

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов
«Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт»

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»

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург
2020 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1 КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ЛОКАЛЬНОГО СТРУКТУРНОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	19
1.1 Анализ возможностей современной электронной микроскопии для количественного анализа структуры и локального элементного и фазового состава конструкционных материалов.....	22
1.1.1 Растровая электронная микроскопия.....	22
1.1.2 Рентгеноспектральный микроанализ.....	24
1.1.3 Дифракция обратнорассеянных электронов	27
1.1.4 Препарирование фокусированным ионным пучком.....	31
1.1.5 Просвечивающая электронная микроскопия.....	34
1.1.6 Оптическая микроскопия.....	36
1.1.7 Рентгеноструктурный фазовый анализ и малоугловое рассеяние рентгеновского излучения.....	38
1.1.8 Нейтронная дифрактометрия и малоугловое рассеяние нейтронов.....	40
1.2 Основания для разработки метода определения границ и ориентировок первичных аустенитных зерен по ориентировкам кристаллитов превращенной структуры в сталях мартенситного и бейнитного класса.....	42
1.2.1 Существующие методы оценки размеров первичного аустенитного зерна.....	45
1.2.1.1 Металлографические методы.....	45
1.2.1.2 Вакуумное травление в аустенитной области	48
1.2.2 Модель фазового превращения Бейна, ориентационные соотношения при фазовом $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении	51
1.2.3 Локальные методы, основанные на определении кристаллографической ориентировки остаточного аустенита, позволяющие определить размер и ориентировку первичных аустенитных зерен	53
1.2.4 Методы восстановления границ и ориентировок первичных аустенитных зерен путем перебора межвариантных соотношений, основанные на данных ориентационной микроскопии. Достоинства и недостатки	54
1.3 Основания для разработки метода идентификации и определения объемной доли различных структурных типов α -фазы (феррита, бейнита, мартенсита) в низколегированных конструкционных сталях	65
1.3.1 Дифференциация форм существования α -железа по данным ДОЭ	67

1.3.2 Дифференциация форм существования α -железа на основе анализа спектра межвариантных разориентировок при фазовом превращении	77
1.3.3 Дифференциация форм существования α -железа на основе анализа угловых отклонений от идеального ориентационного соотношения Курдюмова-Закса	82
1.4 Исследования эволюции дисперсной системы жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов для установок нефтехимического синтеза	89
1.4.1 Условия эксплуатации жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов	89
1.4.2 Исследования структурно-фазовых изменений в жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавах в процессе эксплуатации и лабораторных испытаний	91
1.4.3 Основные методы, используемые для анализа структурно-фазовых превращений в жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавах	98
1.4.4 Разработка и оптимизация состава серии жаропрочных жаростойких свариваемых сплавов в ЦНИИ КМ «Прометей», работы по повышению их эксплуатационных свойств	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ РАБОТЫ	102
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	106
2.1 Используемые материалы.....	106
2.2 Методы исследования и разработанные методики	108
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	110
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВЫЯВЛЕНИЯ ГРАНИЦ, СОВМЕЩЕННОГО С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ОРИЕНТИРОВОК ПЕРВИЧНЫХ АУСТЕНИТНЫХ ЗЕРЕН, НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА РАЗОРИЕНТИРОВОК НА ГРАНИЦАХ КРИСТАЛЛИТОВ ПРЕВРАЩЕННОЙ СТРУКТУРЫ В СТАЛЯХ БЕЙНИТНОГО И МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА.....	111
3.1 Основания для создания метода определения границ первичных аустенитных зерен низколегированных сталей	112
3.2 Контроль правильности выявления границ первичного аустенитного зерна	117
3.3 Определение ориентировки первичных аустенитных зерен.....	119
3.4 Верификация метода выявления границ и ориентировки первичного аустенитного зерна.....	123
3.4.1 Верификация по ориентировкам остаточного аустенита	123

3.4.2 Верификация определения границ первичных аустенитных зерен с использованием вакуумного травления	124
3.4.3 Верификация с использованием спектров межвариантных разориентировок...	132
3.5 Разработка автоматизированного метода реконструкции границ первичных аустенитных зерен на основе установленного ориентационного соотношения и межвариантных разориентировок.....	134
3.6 Использование метода определения границ, совмещенного с определением ориентировки первичных аустенитных зерен, для решения задач практического металловедения.....	138
3.6.1 Исследование причин появления локальных микронеоднородностей в виде крупнозернистого бейнита после горячей прокатки низколегированных сталей	138
3.6.2 Исследования структурных изменений, происходящих в износостойкой среднеуглеродистой стали при горячей деформации на молотовых штампах и последующей термической обработке	150
3.6.3 Исследования причин снижения сопротивления хрупким разрушениям высокопрочной среднелегированной стали.....	154
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	159
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ α-ФАЗЫ (ФЕРРИТА, БЕЙНИТА, МАРТЕНСИТА) В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ ФЕРРИТО-БЕЙНИТНОГО И БЕЙНИТНО-МАРТЕНСИТНОГО КЛАССОВ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНИХ РАЗОРИЕНТИРОВОК В ПРЕДЕЛАХ ЗЕРНА.....	161
4.1 Обоснование возможности использования СРЗ, рассчитываемой с помощью стандартного ПО для обработки данных ДООЭ, для идентификации и дифференциации форм существования α -железа в сталях	161
4.1.1 Обоснование диапазонов шкалы значений СРЗ для дифференциации форм существования α -железа	162
4.1.2 Калибровка предлагаемой шкалы значений СРЗ для идентификации и дифференциации бейнитной и мартенситной составляющей в речных структурах высокопрочных низколегированных сталей.....	164
4.2 Верификация метода идентификации бейнита и мартенсита в речных структурах высокопрочных низколегированных сталей.....	171

4.3	Использование карт распределения СРЗ для дифференциации и идентификации ферритной и бейнитной составляющей в трубных сталях.....	174
4.4	Уточнение ориентационных соотношений для бейнитного и мартенситного превращения высокопрочных низкоуглеродистых сталей.....	175
4.5	Влияние деформации в температурном интервале ниже температуры рекристаллизации на формирование неоднородностей в микроструктуре трубных сталей.....	182
4.6	Использование СРЗ для исследований процессов отпуска высокопрочных малоуглеродистых сталей.....	184
4.6.1	Использование анализа распределения значений СРЗ для исследования структурных особенностей продуктов фазового превращения в высокопрочных сталях.....	186
4.6.2	Исследования кинетики отпуска высокопрочных сталей.....	192
4.6.3	Визуализация отпускостойчивых структурных составляющих и оценка их объемной доли с использованием распределения СРЗ.....	201
4.7	Использование СРЗ для исследования процессов рекристаллизации.....	203
4.7.1	Исследование процессов рекристаллизации высокоазотистой аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ с использованием значений СРЗ.....	204
4.7.2	Определение оптимальных условий горячей пластической деформации сплава ХН55МВЦ-ИД на основе имитационного моделирования и оценки степени рекристаллизации с использованием СРЗ.....	214
4.8	Определение размеров пластической зоны у вершины трещины с использованием СРЗ.....	227
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4		232
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТОНКИХ, ПРОЗРАЧНЫХ ДЛ		
ЭЛЕКТРОНОВ СЕЧЕНИЙ ЧАСТИЦ МИКРОННОГО И СУБМИКРОННОГО		
ДИАПАЗОНА РАЗМЕРОВ ДЛЯ ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЙ		
ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ		234
5.1	Исследования эволюции дисперсной системы жаропрочного жаростойкого сплава 45Х26Н33С2Б2 в процессе длительных изотермических выдержек и испытаний на длительную прочность.....	234
5.2	Исследования эволюции микроструктуры сплава 45Х26Н33С2Б2 после различных режимов температурного воздействия.....	236

5.2.1 Исследования исходного литого состояния сплава 45X26H33C2B2.....	237
5.2.2 Исследования микроструктуры сплава 45X26H33C2B2 после длительных изотермических выдержек и испытаний на длительную прочность.....	242
5.2.2.1 Идентификация дисперсных фаз жаропрочных жаростойких сплавов с использованием рентгеноспектрального микроанализа.....	244
5.2.2.2 Разработка метода приготовления тонкого сечения частицы интерметаллидной фазы для ее идентификация с использованием ПЭМ.....	246
5.2.2.3 Исследования изменений фазового состава дисперсной системы сплава 45X26H33C2B2 после изотермической выдержки с использованием РСМА и ДОЭ.....	250
5.2.2.4 Исследования изменений фазового состава дисперсной системы сплава 45X26H33C2B2 после испытаний на длительную прочность с использованием РСМА и ДОЭ.....	254
5.3 Анализ влияния изменений фазового состава сплава 45X26H33C2B2 после предварительной изотермической выдержки на определяемые значения длительной прочности.....	266
5.3.1 Анализ локализации микротрещин, зарождающихся и развивающихся при испытаниях на длительную прочность сплава 45X26H33C2B2.....	269
5.4 Исследования механизмов и кинетики образования G-фазы.....	273
5.5 Исследования микроструктуры частиц дисперсных фаз жаропрочных сплавов.....	279
5.5.1. Исследование микроструктуры частиц карбида ниобия в исходном литом состоянии жаропрочного сплава 45X26H33C2B2.....	280
5.5.2 Исследование микроструктуры частиц карбида хрома жаропрочного сплава 45X26H33C2B2 в исходном литом состоянии и после изотермической выдержки при температуре 1150 °С.....	286
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5.....	290
ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ДИСПЕРСНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ В ЖАРОПРОЧНЫХ ЖАРОСТОЙКИХ ЖЕЛЕЗОХРОМНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ И АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА ДЛИТЕЛЬНУЮ ПРОЧНОСТЬ И В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В СОСТАВЕ УСТАНОВОК НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА.....	293
6.1 Разработка метода количественного фазового анализа дисперсных выделений в жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавах.....	293

6.2 Анализ морфологических изменений дисперсной фазы в результате длительных изотермических выдержек сплава 45X26H33C2Б2.....	299
6.3 Анализ структурно-фазовых изменений сплава базовой композиции 50X32H43 при стабилизации и испытаниях на длительную прочность	304
6.3.1 Взаимосвязь фазового состава и кратковременных механических свойств модельных жаропрочных сплавов при температурах испытаний 20 °С и 900 °С	309
6.3.2 Исследование влияния содержания G-фазы на жаропрочность	311
6.3.3 Исследование жаропрочности и механических свойств металла центробежно-литых труб, изготовленных из сплава 45X32H43СБ, разработанного с использованием количественного фазового анализа модельных сплавов	314
6.4 Взаимодействие жаропрочных сплавов с атмосферным азотом	318
6.4.1 Взаимодействие в процессе изотермической выдержки при температуре 900 °С	318
6.4.2 Взаимодействие с атмосферным азотом при температуре 1000 °С	323
6.4.3 Взаимодействие жаропрочных железохромникелевых сплавов с азотом при испытаниях на длительную прочность.....	328
6.5 Идентификация азотсодержащей фазы в жаропрочных сплавах	341
6.6 Использование метода количественного фазового анализа для анализа изменения состава по сечению радиантных труб пиролизных установок после эксплуатации	347
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6	355
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	358
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	362
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	364
ПРИЛОЖЕНИЕ. АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ.....	393

ВВЕДЕНИЕ

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 в процессе технологических переделов и эксплуатации. Для уточнения и верификации существующих представлений необходима достоверная количественная информация о структурных параметрах материалов, получаемая с высокой степенью локальности на представительных участках исследуемых объектов. Актуальность такого подхода во многом обусловлена сложным строением большинства сталей и сплавов. Например, матричная α -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, заметное влияние на свойства сталей оказывают неравномерно распределенные в структуре неметаллические включения, а также микро- и макронеоднородности состава, образующиеся при выплавке и последующем деформировании.

