенке трубы в радиантных камерах при работе газовых горелок, а также на внутренней стенке в условиях науглероживания поверхности, обеспечивают более эффективный барьер для диффузии атмосферного азота в металл трубы, по сравнению с оксидными слоями, образующимися на поверхности при окислении в атмосферных условиях.

Предложенная методика количественного фазового анализа может быть также использована для анализа композитных материалов, неметаллических включений в сталях и сплавах, выделений вторичных фаз в результате теплового старения аустенитных сталей.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Разработанный комплекс количественных методов электронной микроскопии, основанных на современных подходах к определению локального элементного и фазового состава, обеспечивает выявление основных закономерностей структурных и фазовых превращений при деформировании, закалке и отпуске конструкционных сталей, а также в процессе эксплуатации и испытаний на длительную прочность жаропрочных сплавов.

### **I. Метод выявления границ, совмещенный с определением ориентировок первичных аустенитных зерен, на основе анализа разориентировок на границах кристаллитов превращенной структуры в сталях бейнитного и мартенситного класса.**

1. Разработан метод экспресс-выявления границ, совмещенный с определением ориентировок первичных аустенитных зерен, в сталях мартенситного и бейнитного класса с использованием стандартного программного обеспечения для отображения информации о локальных ориентировках кристаллитов, накапливаемой при исследованиях методом дифракции обратнорассеянных электронов. Метод основан на выделении на карте, отображающей структуру исследованного участка, диапазона углов разориентировок  $21 \div 47^\circ$  на границах зерен превращенной структуры и позволяет выявить значительную долю границ первичных аустенитных зерен.

2. Разработан метод выявления контуров границ первичных аустенитных зерен с помощью специализированных программных пакетов на основе исключения всех границ кристаллитов превращенной структуры, лежащих вне

пределов межвариантных разориентировок кристаллитов, сформировавшихся из одного первичного аустенитного зерна, и последующего замыкания разорванных контуров по границам блоков превращенной структуры при последовательном уменьшении угла толерантности по алгоритму, исключающему многократное ветвление границ на тройных стыках блочной структуры за счет неопределенности измеренных ориентировок.

3. Проведенная верификация метода с использованием карт ориентировок остаточного аустенита, вакуумного травления границ зерен в аустенитной области, исключения всех границ кристаллитов превращенной структуры, лежащих в пределах межвариантных разориентировок, подтвердила правильность выявления границ первичных аустенитных зерен по диапазону углов разориентировок  $21 \div 47^\circ$  на границах зерен превращенной структуры.

## **II. Метод идентификации и количественного анализа структурных составляющих (феррита, бейнита, мартенсита) в конструкционных сталях феррито-бейнитного и бейнитно-мартенситного классов на основе данных определения средних разориентировок в пределах зерна.**

4. Установлено, что использование параметра средней разориентировки по зерну позволяет проводить идентификацию и количественные определения объемной доли структурных составляющих низкоуглеродистых высокопрочных сталей: мартенсита, бейнита, феррита, имеющих практически идентичную кристаллическую структуру. Показана применимость используемого методического подхода для количественного анализа речных структур бейнитно-мартенситных сталей, анализ которых с использованием оптической микроскопии весьма затруднителен.

5. Обоснована и верифицирована шкала значений средней разориентировки по зерну для дифференциации и идентификации, а также определения объемной доли структурных составляющих в низкоуглеродистых высокопрочных сталях бейнитно-мартенситного и ферритно-бейнитного классов.

## **III. Метод исследования кинетики отпуска мартенситных сталей и определения объемной доли отпущенного мартенсита.**

6. Обоснована эффективность использования карт средней разориентировки по зерну и анализа распределений его значений для исследования кинетики отпуска высокопрочных сталей. Использование метода позволило обнаружить различия устойчивости к отпуску элементов мартенситной структуры, оценить кинетику этого процесса, а также определить объемную долю отпущенного мартенсита и визуализировать его расположение на изображении микроструктуры. Комплексное использование значений средней разориентировки по зерну совместно с анализом

спектров межвариантных разориентировок позволило выявить рост двойниково-связанных структурных элементов мартенсита с разориентировкой соответствующей вариантам V1/V2 при проведении процесса отпуска при температуре 660 °С.