В последние десятилетия с развитием возможностей количественной обработки цифровых изображений существенное развитие получил метод оптической металлографии, обеспечивающий накопление информации о структуре с представительных участков исследуемых объектов площадью до нескольких сотен мм^2 . Появились серийно выпускаемые автоматизированные анализаторы структуры. Однако вследствие ограничений по разрешающей способности и по критериям идентификации структурных составляющих (только морфологические) оптическая металлография не всегда обеспечивает адекватное распознавание исследуемых элементов структуры.

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 высоким разрешением и проведения идентификации структурных составляющих как по морфологии, так и по элементному и/или фазовому составу, позволяет определить ориентировку кристаллита, а также выявить дефекты кристаллического строения. Электронная микроскопия прочно

вошла в практику металловедческих исследований более полувека назад и за прошедший период убедительно доказала свою эффективность для решения задач аттестации структурного состояния металлов и сплавов. Тем не менее, несмотря на значительные успехи и многолетний положительный опыт электронномикроскопических исследований остается нерешенным ряд методических проблем, важных для понимания процессов структурообразования при технологических переделах и эксплуатации конструкционных материалов. Одна из наиболее острых проблем кроется в основном достоинстве электронной микроскопии – ее высоком пространственном разрешении, в связи с этим не всегда удается решить проблемы распространения результатов, полученных с высочайшей локальностью, но на весьма маленьких участках исследуемого объекта, для корректной аттестации структуры макрообъекта в целом. Мощным инструментом, позволяющим, отчасти, закрыть эту брешь является метод дифракции обратнорассеянных электронов, бурно развивающийся с конца 90-х годов прошлого века, позволяющий получать информацию о структуре на представительных участках. Этот метод удачно сочетает высокую локальность (до 20-30 нм) определения типа и ориентировки кристаллической решетки с возможностью быстрого поточечного сканирования представительных участков исследуемого материала и наглядного отображения накопленной информации в виде различного рода карт (ориентировок, зерен, границ, фаз и т.д.). Метод имеет отлаженный математический аппарат, позволяющий проводить постобработку накопленной информации и выявлять кристаллографические особенности структуры объекта (преимущественные ориентировки, локальные текстуры, двойниковые границы и т.д.) [1].

Для низколегированных высокопрочных конструкционных сталей, имеющих сложную многомасштабную структуру, формирующуюся в результате закалки, до сих пор остается серьезной проблемой объективная количественная аттестация, определение относительного содержания того или иного структурного типа превращенной α -фазы. Оптическая металлография не всегда позволяет объективно идентифицировать структурные типы по морфологическим признакам, особенно в дисперсных речных структурах сталей бейнитного и мартенситного класса, а просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), обеспечивая локальный кристаллографический анализ и идентификацию бейнита и мартенсита по морфологическим признакам и плотности дислокаций на участках размером несколько микрометров, не дает статистически представительного результата для аттестации макрообъекта.

Не менее важным аспектом для рассматриваемого класса конструкционных материалов является получение информации о структурном состоянии аустенита перед началом $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. Поскольку основными технологическими процессами, формирующими микроструктуру и эксплуатационные свойства низколегированных конструкционных сталей, является термомодеформационная обработка в аустенитной области, а окончательное формирование структуры происходит на последующих стадиях технологического передела: закалке и постдеформационной термообработке, состояние высокотемпературного аустенита во многом определяет параметры микроструктуры и свойства, получаемые в конечном продукте металлургического производства. Методов непосредственного исследования микроструктуры высокотемпературного аустенита *in situ* не существует. Металлографические методы, основанные на специальных приемах выявления микроструктуры первичного аустенитного зерна, не всегда обеспечивают необходимый результат, а при использовании методов вакуумного травления и/или окрашивания в аустенитной области необходимо быть уверенным, что при повторном $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении воспроизводится микроструктура исходного аустенита. В связи с этим весьма актуальна постановка вопроса о выявлении границ, совмещенном с определением ориентировок первичных зерен аустенита, по разориентировкам на границах кристаллитов превращенной структуры, получаемым с использованием дифракции обратнорассеянных электронов.

Одной из важнейших операций, обеспечивающей необходимое сочетание прочности и вязкости разрушения для высокопрочных сталей является отпуск, сопровождающийся выделением дисперсных карбидов нанометрового диапазона размеров и снижением плотности дислокаций при сохранении мартенситной микроструктуры закаленного состояния. Для контроля изменений микроструктурного состояния традиционно используется высокоразрешающий метод ПЭМ, обеспечивающий определение размеров и объемной плотности карбидов, а также плотности дислокаций. Однако значительная трудоемкость, обусловленная необходимостью приготовления тонких, прозрачных для электронов объектов исследования, а также уже отмеченная выше низкая представительность получаемого результата ограничивают применение ПЭМ для исследования структурных изменений, происходящих в результате отпуска. Существует насущная необходимость в разработке представительных методов контроля структурного состояния сталей после различных температурно-временных режимов отпуска высокопрочных сталей. Специальные методы обработки результатов локального определения ориентировок, получаемых на представительных участках с использованием

дифракции обратнорассеянных электронов, могут позволить проведение оценок изменения кривизны кристаллической решетки, непосредственно связанной с плотностью дислокаций, и по полученным количественным параметрам судить о кинетике и степени завершенности процесса отпуска высокопрочных сталей.

Еще один аспект возможного использования количественных значений, характеризующих совершенство (кривизну) кристаллической решетки – получение информации о температурно-скоростных параметрах рекристаллизации. Широко используемый в настоящее время метод исследования зависимостей деформация – напряжение – скорость деформации, получаемых при различных температурах, использует макромеханические свойства материала, заметный отклик появляется лишь при значительной степени рекристаллизации. Выявление структурных составляющих, имеющих практически совершенную кристаллическую решетку на фоне деформационной микроструктуры, по минимальной средней разориентировки зерна позволяет судить о начальной стадии процесса рекристаллизации, что может быть важным при оптимизации температурно-скоростных условий горячей пластической деформации.

Для материалов, работающих длительное время при высокой температуре, в частности, для жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов оборудования установок нефтехимического синтеза интенсивность деградации свойств во многом определяется фазовыми превращениями в процессе теплового старения. В связи с этим весьма актуальны исследования структурно-фазовых изменений, происходящих при длительной эксплуатации и испытаниях на длительную прочность. Объемный метод рентгеноструктурного фазового анализа в этом случае работает на пределе чувствительности и не обеспечивает количественного результата необходимой точности. Поэтому весьма актуально создание электронномикроскопических количественных методов анализа для исследования изменений фазового состава в процессе теплового старения. Решение этих проблем позволит выявить механизмы фазовых превращений в результате длительной эксплуатации при высоких температурах, найти пути повышения жаропрочности, повысить достоверность прогнозирования ресурса, обеспечить повышение срока эксплуатации установок нефтехимического синтеза.

Не менее важными являются исследования внутренней структуры дисперсных частиц жаропрочных сплавов, работающих при высоких температурах, приводящих к значительному снижению предела текучести. Дисперсные частицы формируют жесткий каркас и обеспечивают сопротивление деформированию по механизму ползучести. Поскольку их характерный размер лежит в диапазоне до нескольких микрон,

приготовление тонких сечений частиц для высокоразрешающих исследований методом ПЭМ с использованием традиционных приемов пробоподготовки, как правило, невозможно. Эту проблему можно решить с помощью растровых двулучевых электронно-ионных микроскопов, появившихся в конце 90-х годов XX века. Оборудование позволяет получить тонкие срезы выбранных участков структурных составляющих площадью до нескольких сотен мкм^2 за счет управляемого травливания материала сфокусированным ионным пучком. Последующее исследование приготовленного объекта в ПЭМ обеспечивает детальную информацию о внутреннем строении дисперсной частицы жаропрочного сплава с определением элементного и фазового состава ее отдельных участков.

Таким образом, целый ряд актуальных задач современного металловедения может быть решен на основе комплекса методов количественного структурного анализа, объединяющих высокое пространственное разрешение с возможностью анализа участков значительного размера на основе современных достижений техники электронной микроскопии – анализаторов дифракции обратнорассеянных электронов, двулучевых электронно-ионных микроскопов и компьютеризированных систем управления оборудованием. Использование взаимодополняющих методов растровой электронной микроскопии обеспечит необходимое высокое разрешение исследований одновременно с построением панорамных изображений и количественной обработкой значительных массивов накопленной структурной информации, рентгеноспектральный микроанализ позволит проводить идентификацию структурных составляющих на основе элементного состава, дифракция обратнорассеянных электронов – определение типа и ориентировки кристаллической решетки. При необходимости экстремально высокого пространственного разрешения для идентификации и исследований внутренней структуры, обнаруженных при панорамном анализе фаз, прицельное изготовление тонких, прозрачных для электронов сечений в растровом двулучевом электронно-ионном микроскопе позволит провести исследования с использованием ПЭМ. При этом ограничения, неизбежно присущие каждому отдельному методу, могут быть преодолены за счет взаимодополнений и уточнений полученной информации от совместного применения нескольких методов электронной микроскопии. Представляется целесообразным использование и других методов исследований: оптической микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа и дилатометрии для верификации методик и получения дополнительной информации об объектах исследований.