7. На примере высокопрочной азотистой стали продемонстрирована эффективность использования средней разориентировки по зерну для оптимизации режимов термообработки листового проката с целью обеспечения постдеформационной статической рекристаллизации аустенитной структуры. Выявлено, что термообработка при 1000 °С не обеспечивает полноту завершения рекристаллизации, тогда как при температуре 1100 °С процесс рекристаллизации завершается практически полностью. Использование карт средней разориентировки по зерну позволило определить условия деформации, обеспечивающих протекание процессов рекристаллизации высоконикелевого сплава ХН55МВЦ-ИД. Показано, что построение карт параметра средней разориентировки по зерну позволяет эффективно выявлять рекристаллизованные элементы структуры даже в самой начальной и неустойчивой стадии процесса.

#### **IV. Метод количественного фазового анализа жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов.**

8. Метод количественного фазового анализа, основанный на дифференциации частиц дисперсных фаз по уровню контраста изображения в режиме обратноотраженных электронов и определении объемной доли по количеству пикселей, попадающих в заданный для каждой фазы диапазон контраста изображения, эффективен для контроля фазового состава жаропрочных сплавов, существенно расширяет диапазон определяемых значений по сравнению с традиционным методом рентгенофазового анализа.

9. С использованием разработанного метода оптимизировано содержание ниобия для получения свариваемого сплава, обеспечивающего жаропрочность при температуре до 1100 °С, получены профили распределения фаз по сечению стенки радиантной трубы, эксплуатирующейся в составе пиролизной установки, позволяющие определить ее дальнейшую работоспособность.

#### **V. Метод приготовления тонких, прозрачных для электронов сечений частиц микронного и субмикронного диапазона размеров для их идентификации и исследований внутренней структуры.**

10. Приготовление тонких, прозрачных для электронов сечений частиц микронного диапазона размеров позволило провести высокоразрешающие исследования их внутренней структуры с использованием просвечивающей электронной микроскопии. В результате выявлено поликристаллическое строение частиц карбидов ниобия и хрома, интерметаллидной G –фазы, установлен

полиморфизм карбида ниобия в исходном литом состоянии жаропрочного жаростойкого сплава 45X26H33C2B2, внутри частиц карбида хрома  $Cr_{23}C_6$  микронного диапазона размеров после изотермической выдержки при температуре 1150 °С обнаружены частицы карбида ниобия  $Nb_2C$  размером до 20 нм.

#### **VI. Механизмы и кинетика фазовых превращений в жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавах в процессе эксплуатации и испытаний на длительную прочность.**

**11.** Установлена корреляция между значениями длительной прочности после предварительной изотермической выдержки и содержанием интерметаллидной G-фазы. Максимум длительной прочности при температуре 900 °С соответствует максимальному содержанию G-фазы перед началом испытаний. Выявлено снижение межфазных напряжений на границе с аустенитной матрицей и G-фазой в процессе выдержки при температуре 900 °С. Установлен температурный интервал существования G-фазы в сплаве 45X26H33C2B2 – 800÷1000 °С. О положительном влиянии G-фазы на жаропрочность указывают исследования траекторий микротрещин, формирующихся при испытаниях на длительную прочность.

**12.** Исследования микроструктуры жаропрочных железохромникелевых сплавов после длительных изотермических выдержек и испытаний на длительную прочность выявили продукты взаимодействия с атмосферным азотом при температуре испытаний более 900 °С. Показано, что надрывы поверхностной оксидной пленки при деформации, а также образование вторичных микротрещин, выходящих на поверхность, приводит к интенсивному взаимодействию с атмосферным азотом и к образованию значительного количества карбонитридов хрома. Переход хрома из аустенитного твердого раствора в карбонитриды вызывает локальное обеднение аустенитной матрицы и снижение сопротивления деформации, что отрицательно сказывается на жаропрочности.

**13.** Установлено, что медленное проникновение атмосферного азота через поверхностную оксидную пленку по диффузионному механизму приводит к фазовым превращениям дисперсной системы. Частицы G-фазы, в интервале температур 900÷1000 °С, а также частицы карбида ниобия при температуре 1100÷1150 °С трансформируются в фазу системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N с гранцентрированной кубической решеткой с параметром 1.124 нм, в фазы подобного стехиометрического состава трансформируются и частицы карбида хрома при температуре от 1000 °С до 1150 °С.