В связи с вышеизложенным **целью диссертационной работы** являются 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 методов 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 **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. Разработан метод идентификации и количественного определения объемной доли различных форм существования α -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. Разработан метод количественного фазового анализа жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов для оценки структурно-фазовых превращений в процессе эксплуатации и имитационных испытаний на длительную прочность.

5. Разработан метод 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 методов 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 высокопрочные конструкционные стали, жаропрочные жаростойкие железохромникелевые сплавы для пиролизных установок нефтехимического синтеза, азотсодержащая сталь 04X20H6Г11М2АФБ и никелевый сплав марки ХН55МВЦ-ИД.

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° до 47° , не попадающих в интервал значений межвариантных разориентировок $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения железа, позволяет провести экспресс-определение границ первичных аустенитных зерен с использованием стандартного программного обеспечения для обработки результатов дифракции обратнорассеянных электронов.

2. Разработаны методы количественного анализа структурных составляющих α -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 Z-контрасту (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 Cr_3C_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 °С интерметаллидная G-фаза, карбиды ниобия и хрома трансформируются в фазу системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N, имеющую гранецентрированную кубическую решетку с параметром $a=1,124$ нм.

Практическая значимость 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 04X20H6Г11M2АФБ;
- 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.

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 «Open Science 2018», Санкт-Петербург; Международной конференции «Коррозия в нефтегазовой отрасли», Санкт-Петербург, 2019; XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов исследования наноструктур и наноматериалов» г. Черноголовка, 2020 г.

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.

На защиту выносятся следующие положения:

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.

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

Автор выражает искреннюю и глубокую благодарность за оказанное содействие в проведении экспериментальных исследований и обсуждение полученных результатов А.С. Орыщенко, С.Ю. Кондратьеву, А.А. Зисману, Н.Ю. Золоторевскому, Ю.А. Уткину, А.В. Пташник (Цеменко), М.С. Михайлову, Е.А. Святышевой.

ГЛАВА 1 КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ЛОКАЛЬНОГО СТРУКТУРНОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Современный уровень развития материаловедения требует от исследователя глубокого понимания процессов формирования структуры и кинетики фазовых превращений, происходящих в процессе технологических переделов и эксплуатации. Достичь такого понимания можно лишь на основе достоверных данных о качественном и количественном составе исследуемой системы на каждом этапе передела, что достижимо лишь при наличии метрологически аттестованных, либо, в крайнем случае, апробированных на широком спектре материалов методик выполнения измерений. На сегодняшний день в арсенале материаловеда имеется достаточно обширный набор количественных методик определения интегрального состава, как элементного, так и фазового [2]. Однако практика материаловедения показывает, что интегральная информация о составе исследуемого объекта является лишь необходимым, но отнюдь не достаточным условием понимания изменений, происходящих в материале. В большинстве процессов, связанных с изменением свойств материала, интегральный состав, как правило, остается постоянным, а происходят фазовые превращения, выделения и/или превращения дисперсных фаз, диффузионные процессы на межфазных границах, для исследования которых необходимы высоколокальные количественные методы анализа. На сегодняшний день задачи количественного элементного анализа структурных составляющих достаточно разработаны: рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) на шлифах обеспечивает локальность определения состава на уровне 1 мкм, при необходимости можно приготовить тонкую фольгу для ПЭМ и провести элементный анализ со значительно более высокой локальностью. Однако такой подход обеспечивает получение результата определения элементного состава лишь по отдельно взятой частице (фазе). Накопив достаточную статистику определения на выборке исследуемых однотипных частиц, можно уверенно судить об элементном составе исследуемой структурной составляющей, но зачастую необходима количественная оценка ее содержания в материале (массовая или объемная доля фазы). При этом не менее важно установить не только интегральное содержание структурной составляющей (фазы) но и ее морфологические особенности, а также характерную локализацию в материале. Для решения такой задачи необходимы количественные методы структурного анализа, использование которых в настоящее время находит все более и более широкое применение [3-5]. При этом параллельно должно быть решено, как минимум, три задачи:

- выявление особенностей, которые позволяют дифференцировать исследуемую структурную составляющую (морфологические особенности, контраст изображения, цвет, элементный состав, параметры кристаллической решетки, либо другие уникальные признаки, позволяющие достоверно выявлять исследуемый элемент на получаемых изображениях структуры);
- накопление статистически достоверного массива данных (полей изображения), на которых производится анализ структуры количественными методами (подсчет количества частиц на единицу площади или объема, оценка массовой или объемной доли исследуемой структурной составляющей);
- достоверная идентификация исследуемого структурного элемента, то есть установление его элементного состава и типа кристаллической решетки.

Статистически достоверный массив структурной информации высокого разрешения может быть накоплен при использовании современных методов автоматизированного последовательного сканирования большого количества полей с последующей сшивкой полученных цифровых изображений, позволяющей проводить статистическую обработку накопленной информации. Такие методы успешно используются в оптической микроскопии (ОМ) [6-8], а также при использовании растровой электронной микроскопии (РЭМ), как правило, совместно с проведением анализа методами РСМА и дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ) [9, 10]. Предпринимаются попытки организации автоматизированного структурного анализа в ПЭМ совместно с накоплением дифракционной информации, однако при этом размеры анализируемых областей, как правило, не превышают нескольких сотен мкм² [11-12].

Следует отметить, что в материаловедении существует большое количество задач, в которых все три условия в полном объеме выполнить практически невозможно. В первую очередь, это относится к дисперсным частицам нанометрового диапазона размеров, для наблюдения и выявления которых необходимы методы экстремально высокой локальности, не обеспечивающие достаточной статистики (представительности анализа) именно вследствие своей высокой локальности (малого размера анализируемого поля изображения).

В низколегированных высокопрочных сталях с мартенситно-бейнитной структурой отсутствуют характерные признаки, по которым можно надежно дифференцировать участки с мартенситной и бейнитной структурой при проведении исследований методами оптической микроскопии. В то же время ПЭМ, успешно решая задачи дифференциации,

не обладает достаточной представительностью анализа для получения статистически достоверного результата [13-15].

Аналогично обстоит дело при исследованиях состояния карбидной фазы в перлитных сталях. Карбиды цементитного типа субмикронного диапазона размеров при выявлении структуры травлением могут значительно «увеличиваться» в размерах за счет растравливания окружающей частицу металла, либо выпадать с поверхности шлифа, оставляя на ней ямку травления. Это существенно снижает достоверность определения размеров и количества карбидной фазы при использовании оптической микроскопии. Использование РЭМ для решения этой задачи также встречает значительные трудности. На нетравленном шлифе карбиды цементитного типа плохо выявляются по контрасту атомного номера при получении изображений в режиме обратнорассеянных электронов, а использование травленного шлифа осложнено упомянутыми выше артефактами. Также ПЭМ успешно решает задачу анализа цементитных карбидов [16], но не обеспечивает достаточной статистики и не позволяет анализировать карбиды микронного диапазона размеров, поскольку они, как правило, не сохраняются на тонкой фольге, необходимой для проведения исследований методом ПЭМ.

Ряд задач количественного структурного анализа может быть решен с использованием комплекса методов различной разрешающей способности, например, автоматический анализатор частиц на базе ОМ и РЭМ в сочетании с РСМА могут успешно применяться для количественного анализа неметаллических включений в сталях и сплавах, обеспечивая анализ на полях большого размера. Совместное использование ПЭМ и РЭМ с аналитическими приставками в ряде случаев обеспечивает количественный анализ вторичных фаз субмикронного размера. Еще более эффективным представляется комплексное использование высоколокальных методов структурных исследований совместно с интегральными. Так, для анализа дисперсных частиц нанометрового диапазона размеров в сталях и титановых сплавах хорошо себя зарекомендовало комплексное использование взаимодополняющих и взаимопроверяющих методов ПЭМ и РЭМ с аналитическими приставками, совместно с рентгеновской и нейтронной дифракцией и малоугловым рассеянием рентгеновского излучения и нейтронов [17-19].

Резюмируя вышесказанное, следует отметить, что для выполнения задач количественного структурного анализа необходимо иметь возможность проводить автоматизированное накопление большого количества цифровых полей изображений с их последующей сшивкой, обеспечивающей статистическую обработку. Для этих целей применимы ОМ и РЭМ с компьютерным управлением перемещения столика образцов.

При этом автоматизированная ОМ ограничена в возможностях дифференцировать исследуемый элемент от других структурных составляющих материала. Дифференциация возможна лишь на основе цвета и морфологических особенностей элемента структуры. РЭМ в сочетании с аналитическими приставками позволяет провести дифференциацию исследуемого элемента структуры не только по морфологическим особенностям, но и по элементному или фазовому составу. Для достоверной идентификации исследуемого элемента структуры при недостаточности возможностей аналитической РЭМ могут быть использованы другие аналитические методы с более высокой локальностью, в первую очередь, аналитическая ПЭМ. Двухлучевая электронно-ионная РЭМ может быть эффективно использована для прицельного приготовления объекта идентификации для анализа методом ПЭМ.

Рассмотрим основные возможности современной двухлучевой РЭМ в сочетании с аналитическими приставками (РСМА, ДОЭ), а также ионно-оптической колонной.

1.1 Анализ возможностей современной электронной микроскопии для количественного анализа структуры и локального элементного и фазового состава конструкционных материалов

Для решения поставленных задач количественных исследований структуры и изменений локального элементного и фазового состава в конструкционных материалах представляется оптимальным использовать современную РЭМ, при необходимости дополняя ее возможности более высокоразрешающей ПЭМ, либо, более представительными (исследующими большой объем материала) оптической микроскопией (ОМ) и рентгеноструктурным фазовым анализом (РФА), а также методами, использующими дифракцию и рассеяние нейтронов.

1.1.1 Растровая электронная микроскопия

Современная РЭМ удачно сочетает возможности визуализации исследуемого объекта с разрешением на уровне 1 нм и быстрого изменения увеличения, позволяя просматривать весьма обширные области и обнаруживать структурные особенности на различных масштабных уровнях. В большинстве случаев для исследований методом РЭМ не требуется сложной пробоподготовки исследуемого объекта. В аналитическую камеру

микроскопа может быть помещен как металлографический шлиф, приготовленный стандартными методами для исследований с помощью оптического микроскопа, так и образец с рельефной поверхностью разрушения после механических испытаний, либо в результате эксплуатации изделия, при этом размеры исследуемого образца лимитируются только размером аналитической камеры. Анализ поверхностей разрушения (фрактографический анализ) обеспечивает проведение экспертных исследований причин разрушения, исследования механизмов разрушения и выявление структурных составляющих, определяющих снижение механических свойств.

Еще одним несомненным достоинством РЭМ является возможность выявления структуры многофазного материала без обработки поверхности шлифа травящими реактивами. Это особенно эффективно при исследованиях фазовых превращений, и достигается за счет контраста атомного номера при использовании аналитического сигнала обратнорассеянных электронов [20], что позволяет избежать артефактов, которые могут быть внесены при выявлении структуры травлением. В ряде случаев по изображению в режиме контраста атомного номера удастся выявить ликвационные зоны в литых материалах.

Одна из современных тенденций развития техники электронной микроскопии — увеличение количества детекторов сигнала, а также повышение их чувствительности к структурным и композиционным особенностям исследуемого образца. В настоящее время современный растровый микроскоп помимо традиционных внутрикамерных детекторов вторичных и обратнорассеянных электронов оснащается несколькими «in beam» детекторами, расположенными внутри электронно-оптической колонны выше полюсного наконечника объективной линзы, что позволяет эффективно собирать аналитический сигнал (отчасти, за счет фокусировки электронов при обратном прохождении объективной линзы). «In beam» детекторы особенно эффективны при малых рабочих расстояниях (расстоянии от полюсного наконечника объективной линзы до исследуемой поверхности), при которых реализуется максимальное разрешение микроскопа. Внутрикамерные детекторы в этом случае экранируются полюсным наконечником и образцом. Использование отклоняющих и тормозящих сеток на пути электронов к детекторам, встроенным в электронно-оптическую колонну, позволяет варьировать типы регистрируемого контраста (топографический, композиционный, структурный) и получать изображения высокого разрешения, выявляющие те или иные структурные особенности исследуемого материала. Микширование, сложение сигналов, от различных детекторов в пропорции, задаваемой оператором, позволяет получать высококонтрастные

кадры, отображающие исследуемые нюансы объекта исследования без привнесения артефактов, которые могут возникнуть при выявлении структуры травлением.

Несмотря на упомянутые достоинства выявления структурных особенностей материалов РЭМ была бы сильно ограничена по применению, если бы не имела возможностей идентифицировать их как по элементному, так и по фазовому составу. Оснащение микроскопа аналитическими приставками, позволяющими идентифицировать наблюдаемые структурные элементы и получать количественную информацию об их составе, превращает РЭМ в мощнейший инструмент для исследования материалов различного назначения. Для исследования конструкционных материалов в качестве наиболее эффективных аналитических приставок к РЭМ зарекомендовали себя рентгеновские энергодисперсионные спектрометры и анализаторы дифракции обратнорассеянных электронов.

Возможность компьютерного управления столиком образцов позволяет с помощью РЭМ накапливать панорамные изображения исследуемого объекта с высоким разрешением. Последующая сшивка накопленных цифровых изображений обеспечивает статистическую обработку участков большой площади. При этом исследуемый элемент структуры дифференцируется по уровню сигнала в режиме обратнорассеянных электронов, либо, по результатам определения локального элементного или фазового состава, полученным с помощью РСМА или ДОЭ. Оснащение РЭМ комплектом детекторов для регистрации различных видеосигналов и возможность микширования результирующего сигнала позволяют выявлять незначительные изменения контраста и тем самым уверенно дифференцировать исследуемый элемент микроструктуры.

1.1.2 Рентгеноспектральный микроанализ

Идея совместить РЭМ со спектрометром рентгеновского излучения возникла в начале 50-х годов прошлого века, и была реализована Кастеном во Франции [21] и Боровским в СССР [22]. Реализация этой идеи привела к революционным изменениям в области идентификации дисперсных фаз в конструкционных материалах, таких как неметаллические включения, фазы в дуплексных сталях и многофазных сплавах, упрочняющие и вторичные фазы. На основании результатов элементного анализа появилась возможность выявления стехиометрического состава и идентификации фаз микронных размеров. Отпала необходимость реализации трудоемких методик

петрографического анализа [23] для идентификации неметаллических включений в конструкционных сталях. В настоящее время мировая потребность в производстве рентгеновских спектрометров для оснащения РЭМ оценивается в несколько десятков тысяч приборов в год. Разработанные физические модели, описывающие взаимодействие ускоренных электронов с материалом мишени [24-26], обеспечивают адекватный пересчет измеренных интенсивностей характеристических рентгеновских линий в соответствующие им значения массовых долей элементов [27-30]. Все это позволило создавать количественные, метрологически обеспеченные методики элементного анализа структурных составляющих размером до 1 мкм, как с использованием стандартных образцов аттестованного состава, так и безэталонные.

Тем не менее проблема идентификации и анализа объектов субмикронного размера до сих пор остается нерешенной в полной мере. Основная причина заключается в размерах физической области взаимодействия ускоренных электронов с твердой мишенью. Размер области взаимодействия, определяемый энергией электронов и атомным номером облучаемого объекта, может изменяться от нескольких десятых долей до нескольких микрометров. При этом интенсивность рассеяния электронов, а, следовательно, и распределение генерированного характеристического излучения по глубине анализируемого слоя описываются функцией $\varphi(\rho z)$, имеющей вид гауссианы со смещенным максимумом, представленной на рисунке 1.1. При этом вид этой зависимости для различных элементов, входящих в состав исследуемого объекта может значительно различаться. Кроме того, на распределение регистрируемого детектором излучения по глубине анализируемого слоя сильно влияет поглощение в материале исследуемого объекта.

Многочисленные попытки коррекции результатов количественного анализа объектов субмикронного размера на основе использования зависимостей $\varphi(\rho z)$ удачны лишь в отдельных конкретных случаях, в частности, для анализа тонких пленок [32].

Развитие нанотехнологий стимулировало попытки уменьшения локальности анализа за счет понижения глубины проникновения электронов при малых значениях их энергии. Рядом фирм, производителей электронно-микроскопического оборудования, были разработаны технические решения, обеспечивающие формирование электронного зонда малого размера при низких значениях ускоряющего напряжения и высоких токах [33]. Однако эти попытки также могут решить проблему лишь в ограниченных случаях. Дело в том, что при снижении энергии электронов до значений, приближающихся к потенциалу ионизации рентгеновских линий анализируемых элементов, резко снижается

их способность генерировать характеристическое рентгеновское излучение. Это приводит к необходимости длительного накопления рентгеновского спектра при фиксированной позиции интенсивного электронного зонда, что выдвигает весьма жесткие требования, как к стабильности электронно-оптической системы, так и исследуемого объекта.

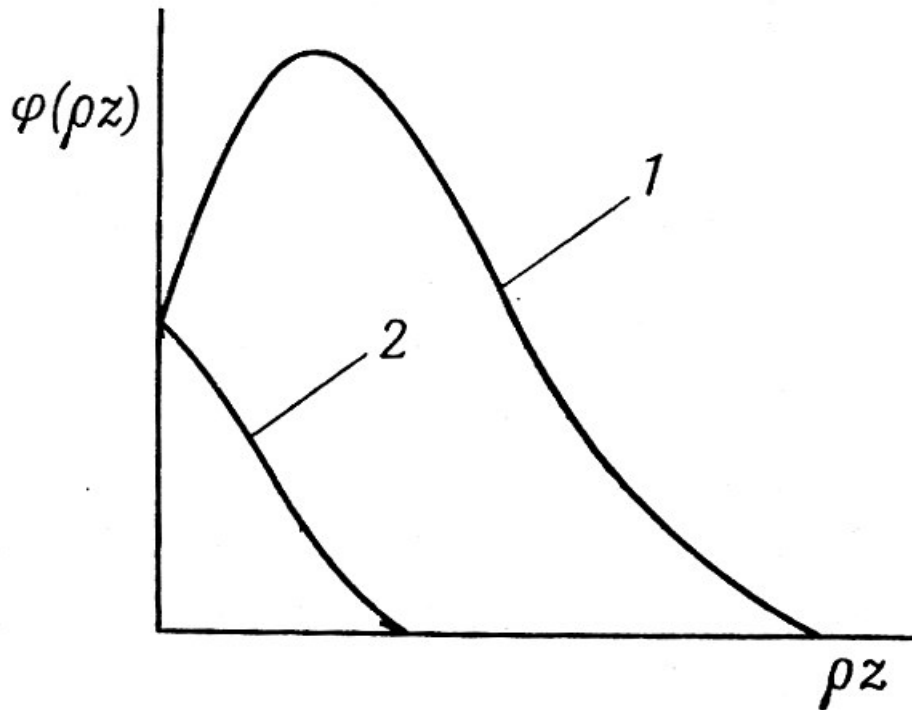


Рисунок 1.1 - Распределение по глубине ρz генерируемого (1) и выходящего из образца (2) характеристического рентгеновского излучения [31].

В настоящее время наиболее реальным путем снижения локальности рентгеноспектрального микроанализа является проведение идентификации объектов субмикронного размера на приготовленных тонких пленках толщиной $10 \div 100$ нм с использованием, как РЭМ, так и ПЭМ. При этом в результате прохождения электронов через тонкую пленку, содержащую исследуемый объект, размеры области рассеяния приближаются к размерам электронного зонда. Этот эффект наиболее выражен при использовании высоких ускоряющих напряжений, характерных для ПЭМ, а также при приготовлении пленок минимальной толщины. Для современных ПЭМ с атомарным разрешением, оснащенных источниками электронов с полевой эмиссией, предприняты удачные попытки генерации рентгеновского излучения от отдельного атома, расположенного на краю сверхтонкого образца. Несмотря на впечатляющие результаты, такие опыты демонстрируют лишь возможности оборудования и мало применимы в практике исследований конструкционных материалов.

Использование тонких объектов для повышения локальности определения достаточно трудоемко, требует отработки методик утонения, однако, в ряде случаев бывает единственным путем для достижения достоверной идентификации наблюдаемого объекта. Альтернативный и в ряде случаев менее трудоемкий путь – использование других аналитических методик, в частности, дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ). Этот метод позволяет накапливать информацию с полей достаточно большого размера и обеспечивает локальность определения до $20\div 30$ нм.

Использование РСМА для достоверной идентификации структурных составляющих по их элементному составу обеспечивает возможность организации автоматизированного количественного анализа структуры при последовательном сканировании большого количества полей с высоким разрешением.