\*\*\*

С использованием разработанных и внедренных в практические исследования методов структурно-фазового анализа разработаны стали для конструкций

арктического использования и деталей почвообрабатывающих механизмов, разработаны режимы горячей пластической деформации высокоазотистых сталей и никелевого сплава ХН55МВЦ-ИД, оптимизирован состав жаропрочного жаростойкого сплава, обеспечивающего работоспособность при температуре 1100 °С.

**Основное содержание диссертации представлено в следующих работах, опубликованных в научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ:**

1. **Петров, С.Н.** Исследование характеристик жаропрочности металла центробежно-литых труб, изготовленных из сплава 45Х32Н43СБ, и их сварных соединений при температурах до 1150 °С. Часть 1. Жаропрочность труб при температурах до 1100 °С / А.С. Орыщенко, Ю.А. Уткин, И.П. Попова, **С.Н. Петров**, А.В. Цеменко // **Вопросы материаловедения**. – 2020. – № 2 (102). – С. 1–13.

2. **Петров, С.Н.** Выбор режимов горячей пластической деформации крупногабаритных заготовок по критерию распределения механической энергии / Б.К. Барахтин, **С.Н. Петров**, К.А. Охалкин, Ю.М. Маркова, Е.А. Васильева // **Металлург**. – 2020. – № 7. – С. 91–96.

3. **Петров, С.Н.** Структурные особенности высокотемпературного окисления литого жаропрочного сплава HP40NbTi. Часть II. Эволюция микроструктуры и фазового состава / С.Ю. Кондратьев, **С.Н. Петров**, Г.П. Анастасиади, А.В. Цеменко // **Металловедение и термическая обработка металлов**. – 2020. – № 1 (775). – С. 47–56.

**Petrov, S.N.** Structural features of cast refractory alloy HP40NBТИ high-temperature oxidation. Part 2. Microstructure and Phase Composition Evolution / S.Y. Kondrat'ev, **S.N. Petrov**, G.P. Anastasiadi, A.V. Tsemenko // **Metal Science and Heat Treatment**. – 2020. – Vol. 62. – № 1-2. – P. 46–54.

4. **Петров, С.Н.** Структурные особенности высокотемпературного окисления литого жаропрочного сплава HP40NbTi. Часть I. Кинетика окисления / С.Ю. Кондратьев, **С.Н. Петров**, Г.П. Анастасиади, А.В. Цеменко // **Металловедение и термическая обработка металлов**. – 2020. – № 1 (775). – С. 35–46.

**Petrov, S.N.** Structural features of cast refractory alloy HP40NBТИ high-temperature oxidation. Part I. Evolution of microstructure and phase composition / S.Y. Kondrat'ev, **S.N. Petrov**, G.P. Anastasiadi, A.V. Tsemenko // **Metal Science and Heat Treatment**. – 2020. – Vol. 62. – № 1-2. – P. 35–45.

5. **Петров, С.Н.** Структурные изменения в горячедеформированном никелевом сплаве в отображении карт процесса диссипации механической энергии / Б.К. Барахтин, Е.А. Васильева, Ю.М. Маркова, К.А. Охапкин, **С.Н. Петров** // **Физика металлов и металловедение.** – 2019. – Т. 120. – № 9. – С. 931–935.

**Petrov, S.N.** Structural changes of a hot-deformed nickel alloy in mechanical energy dissipation processing maps / В.К. Barakhtin, Е.А. Vasil'eva, Ю.М. Markova, К.А. Okhapkin, **S.N. Petrov** // **Physics of Metals and Metallography.** – 2019. – Vol. 120. – № 9. – P. 853–857.

6. **Петров, С.Н.** Сопротивление хрупкому разрушению высокопрочной среднелегированной стали и его связь с параметрами структурного состояния / С.А. Голосиенко, А.В. Ильин, А.А. Лаврентьев, М.С. Михайлов, Г.Д. Мотовилина, **С.Н. Петров**, К.Е. Садкин // **Вопросы материаловедения.** – 2019. – № 3 (99). – С. 128–147.