1.1.3 Дифракция обратнорассеянных электронов

Явление дифракции обратнорассеянных электронов известно достаточно давно. Операторам РЭМ при получении изображения достаточно больших кристаллитов известно такое явление как картины каналирования электронов [20], формирующие на изображении исследуемого объекта Кикучи-линии, рисунок 1.2. Развитие метода ДОЭ длительное время сдерживалось отсутствием быстродействующих высокочувствительных CCD-камер для регистрации дифрагированных электронов и низкой производительностью вычислительной техники, не обеспечивающей определение ориентировки кристаллита в процессе регистрации картины дифракции. В 90-х годах прошлого века эти проблемы были решены, появились РЭМ высокого разрешения с автоэмиссионными катодами и цифровым управлением, и метод ДОЭ начал бурно развиваться. Метод быстро нашел применение в материаловедческих и геофизических лабораториях, обеспечивая уникальную возможность построения карт ориентировок и фаз на представительных участках исследуемых объектов, открыв, по сути, новое направление в науке – ориентационную микроскопию [1].

За счет малых размеров физической области взаимодействия электронов с материалом объекта при формировании картины дифракции, достигающих 20-30 нм в продольном и латеральном направлениях, появилась возможность идентифицировать дисперсные фазы размером менее 100 нм с помощью ДОЭ. Быстродействие современных регистраторов картин дифракции, превышающее тысячу кадров в секунду, обеспечивает

накопление информации в виде ориентационных и фазовых карт на площади до нескольких мм² за реальное время. При параллельном использовании рентгеновского спектрометра достоверность идентификации по типу кристаллической решетки дополняется и проверяется результатами элементного анализа.

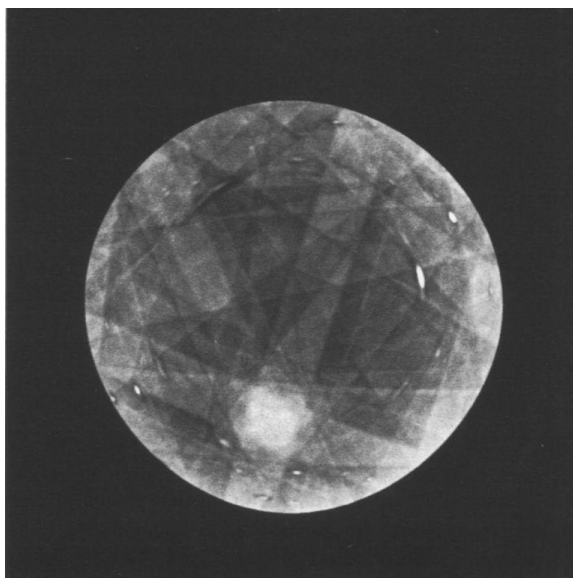


Рисунок 1.2 - Картина каналирования электронов на монокристалле карбида кремния.

В плане идентификации дисперсных фаз ДОЭ весьма успешно заполнила «проблемный» диапазон размеров от 100 до 1000 нм, поскольку частицы такого размера не всегда удается сохранить при приготовлении фольги для ПЭМ, а при анализе на массивном шлифе достоверность идентификации по элементному составу ограничена пространственным разрешением РСМА. Несмотря на несомненные достоинства в области идентификации фаз ДОЭ ограничена по своим возможностям и не может достоверно установить параметры кристаллической решетки «неизвестного» объекта. Связано это, в первую очередь, с относительно большой погрешностью ДОЭ при определении межплоскостных углов. Для обычного использования, за исключением варианта ДОЭ высокого углового разрешения, эта величина лежит в интервале $0.5 \div 1^\circ$. Для сравнения в случае ПЭМ угловое разрешение составляет $0.1 \div 0.2^\circ$. Также для ДОЭ характерна весьма низкая прецизионность определения межплоскостных расстояний (для ДОЭ – $0.05 \div 0.07$ нм, для ПЭМ – $0.002 \div 0.003$ нм, для рентгеновской дифрактометрии на уровне 0.00001 нм). В связи с этим, ДОЭ ограничена в возможности различать фазы, имеющие идентичный тип кристаллической решетки, даже при значительном различии параметров решетки. Во многих случаях этот недостаток компенсируется параллельным накоплением рентгеновского спектра и учетом данных элементного анализа при фазовой

идентификации. Тем не менее ДОЭ весьма успешно решает задачи фазовой идентификации даже в высокоскоростном автоматизированном варианте построения фазовых карт. Для успешного проведения анализа необходим предварительный перечень фаз-кандидатов, присутствующих в исследуемом объекте. При обнаружении других фаз, не заданных в предварительном перечне, необходимо либо расширить его, либо привлекать для фазовой идентификации другие методы, в первую очередь, РФА и ПЭМ. Появление ДОЭ успешно заполнило лакуну, существующую между высоколокальной ПЭМ и интегральным РФА. При накоплении информации о фазовом составе на достаточно представительных участках исследуемого объекта ДОЭ позволяет получить интегральные характеристики фазового состава и одновременно обнаружить малые количества (доли процента) тех или иных фаз, недоступных для обнаружения методом РФА вследствие его ограниченности по пределу обнаружения.

Уникальные возможности фазовой идентификации дисперсных фаз субмикронного размера не являются единственным достоинством метода ДОЭ. На его основе в конце прошлого века произошло становление принципиально нового метода микроскопии – МКО - микроскопии картирования кристаллографических ориентаций (ОИМ – Orientation Imaging Microscopy) [9]. Возможность получения ориентационных карт высокого разрешения, накопление и последующая обработка статистически достоверного массива кристаллографической информации позволяет выявлять и количественно оценивать наличие преимущественных ориентировок (текстур), двойников, состояние границ, степень совершенства кристаллитов поликристаллических материалов, подробнейшую морфологию изучаемой структуры и т.п. Эти возможности делают ДОЭ незаменимым методом для исследования деформационных структур в металловедении сталей и сплавов.

Упомянутый выше метод ДОЭ высокого углового разрешения весьма эффективен при исследованиях упругодеформированных кристаллитов. Упругие деформации приводят к изменению межплоскостных углов и расстояний в кристаллической решетке, следовательно, вызывают незначительные сдвиги осей кристаллографических зон на дифракционной картине. Как было отмечено выше, ДОЭ мало чувствительна к изменению параметров решетки, но способна различать незначительные изменения межплоскостных углов. Принцип исследования упругих деформаций заключается в сопоставлении с использованием цифровых методов обработки изображений двух картин дифракции, полученных с максимально возможным разрешением в пределах одного исследуемого кристаллита. Разработанная математическая модель позволяет при этом зафиксировать изменения межплоскостных углов на уровне 0.006° [34]. Сопоставление требует не

только специального математического аппарата, но и сильно ограничено по размерам исследуемой области, не превышающей размера кристаллита. Для преодоления этих ограничений Бриттон и Уилкинсон [35] предложили использовать для сравнения смоделированные картины дифракции, либо полученные от кристаллитов с другой ориентировкой после выполнения процедуры разворота дифракционной картины [36]. Несмотря на высочайшее угловое разрешение и получаемую уникальную информацию метод имеет весьма ограниченное применение, так как требует длительной офф-лайн обработки, специального математического аппарата и программного обеспечения (ПО), к тому же может эффективно работать только с картинами дифракции очень высокого качества, что не всегда достижимо.

Еще одним достоинством ДОЭ является возможность построения карт, в которых яркость каждого пиксела модулируется значением контрастности дифракционных полос Кикучи. Такие карты позволяют получать изображения исследуемого участка, подобное традиционному металлографическому изображению, с отчетливым выявлением границ без какого-либо травления, иногда приводящему к артефактам. Карты, могут быть получены на достаточно протяженных участках с разрешением, по крайней мере, на полтора порядка превышающим разрешение оптического микроскопа. ПО, позволяющее совмещать изображения полученных структур с картами ориентировок, фаз, границ и т.п., дает весьма наглядную информацию об исследуемых структурах.

Одной из основных проблем ДОЭ является пробоподготовка. Для эффективного использования метода не пригодны стандартные шлифы для ОМ, так как на их поверхности, как правило, присутствует слой с нарушенной кристаллической структурой, возникающий при механической обработке поверхности и не удаленный при последующих операциях шлифовки и полировки. Вследствие высокой локальности метода ДОЭ по глубине анализируемого слоя (порядка 20-30 нм) присутствие на поверхности слоя с нарушенной кристаллической структурой толщиной всего в несколько нанометров не позволяет уверенно регистрировать дифракционный сигнал. Для решения этой проблемы, особенно острой для пластичных металлов, необходимы специальные методы финишной обработки поверхности шлифа – финишная полировка коллоидными суспензиями на основе силикагеля, электрохимическая полировка, либо финишная ионная полировка.

В плане количественного структурного анализа ДОЭ успешно заполнила имевшийся разрыв между высокоразрешающей ПЭМ, ограниченной малой областью анализа, и представительной ОМ, ограниченной по разрешению. Таким образом, возможность

надежной идентификации структурных элементов вплоть до субмикронного диапазона размеров, накопление и возможность дополнительной обработки массива кристаллографической информации на представительном участке исследуемого объекта обеспечивает высокую эффективность ДОЭ для решения задач количественного структурного анализа.

1.1.4 Препарирование фокусированным ионным пучком

В 90-х годах прошлого века появился еще один эффективный метод исследования, позволяющий существенно уточнить и детализировать информацию, получаемую об исследуемой структуре, — фокусированный ионный пучок (ФИП). Ионная оптика известна достаточно давно. К моменту появления ФИП история использования масс-спектрометров и ионных ускорителей насчитывала много десятилетий, однако, появление компактного ионно-оптического устройства, работающего по принципу РЭМ, позволяющего получать изображения, незначительно уступающие РЭМ по разрешению, открыла новые возможности структурных исследований. Особенно эффективным оказалось объединение электронно- и ионно-оптической систем в одном приборе. В отличие от электронов ионы при взаимодействии с твердой мишенью разрушают (травят) поверхность облучаемого объекта за счет значительно большего импульса, передаваемого атомам поверхности. С одной стороны, это отрицательный фактор для проведения исследований, поскольку объект исследования нестабилен под ионным облучением. С другой стороны, появляется возможность заглянуть под поверхность, сделать тонкие сечения и выявить структуру приповерхностных слоев и фаз с прецизионностью, недостижимой при механической полировке. С помощью ФИП была уточнена морфология различного рода вторичных фаз.

Весьма эффективно использование ФИП в, так называемом, режиме «slice and view», заключающемся в приготовлении ионного реза на глубину 10-30 мкм в плоскости перпендикулярной поверхности, и последующем последовательном стравливании слоев этой плоскости (секционировании) с регистрацией изображения каждого слоя с помощью электронного пучка. Так можно исследовать объемную морфологию фаз в приповерхностном слое, структуру пор, а при наличии необходимого ПО сшивать получаемые изображения и реконструировать трехмерную структуру исследуемого объекта [37, 38].

Еще более эффективной оказалась открывшаяся возможность приготовления прицельных тонких срезов (кросс-секций, ламелей) на участках исследуемого шлифа со структурными неоднородностями субмикронного размера, для детального исследования и идентификации которых недостаточно разрешения РЭМ [39]. Это могут быть дисперсные выделения субмикронного размера, тонкие поверхностные или переходные слои, контактные зоны разнородных материалов. Приготовленные кросс-секции извлекают из массивного образца с помощью специального манипулятора, закрепляют на медной «полусетке», которая затем может быть установлена в держателе ПЭМ. Извлеченная кросс-секция утоняется ионным пучком до толщины порядка 100 нм, переносится в ПЭМ и дальнейшие исследования выполняются с разрешением и локальностью, характерными для этого метода. С помощью описанной методики исследованы пироуглеродные материалы и углеситалы [40], углеродные нанотрубки [41], многослойные композиции на основе цирконата-титаната свинца [42]. Такой подход позволяет выявить субструктуру фаз размером от нанометрового диапазона до $5\div 10$ мкм. Ранее с использованием РЭМ это не удавалось вследствие недостаточности разрешения, а при анализе с использованием ПЭМ частицы размером более 100 нм, как правило, непрозрачны для электронов. Таким образом, использование ФИП позволяет прицельно приготовить объект исследования для ПЭМ и получить информацию о тонкой структуре выделений микронного и субмикронного размера, что при классических методах приготовления фольг для ПЭМ принципиально невозможно.

Не менее интересным является использование ФИП для анализа материалов с помощью ДОЭ. Во-первых, использование ФИП позволяет в некоторых случаях решить проблему с пробоподготовкой поверхности исследуемого материала для исследований этим методом. Для быстроокисляющихся материалов, например, алюминия, можно провести очистку поверхности от оксидов с помощью локального подтравливания поверхности ионным пучком непосредственно в камере микроскопа перед проведением сканирования для получения дифракционной информации. Второй способ использован в работе [43] и заключается в приготовлении на исследуемой поверхности ионного реза, плоскость которого расположена под углом примерно 15° к поверхности шлифа с последующим проведением сканирования на «подрезанной» поверхности. Такой подход весьма эффективен особенно при наличии проблем с пробоподготовкой шлифа для ДОЭ: наклепом поверхности, не устранимым финишной механической полировкой, сложностью подбора условий и травителей для электрополировки, сильным окислением поверхности шлифа.

При этом следует отметить, что использование ФИП для препарирования поверхности с целью проведения исследований методом ДОЭ не всегда дает положительный результат. Так, например, облучение поверхности титана и его сплавов ионами галлия (наиболее популярного рабочего тела для ионно-оптических систем) приводит к локальному наклепу поверхности и значительно ухудшает контрастность Кикучи-линий. Попытки улучшить качество дифракционных картин за счет подтравливания поверхности нестабилизированных аустенитных сталей (типа 12Х18Н10) могут приводить к фазовому $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению на поверхности. При этом качество дифракционных картин повышается, но они соответствуют фазе α -железа, вследствие того, что галлий, имплантирующийся в поверхность стали при ионном облучении, является сильнейшим α -стабилизатором.

Весьма перспективным представляется приготовление тонких кросс-секций для последующего анализа вырезанного с помощью ФИП участка материала с помощью РСМА и дифракции Кикучи-линий на просвет (ДКЛП, Transmission Kikuchi Diffraction - TKD). Приготовление тонкого сечения исследуемого образца материала в прицельно выбранном месте поверхности позволяет более достоверно идентифицировать элементный и фазовый состав, так как отсутствие значительного рассеяния электронов в тонком слое обеспечивает повышение локальности определения элементного состава при РСМА до 20÷30 нм, а при очень сильном утонении исследуемого участка еще больше. При фазовой идентификации с помощью метода ДКЛП может быть достигнута локальность определения на уровне 10 нм, что, по крайней мере, в 2÷3 раза лучше по сравнению с исследованием массивного шлифа [44].

Несмотря на некоторые ограничения, в первое десятилетие нынешнего века получил аппаратное развитие весьма перспективный метод 3D EBSD (3-Dimension Electron BackScattering Diffraction). Были разработаны автоматизированные системы на основе комбинации ФИП и ДОЭ, позволяющие реализовать трехмерный ориентационно-микроскопический анализ [45]. В настоящее время разработано несколько автоматизированных схем реализации последовательного секционирования и накопления ориентационных карт на вскрытой плоскости с использованием краевого ионного травления, поверхностного ионного травления, травления с поворотом, а также статической конфигурации травления [46]. С помощью 3D EBSD накапливается объемная информация о локальном фазовом составе, кристаллографических ориентировках. При этом достигается разрешение порядка $50 \times 50 \times 50 \text{ нм}^3$, авторы работы [47] заявляют даже о разрешении $20 \times 20 \times 20 \text{ нм}^3$. Максимальный исследуемый объем достигает размеров

50x50x50 мкм³. К настоящему времени созданы коммерческие пакеты программ, позволяющие обрабатывать и анализировать накопленную с помощью 3D EBSD информацию. С помощью описанного метода исследованы: микроструктура технически чистого алюминия [48], ориентировка и морфология зерен в никеле и меди [49], в титановых сплавах [50], мартенсите [51].

В настоящее время бурно развиваются исследования, обеспечивающие 3D визуализацию структуры не только на основе комбинации ФИП и ДОЭ, но и при параллельном накоплении карт распределения элементного состава на каждом последовательно приготовляемом с помощью ФИП сечении [52]. В результате программной обработки (сшивки всех последовательных сечений) формируется параллелепипед, характеризующий объемное распределение структурных элементов, элементного состава и информации о фазовом составе и локальных ориентировках кристаллитов. В работах некоторых исследователей появляется даже термин 4D, характеризующий объемные изменения структуры при проведении термического старения непосредственно в аналитической камере микроскопа и последовательного накопления 3D массивов информации [53].

Таким образом, использование ФИП для решения задач количественного структурного анализа весьма эффективно при проведении достоверной идентификации структурных элементов, а также для выявления их субструктуры. Но более существенным является возможность перехода от традиционных плоскостных исследований по случайным образом приготовленному сечению к объемным исследованиям структуры. При этом оказываются задействованными практически все системы двухлучевого электронно-ионного РЭМ: электронно- и ионно-оптическая системы, аналитические приставки для РСМА и ДОЭ, а также компьютерное управление перемещением столика образца и ПО для сшивки исследованных сечений, последующей обработки накопленного массива информации и представления объемных изображений исследуемого объекта в формате 3D.

1.1.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является одним из лидеров по возможностям пространственного разрешения структуры исследуемых материалов. Современным ПЭМ под силу получать «прямые» изображения кристаллической решетки

и с высокой точностью проводить по ним определение межплоскостных расстояний. Разрешающая способность ПЭМ приближается к 0.1 нм, что сопоставимо с размерами атома большинства элементов. Однако для практических материаловедческих задач такого экстремального разрешения, как правило, не требуется. Основными достоинствами ПЭМ в материаловедческих исследованиях является возможность наблюдать тонкую структуру мартенситных и бейнитных сталей, выявлять и идентифицировать с помощью дифракции электронов частицы в диапазоне размеров от 5 до 100 нм, в первую очередь, карбиды в сталях [54]. Эти возможности востребованы при исследованиях сталей и сплавов. Широко распространено мнение, что материаловедческое исследование несовершенно, если в нем не использованы результаты ПЭМ. В настоящее время ПЭМ превратился в мощнейший инструмент анализа за счет дооснащения микроскопа аналитическими приставками. Современный материаловедческий комплект ПЭМ немыслим без реализации метода сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) в сочетании с РСМА (в случае оснащения микроскопа энергодисперсионным рентгеновским спектрометром) и спектрометрией характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Совместное использование этих методов необходимо для «подкрепления» результатов фазовой идентификации частиц результатами количественного элементного анализа. Весьма эффективно использование аналитических методов ПЭМ для количественных оценок распределения элементного состава в переходных слоях и на межфазных и межзеренных границах вдоль заданного направления. Использование рентгеновского энергодисперсионного спектрометра, а также фильтра энергий электронов в СХПЭЭ позволяет строить весьма наглядные двумерные карты распределения элементов. Таким образом, ПЭМ в сочетании с возможностями фазового и элементного анализа является одним из мощнейших инструментов металловеда.

Совместное использование ФИП и ПЭМ позволяет решать уникальные задачи идентификации выделений и вторичных фаз, особенно в случае незначительного количества частиц, которые невозможно идентифицировать с использованием интегральных методов. В ряде случаев, наблюдая частицы микронного размера на подготовленном шлифе в РЭМ, далеко не всегда удается их корректно идентифицировать, особенно проблематична идентификация при субмикронных размерах наблюдаемых частиц, поскольку локальность РСМА на объемном шлифе, как правило, превышает 1 мкм. Тем не менее несмотря на наличие фонового сигнала от окружающей частицы матрицы РСМА позволяет уверенно определить, что наблюдаемая частица отличается от

характерных для исследуемого материала типов выделений, но этой информации недостаточно для ее однозначной идентификации. В этом случае приготовление с помощью ФИП кросс-секции, содержащей сечение обнаруженной частицы, и последующее ее исследование в ПЭМ позволяют провести однозначную идентификацию, как по типу кристаллической решетки, так и по элементному составу. Кроме того, приготовленное сечение идентифицируемой частицы, подробно исследованное в ПЭМ, позволяет выявить внутреннюю структуру частицы, а в случае ее комплексного строения сделать заключение о процессах генезиса, приводящих к формированию такой частицы и определить стадии металлургического цикла, на которых формировались структурные составляющие наблюдаемой частицы.

Таким образом, в плане задач количественного структурного анализа ПЭМ ограничена по возможностям исследований больших объемов материалов. При этом этот метод является не только мощнейшим дополнением количественных методов исследования структуры, позволяя достоверно идентифицировать дисперсные частицы в нанометровом диапазоне размеров, но и позволяет самостоятельно проводить уникальные количественные измерения плотности дислокаций, объемной плотности и распределения по размерам дисперсных выделений, полуколичественно оценивать соотношение элементов тонкой структуры сталей [55]. Использование ПЭМ в комплексе с другими количественными локальными и интегральными взаимодополняющими методами, а также применение методов прицельного приготовления объектов с помощью ФИП для исследований методом ПЭМ существенно повышают статистическую достоверность получаемых результатов. Это позволяет получить достоверные количественные результаты аттестации структуры материала при их обработке с использованием статистики малых выборок.