7. **Petrov, S.N.** The mechanisms of scale and subsurface diffusion zone formation of heat-resistant HP40NbTi alloy at long-term high-temperature exposure / S.Yu. Kondrat'ev, G.P. Anastasiadi, A.V. Ptashnik, **S.N. Petrov** // **Materialia.** – 2019. – Vol. 7. – Art. 100427.

8. **Petrov, S.N.** Evolution of the microstructure and phase composition of a subsurface of cast HP-type alloy during a long-term high-temperature aging / S.Yu. Kondrat'ev, G.P. Anastasiadi, A.V. Ptashnik, **S.N. Petrov** // **Materials Characterization.** – 2019. – Vol. 150. – P. 166–173.

9. **Петров, С.Н.** Экспресс-метод определения границ бывшего аустенитного зерна в сталях бейнитно-мартенситного класса по локальным ориентировкам превращенной структуры / **С.Н. Петров**, А.В. Пташник // **Металловедение и термическая обработка металлов.** – 2019. – № 5 (767). – С. 15–21.

**Petrov, S.N.** Rapid Method for Determining Boundaries of Former Austenite Grains in Bainitic-Martensitic Steels from Local Orientations of Structural / **S.N. Petrov**, A.V. Ptashnik // **Metal Science and Heat Treatment.** – 2019. – Vol. 61. – № 5–6. – P. 280–286.

10. **Petrov, S.N.** Kinetics of the High-Temperature Oxidation of Heat-Resistant Statically and Centrifugally Cast HP40NbTi Alloys / S.Yu. Kondrat'ev, G.P. Anastasiadi, A.V. Ptashnik, **S.N. Petrov** // **Oxidation of Metals.** – 2019. – Vol. 91. – № 1–2. – P. 33–53.

11. **Петров, С.Н.** Панорамный кристаллографический анализ эволюции структуры при отпуске низкоуглеродистой мартенситной стали / А.А. Зисман, Н.Ю. Золоторевский, **С.Н. Петров**, Е.И. Хлусова, Е.А. Яшина // **Металловедение и термическая обработка металлов.** – 2018. – № 3 (753). – С. 10–17.

**Petrov, S.** Panoramic Crystallographic Analysis of Structure Evolution in Low-Carbon Martensitic Steel under Tempering / A. Zisman, N. Zolotarevsky, **S. Petrov**, E. Hlusova, E. Yashina // **Metal Science and Heat Treatment**. – 2018. – Vol. 60. – № 3–4. – P. 142–149.

12. **Petrov, S.N.** Extraction of prior grain boundaries from interfaces of martensite based on particular statistics for inter-variant disorientations / A.A. Zisman, D.R. Kolomoets, N.Yu. Zolotarevsky, **S. N. Petrov** // **Letters on Materials**. – 2018. – № 8 (4). – P. 436–441.

13. **Петров, С.Н.** Структура износостойкой среднеуглеродистой стали после горячей деформации на молотовых штампах и термической обработки / Т.В. Князюк, **С.Н. Петров**, В.В. Рябов, Е.И. Хлусова // **Металловедение и термическая обработка металлов**. – 2017. – № 9 (747). – С. 14-21.

**Petrov, S.** Structure of a Wear-Resistant Medium-Carbon Steel After Hot Deformation in Hammer Dies and Heat Treatment / Т. Knyazyuk, **S. Petrov**, V. Ryabov, E. Hlusova // **Metal Science and Heat Treatment**. – 2018. – Vol. 59. – № 9–10. – P. 556–563.

14. **Петров, С.Н.** Строение упрочняющих частиц карбида ниобия в литых жаропрочных Fe-Cr-Ni сплавах / С.Ю. Кондратьев, Е.В. Святышева, Г.П. Анастасиади, **С.Н. Петров** // **Физика металлов и металловедение**. – 2017. – Т. 118. – № 7. – С. 693–704.

**Petrov, S.** Structure of strengthening particles of niobium carbide in Fe–Cr–Ni cast refractory alloys / S. Kondrat'ev, E. Svyatisheva, G. Anastasiadi, **S. Petrov** // **Physics of Metals and Metallography**. – 2017. – Vol. 118. – № 7. – P. 659–670.