1.1.6 Оптическая микроскопия

Оптический микроскоп является классическим прибором для исследования металлов. Современное металловедение оформилось, как область научных знаний с момента использования для исследований строения стали оптического микроскопа. Эта идея принадлежит российскому металлургу Аносову Павлу Петровичу, который впервые в мире в 1831 г. исследовал с помощью микроскопа поверхность и внутреннюю структуру металлов и сплавов [56]. В настоящее время любая заводская лаборатория в

металлургической, машиностроительной или металлообрабатывающей отраслях оснащена оптическим микроскопом. За более чем полутора вековую практику использования ОМ в металловедении наработан огромный опыт, сложилась определенная традиция ученых-металловедов: в основу проведения любого исследования закладывать необходимость установления закономерностей в системе «состав–структура–свойства». В связи с этим сложилась точка зрения, что абсолютно достоверными могут считаться результаты исследований лишь в том случае, если они подтверждаются непосредственными наблюдениями с использованием ОМ. При этом следует помнить, что ОМ ограничена по разрешению трудно преодолимым барьером – длиной волны оптического спектра. В связи с этим исследования этим методом субмикронных объектов практически нереализуемы.

Появление в конце прошлого века систем, позволяющих регистрировать цифровое изображение, резко расширило экспрессность и возможности оптической микроскопии. Появилась реальная возможность проводить количественный структурный анализ, основы которого были заложены гораздо раньше в работах С.А. Салтыкова [57]. При этом отпала необходимость использовать для количественного структурного анализа трудоемкие методы секущих, взвешивания и другие. Следующим существенным шагом в развитии ОМ было оснащение предметного столика компьютерным управлением, что позволило автоматизировать процесс накопления структурной информации, строить панорамные изображения больших участков исследуемого образца с высоким разрешением, точно «сшивать» последовательно полученные кадры, проводить цифровую обработку больших массивов информации и определять количественные значения тех или иных структурных параметров. На сегодняшний день ОМ практически не имеет себе равных по представительности получаемого результата (площади исследованного объекта).

Несмотря на широчайшие возможности, открывшиеся вследствие «цифровизации», сохранились основные недостатки, присущие рассматриваемому методу, а именно:

- отсутствие возможности непосредственной идентификации исследуемых структурных составляющих, для идентификации могут быть использованы только косвенные параметры (особенности морфологии объекта, его цвет, травимость в специфических реагентах, способность отражать или поглощать определенные участки оптического спектра и др.);
- зависимость достоверности получаемого результата от качества приготовления шлифа и возможностей выявления исследуемой структуры, а, следовательно, достаточно высокая вероятность получения артефакта при ошибках в изготовлении анализируемого объекта.

Последнее обстоятельство требует наличия у микроскописта значительного опыта приготовления объекта исследования для получения качественного результата. Тем не менее за более чем полуторавековой практический опыт использования ОМ в металловедении накоплен огромный экспериментальный материал, созданы прекрасные практические руководства [58], позволяющие правильно подобрать метод полировки шлифа и реактив-травитель и решить задачу структурного анализа для широкого спектра материалов. При этом отработка методов пробоподготовки и выявления структуры для появляющихся новых материалов остается весьма трудоемкой задачей.

В настоящее время создан ряд нормативных документов, регламентирующих проведение количественных структурных определений с использованием цифровой ОМ. В основном, это зарубежные стандарты ASTM E112-13 [59], ASTM E1181-02(2015) [60], ASTM E1245-03(2016) [61], ASTM E1268-19 [62]. ASTM E1268 был переведен на русский язык и назван ГОСТ Р 54570-2011 «Сталь. Методы оценки степени полосчатости или ориентации микроструктур» [63]. Таким образом, в настоящее время создается метрологическая основа для аттестации методов количественного структурного анализа с использованием ОМ, проводятся системные исследования по оцифровке структуры сталей и сплавов, имеющие целью установить закономерности в системе «состав-структура-свойство», в том числе, с использованием аналитических методов РЭМ [64-66]. Ведется активная работа в области создания новых методов автоматического анализа частиц [67].

Таким образом, несмотря на ограничения по разрешению и сложность идентификации наблюдаемых объектов современная ОМ представляет собой эффективный инструмент количественного структурного анализа, особенно в сочетании с другими методами локального анализа, обеспечивающими идентификацию элементов структуры.

1.1.7 Рентгеноструктурный фазовый анализ и малоугловое рассеяние рентгеновского излучения

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) не обеспечивает получения изображений структуры материалов, тем не менее использование РФА в комплексе с другими методами исследования структуры многократно повышает ценность получаемой информации. В первую очередь, РФА позволяет провести идентификацию фазового состава основных компонентов исследуемого объекта. В основе идентификации лежит

регистрация дифракционных пиков, сопровождающих взаимодействие рентгеновского излучения с кристаллическими решетками фаз, присутствующих в облучаемом объеме. Взаимодействие происходит в соответствии с законом Брэгга [68], полученная дифрактограмма несет информацию о наборе межплоскостных расстояний в кристаллах исследуемого объекта. Расшифровка с использованием кристаллографических баз данных, а также априорной информации, либо известного элементного состава позволяет провести качественный фазовый анализ и использовать эту информацию при идентификации структурных элементов на изображениях, получаемых с помощью микроскопических методов. Подобным образом могут быть идентифицированы только основные компоненты, поскольку предел обнаружения РФА лежит в пределах от 1 до 5 %. Измерения амплитуды дифракционных максимумов на полученной дифрактограмме обеспечивают проведение количественного фазового анализа с использованием известных значений относительной интенсивности пиков. При этом следует отметить, что полученные качественные и количественные значения относятся к интегральному составу объекта, так как облучаемая область, как правило, имеет размеры порядка 1 мм, а глубина проникновения рентгеновского излучения оценивается в 10-30 мкм в зависимости от материала анода используемой рентгеновской трубки. Наличие сведений об интегральном составе позволяет не только повысить достоверность идентификации наблюдаемых структурных элементов, но и провести дополнительную проверку представительности количественного структурного анализа, особенно в тех случаях, когда для этого используются высоколокальные методы, такие как ПЭМ и РЭМ высокого разрешения.

Помимо качественного и количественного фазового анализа обработка получаемой РФА информации позволяет судить о наличии текстуры, микроискажений кристаллической решетки, размерах кристаллитов основных компонентов, размерах областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, микронапряжениях, количестве и энергии дефектов упаковки [68].

При взаимодействии рентгеновского излучения с твердым телом происходит не только его дифракция на кристаллических объектах, но и малоугловое рассеяние на флуктуациях электронной плотности объекта. При этом угол отклонения волнового вектора излучения от первоначальной траектории имеет заметные значения только в том случае, когда размеры неоднородностей сопоставимы с длиной волны излучения. Таким образом, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРР) позволяет получить информацию о наличии объектов нанометрового диапазона размеров [69]. При этом поглощение рентгеновского излучения в исследуемом объекте должно быть небольшим.

Расчеты показывают, что толщина исследуемого таким образом стального образца не должна превышать 8 мкм при использовании рентгеновской трубки с медным анодом.

Обработка полученных данных МУРР позволяет судить о размерах и форме, а также о количестве типов рассеивающих центров. Использование МУРР позволяет существенно повысить достоверность и представительность информации, получаемой с помощью высоколокальных методов, в первую очередь, ПЭМ, позволяющей визуализировать и идентифицировать дисперсные частицы наноразмерного масштаба. Данные МУРР позволяют удостовериться, что с помощью ПЭМ были идентифицированы все типы дисперсных частиц, а также проверить и уточнить информацию о распределении наблюдаемых частиц по размерам. В свою очередь, визуализация частиц с помощью ПЭМ позволяет судить об их форме и выбрать правильную модель для расчета размеров рассеивающих центров. Такой подход использован в работе [18] с использованием ОМ, РФА, ПЭМ, МУРР исследованы дисперсные упрочняющие частицы, формирующиеся в стали 15X12ВНМФ после различных режимов термообработки, имитирующих послековочный отжиг.

1.1.8 Нейтронная дифрактометрия и малоугловое рассеяние нейтронов

Нейтроны, также как и рентгеновское излучение, благодаря своей волновой природе дифрагируют на кристаллических решетках и претерпевают малоугловое рассеяние на неоднородностях материала. Разница заключается в том, что нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов, а рентгеновское излучение с их электронными оболочками. Кроме того, проникающая способность нейтронов на много порядков превышает проникающую способность рентгеновского излучения. В связи с этим, методы, основанные на взаимодействии нейтронов с веществом, позволяют исследовать максимальные объемы материалов, то есть нейтронная дифракция (НД) и малоугловое рассеяние нейтронов (МУНР) являются лидерами по показателю интегральности исследования. Пропорционально объему исследуемого вещества растет и предел обнаружения фазы при НД и чувствительность МУНР к наличию в исследуемом объекте неоднородностей нанометровых размеров. Казалось бы, НД является панацеей для исследований небольших содержаний фаз в материалах, например, карбидов различного типа, либо остаточного аустенита в конструкционных сталях, что является одной из наиболее актуальных задач металловедения. Однако если для определения остаточного

аустенита методом НД имеется явное превосходство по чувствительности определения по сравнению с рентгеновской дифракцией [70], то для определения карбидов цементитного типа, и в еще большей степени карбидов хрома и специальных карбидов РФА значительно превосходит НД. Связано это, как уже было отмечено выше, с особенностями взаимодействия излучения того или иного типа с веществом. В случае нейтронов амплитудный фактор рассеяния их на ядрах углерода очень мал. Исследования модельных образцов, совместно проведенные учеными НИЦ «Курчатовский институт – ЦНИИ КМ «Прометей» и Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна) показали, что для карбидов хрома и ниобия в случае нейтронной дифракции предел обнаружения не превышает 5 %, тогда как с использованием РФА удастся обнаружить эти фазы при их содержании в материале на уровне 1 %.

Тем не менее НД является мощнейшим инструментом фазового анализа и в большинстве случаев позволяет идентифицировать незначительные количества фаз, выявляемых при количественном структурном анализе. Это позволяет уверенно распространять результаты, полученные с помощью высоколокальных методов в пренебрежимо малых объемах, на масштабные объекты, такие как толстолистовой прокат, крупногабаритные поковки и слитки и др.