15. **Petrov, S.N.** Investigation of the Origin of Coarse-Grained Bainite in X70 Pipeline Steels by EBSD Technique / N. Zolotarevsky, E. Kazakova, A. Kazakov, **S. Petrov**, S. Panpurin // **Materials Performance and Characterization**. – 2017. – Vol. 6. – № 3. – P. 281–291.

16. **Petrov, S.N.** Fragmented structure of Niobium Carbide Particles in as-cast Modified HP Alloys / S.Yu. Kondrat'ev, E.V. Sviatysheva, G.P. Anastasiadi, **S.N. Petrov** // **Acta materialia**. – 2017. – Vol. 127. – P. 267–276.

17. **Petrov, S.N.** Kinetics of the formation of intermetallic phases in HP-type heat-resistant alloys at long-term high-temperature exposure / S.Y. Kondrat'ev, G.P. Anastasiadi, **S.N. Petrov**, A.V. Ptashnik // **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**. – 2017. – Vol. 48. – № 1. – P. 482–492.

18. **Петров, С.Н.** Особенности строения дисперсных частиц карбида ниобия в структуре жаропрочных сплавов на основе Fe-25Cr-35Ni / С.Ю. Кондратьев, Е.В.

Святышева, С.Н. Петров // **Вопросы материаловедения.** – 2017. – № 1 (89). – С. 51–63.

**Petrov, S.** Structural Features of Niobium Carbide Disperse Particles in the Structure of Heat-Resistant Alloys Based on Fe–25Cr–35Ni System / S. Kondratiev, E. Sviatysheva, **S. Petrov** // **Inorganic A.B.: Applied Research.** – 2018. – Vol. 9. – Iss. 6. – P. 1035–1043.

19. **Петров, С.Н.** Приблизительный расчет науглероживания материала в оборудовании для высокотемпературного пиролиза углеводородов / Ю.А. Душин, А.З. Красильников, **С.Н. Петров**, И.П. Попова, А.В. Пташник // **Вопросы материаловедения.** – 2016. – № 2 (86). – С. 33–50.

20. **Петров, С.Н.** Анализ превращений карбидных фаз в сплаве 25Cr35Ni методом количественной электронной микроскопии / С.Ю. Кондратьев, А.В. Пташник, Г.П. Анастасиади, **С.Н. Петров** // **Металловедение и термическая обработка металлов.** – 2015. – № 7 (721). – С. 36–43.

**Petrov, S.** Analysis of Transformations of Carbide Phases in Alloy 25Cr35Ni by the Method of Quantitative Electron Microscopy / S. Kondrat'ev, A. Ptashnik, G. Anastasiadi, **S. Petrov** // **Metal Science and Heat Treatment.** – 2015. – Vol. 57. – № 7–8. – P. 402–409.

21. **Петров, С.Н.** Анализ причин образования трещин при горячей пластической деформации сплава марки ХН55МВЦ-ИД / А.Д.Каштанов, **С.Н. Петров**, А.С. Кудрявцев, К.А. Охупкин, Д.А. Груздев // **Вопросы материаловедения.** – 2015. – № 4 (84). – С. 18–22.

22. **Petrov, S.** Local Texture of Microstructural Inhomogeneities in Rolled Microalloyed / N. Zolotorevsky, S. Panpurin, A. Kazakov, O. Pakhomova, **S. Petrov** // «17th International Conference on Textures of Materials, ICOTOM 17» (Dresden, 24-29 августа 2014 г.). – **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 17. Ser.** – 2015. – Vol. 82. – P. 012109–012112.

23. **Petrov, S.N.** Effect of ausforming and cooling condition on the orientation relationship in martensite and bainite of low carbon steels / N.Y. Zolotorevsky, S.N. Panpurin, A.A. Zisman, **S.N. Petrov** // **Materials Chacterization.** – 2015. – Vol. 107. – P. 278-282.

24. **Петров, С.Н.** Количественная аттестация бейнитно-мартенситных структур высокопрочных легированных малоуглеродистых сталей методами сканирующей электронной микроскопии / А.А. Зисман, **С.Н. Петров**, А.В. Пташник // **Металлург.** – 2014. – № 11. – С. 91–95.

**Petrov, S.** Quantitative Verification of High-Strength Alloyed Steel Bainite-Martensite Structures by Scanning Electron Microscopy Methods / A. Zisman, **S. Petrov**, A. Ptashnik // **Metallurgist**. – 2015. – Vol. 58. – № 11-12. – P. 1019-1024.

**25. Петров, С.Н.** Исследования макрокристаллического строения центробежно-литых труб и количественный анализ дисперсных фаз в межграничном пространстве сплавов базовой композиции 50X32H43 при рабочих температурах / А.С. Орыщенко, Ю.А. Уткин, **С.Н. Петров**, А.В. Пташник // **Вопросы материаловедения**. – 2014. – № 2 (78). – С. 73–84.

**26. Петров, С.Н.** Трансформация структуры жаропрочного сплава 0,45С-26Cr-33Ni-2Si-2Nb при длительной высокотемпературной выдержке / А.И. Рудской, С.Ю. Кондратьев, Г.П. Анастасиади, А.С. Орыщенко, М.Д. Фукс, **С.Н. Петров** // **Металловедение и термическая обработка металлов**. – 2013. – № 10 (700). – С. 7–14.

**Petrov, S.** Transformation of the structure of refractory alloy 0.45C - 26Cr - 33Ni - 2Si - 2Nb during a long-term high-temperature hold / A. Rudskoy, S. Kondrat'ev, G. Anastasiadi, A. Oryshchenko, M. Fux, **S. Petrov** // **Metal Science and Heat Treatment**. – 2014. – Vol. 55. – № 9–10. – P. 517–525.

**27. Петров, С.Н.** Выбор режимов термической обработки сплава 20X21H43C2B2 по данным высокотемпературной рентгенографии / М.Л. Федосеев, А.В. Пташник, **С.Н. Петров**, Б.К. Барахтин, Ю.А. Уткин // **Вопросы материаловедения**. – 2013. – № 2 (74). – С. 30–36.

**Petrov, S.N.** Selection of modes for heat treatment of the alloy 21Cr43Ni2Mn2Si2Nb according to high-temperature x-ray diffraction methods / M. Fedoseev, A. Ptashnik, **S. Petrov**, B. Barahtin, Y. Utkin // **Inorganic Materials: Applied Research**. – 2013. – Vol. 4. – Iss. 6. – P. 502–507.

**28. Петров, С.Н.** Прогнозирование фазового состава жаропрочного сплава 45X26H33C2B2 в процессе стабилизации / Ю.А. Душин, А.С. Орыщенко, Ю.А. Уткин, А.З. Красильников, **С.Н. Петров** // **Вопросы материаловедения**. – 2013. – № 1 (73). – С. 58–71.

**Petrov, S.** Prediction of the phase composition of the refractory 45Cr26Ni33Si2Nb2 alloy in the process of stabilization / Y. Dushin, A. Oryshchenko, Y. Utkin, A. Krasil'nikov, **S. Petrov** // **Inorganic Materials: Applied Research**. – 2014. – Vol. 5. – Iss. 6. – P. 587–596.

**29. Петров, С.Н.** Исследование изменения структуры, фазового состава и механических свойств сплава 45Х26Н33С2Б2 при высокотемпературных испытаниях на длительную прочность металла центробежно-литой трубы / А.С. Орыщенко, Ю.А. Уткин, **С.Н. Петров**, Е.В. Нестерова, М.С. Михайлов-Смольняков // Вопросы материаловедения. – 2012. – № 2 (70). – С. 33–44.

**Petrov, S.** Investigation of transformations of structure, phase composition, and mechanical properties of 45Cr26Ni33Si2Nb2 alloy during high-temperature test for long-term strength of metal of a centrifugal casting pipe / A. Oryshchenko, Y. Utkin, **S. Petrov**, E. Nesterova, M. Mikhailov-Smol'nyakov // **Inorganic Materials: Applied Research.** – 2013. – Vol. 4. – Iss. 6. – P. 494-501.

Подписано в печать «10» декабря 2020 г. Формат 60x48 1/16.

Печать – офсетная. Усл. п. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1.05.

Тираж 90 экз. Заказ №

Отпечатано в типографии НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» 191015,

Санкт-Петербург, улица Шпалерная, дом 49

Лицензия на полиграфическую деятельность

Лр № 020644 от 13 октября 1997 г.