Высокая проникающая способность нейтронов обеспечивает также возможность проведения текстурного анализа достаточно габаритных образцов, позволяющих гарантировать статистическую достоверность результата даже в случае больших размеров зерен, так как объем исследуемого образца может достигать нескольких десятков см³. Кроме того, принцип съемки нейтронами «на просвет» обеспечивает непосредственную съемку трехмерной текстуры, а не восстановление ее по нескольким сечениям, как это возможно при рентгеновском текстурном анализе [71].

Высокая проникающая способность нейтронов позволяет также существенно увеличить объем исследуемого материала и при реализации малоуглового нейтронного рассеяния [72]. При этом толщина образца ограничена необходимостью избегать многократного рассеяния нейтронов и не может превышать 1÷3 мм в зависимости от сечения захвата нейтронов, но и это значение почти на 3 порядка превышает толщину образца, необходимого при реализации метода МУРР.

Таким образом, использование нейтронного излучения само по себе непосредственно не дает структурной информации в виде изображений, при этом НД и МУНР на много порядков превышают другие методы по представительности анализа. Их использование весьма эффективно работает в комплексе с высоколокальными методами

исследования структуры, как для корректной идентификации наблюдаемых фаз и дисперсных выделений, так и для значительного повышения представительности получаемой информации о структуре [17-19].

Подводя итог обзору методов количественного структурного анализа, можно отметить, что возможности РЭМ в комплексе с аналитическими приставками для РСМА и ДОЭ позволяют эффективно использовать этот метод для решения задач количественного структурного анализа в материаловедении. В целом ряде аналитических задач РЭМ позволяет уверенно выявлять исследуемый структурный элемент на получаемых изображениях, идентифицировать его по элементному или фазовому составу, а также накапливать необходимый объем структурной информации для статистически достоверного результата анализа исследуемого объекта. При этом с помощью РЭМ могут быть получены изображения структурных элементов размером до $20\div 100$ нм. В случае исследования структурных элементов субмикронного размера для идентификации и исследований внутренней структуры частиц эффективно использовать возможности высокоразрешающей ПЭМ. При этом для исследования объектов микронного и субмикронного диапазона размеров со сложной внутренней структурой эффективно использование прицельного препарирования с помощью ФИП. Полученные таким образом тонкие кросс-секции после извлечения из массивного образца и фиксации на специальной сетке-держателе могут быть исследованы в ПЭМ. При необходимости повышения представительности получаемой информации эффективно использовать РЭМ в комплексе с другими методами, в частности, с ОМ, а также интегральными методами исследования, такими как РФА, НД, МУРР и МУНР.

В следующих разделах обзора будут подробно рассмотрены предпосылки и описанные в научной литературе подходы, на основании которых могут быть созданы методики количественного структурного анализа и решены поставленные задачи диссертационной работы.

1.2 Основания для разработки метода определения границ и ориентировок первичных аустенитных зерен по ориентировкам кристаллитов превращенной структуры в сталях мартенситного и бейнитного класса

Технический прогресс человечества и все достижения современной науки и техники невозможно представить без использования материалов, изготовленных из стали. Сталь и сегодня остается самым крупнотоннажным продуктом металлургического

производства, несмотря на то, что с развитием материаловедения появилось большое количество материалов, способных заменить сталь в изделиях и конструкциях различного назначения. В большинстве современных технологий производство стали предусматривает ее термомодеформационную обработку в аустенитной области. При охлаждении низколегированные стали претерпевают фазовое превращение, гранцентрированная кубическая (ГЦК) кристаллическая решетка высокотемпературного γ -железа переходит в объемноцентрированную кубическую (ОЦК) решетку α -железа. Этот процесс является определяющим для формирования эксплуатационных свойств низколегированных сталей, в связи с чем, является объектом пристального внимания ученых на протяжении более 100 лет. Для формирования свойств низколегированных сталей не менее важна информация о структуре высокотемпературного аустенита перед началом $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, поскольку превращенная структура стали во многом зависит от структуры, сформированной в процессе горячей деформации [73-76]. Авторами работы [77] показано, что с уменьшением средних размеров аустенитного зерна от 62.8 до 22.3 мкм средние размеры эффективного зерна превращенной структуры уменьшаются с 9.5 до 5.6 мкм. Давно известно, что формирование мелкозернистой однородной структуры обеспечивает высокие механические свойства сталей [78-79]. Соответственно, рост размеров зерна или формирование разнотернистой структуры приводит к снижению механических свойств. В связи с этим в металловедении существует значительное количество задач, требующих определения размеров аустенитного зерна в конце термомодеформационного процесса. Известно, что с увеличением температуры нагрева под прокатку происходит увеличение размеров зерна за счет собирательной рекристаллизации, и последующая деформационная обработка не всегда обеспечивает измельчение. Формирование дисперсных карбидов по границам зерен в аустенитной области позволяет блокировать их рост с повышением температуры нагрева под прокатку [80]. Таким образом, для выявления склонности стали к росту зерна необходимы достоверные методы выявления границ и определения размеров аустенитных зерен.

Одним из наиболее эффективных методов измельчения аустенитной структуры является проведение термомодеформационной обработки стали в условиях, обеспечивающих протекание динамической, статической или метадинамической рекристаллизации, для контроля эффективности протекания этих процессов и отладки условий проведения деформации необходима достоверная информация о размерах первичных аустенитных зерен (ПАЗ). Поскольку проведение исследований микроструктуры горячих образцов *in situ* невозможно, о размерах ПАЗ возможно судить

только по результатам исследования превращенной структуры стали. В научной литературе, посвященной проблеме горячей пластической деформации низколегированных сталей, имеются указания на возможность двойникования аустенита в высокотемпературной области и влияние этого процесса на свойства превращенной структуры стали. Также в литературе имеются указания на возможность получения сталей с ультрамелкозернистой структурой за счет протекания процессов фрагментации в аустените при деформации ниже температуры рекристаллизации [81]. Для детального исследования этих процессов необходимы методы, позволяющие определить не только размеры ПАЗ, но и его кристаллографическую ориентировку.

В работе группы японских ученых [82] показано, что с уменьшением размеров первичного аустенитного зерна с 245 до 30 мкм температура начала и конца мартенситного превращения снижается на $30\div 40$ °, уменьшаются размеры пакетов и блоков, но размер рейки сохраняется. Показано, что с уменьшением размеров ПАЗ прочностные свойства увеличиваются незначительно, тогда как пластические весьма заметно. Группа ученых из Индии во главе с Сингхом [83], показала, что ширина реек бейнита, сформированного из крупных аустенитных зерен, значимо меньше по сравнению с рейками, полученными из мелкого аустенитного зерна. Кроме того, в последнем случае в структуре присутствует значительное количество остаточного аустенита, что существенно снижает твердость.

Еще один немаловажный вопрос, требующий определения размеров аустенитного зерна – структурная наследственность крупнозернистой структуры для ряда сталей [84, 85]. Для борьбы с наследуемостью применяются многократные перекристаллизации [86, 87], длительные изотермические выдержки в межкритическом интервале [88, 89], замедленные охлаждения сталей для формирования ферритной структуры [90]. Для отладки режимов таких термообработок необходимо использование методов, обеспечивающих достоверное определение размеров аустенитного зерна.

При некоторых режимах горячей пластической деформации сталей, в первую очередь, при прокатке, возможно возникновение текстурированных состояний ПАЗ. При охлаждении проката текстура высокотемпературной фазы наследуется в превращенной структуре в результате выполнения ОС при фазовом превращении, что может приводить к склонности стали к развитию хрупкого разрушения вдоль определенных направлений. В частности, опасной с точки зрения охрупчивания является текстура $[110]_{\alpha} \parallel RD$ (Rolling Direction, направление прокатки) [91, 92]. Для оценки возможности формирования опасных текстур необходима оценка кристаллографических ориентировок зерен ПАЗ [93].

Не менее важен вопрос о деформационной субструктуре аустенита, так как она стимулирует $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение [73], а также повышает долю малоугловых границ в превращенной структуре за счет наследования бейнитом деформационной структуры аустенита [74].

Таким образом, задача определения размеров ПАЗ в низколегированных конструкционных сталях является весьма актуальной задачей металловедения, имеющая непосредственную практическую ценность, а для ряда металловедческих задач требуется не только определение размеров ПАЗ, но и его кристаллографических ориентировок.

1.2.1 Существующие методы оценки размеров первичного аустенитного зерна

Несомненную актуальность задачи подчеркивает тот факт, что существует государственный стандарт ГОСТ 5639-82 [94], регламентирующий методы определения размеров зерна, в том числе и ПАЗ в низколегированных сталях. Этот стандарт ориентирован на аттестацию готовой продукции в условиях заводской лаборатории, регламентируемые им методы отображают реалии времен разработки стандарта, имеют как несомненные достоинства, так и недостатки.

1.2.1.1 Металлографические методы

Несомненным достоинством металлографического метода является его аппаратная доступность и наглядность получаемой структурной информации. Однако в случае определения размеров ПАЗ в низколегированных высокопрочных сталях превращенная микроструктура стали является фоном, на котором необходимо выявить границы ПАЗ. Для ряда сталей удастся выявить аустенитные границы при стандартных методах выявления микроструктуры. Для некоторых сталей приходится прибегать к сложным схемам травления пикриновой кислотой, персульфатом аммония, либо 3% ниталем [95]. Тем не менее такие методики травления имеют ряд существенных недостатков. При химическом травлении далеко не всегда удастся добиться необходимой селективности вытравливания ПАЗ на фоне границ зерен превращенной структуры, так как зачастую вытравливаются не сами аустенитные границы, а химические неоднородности и скопления на них неметаллических включений и карбидов [96]. Кроме того, даже при отчетливо проявленной структуре мартенситных сталей весьма непросто

отличить границы ПАЗ от границ пакетов, и, как правило, при металлографических исследованиях полученным значением размера зерна является именно размер пакетов мартенситной структуры. Правда, ряд исследователей отмечают корреляцию между размером ПАЗ и размером пакета, а также шириной блока в малоуглеродистых низколегированных сталях с микроструктурой реечного мартенсита [97]. На рисунке 1.3 представлены данные указанной работы, показывающие изменения размера пакета и ширины блока реечного мартенсита в зависимости от размера ПАЗ для низкоуглеродистых сталей. При этом средние размеры ПАЗ и пакета должны различаться, по крайней мере, в 2÷2.5 раза, поскольку, как правило, ПАЗ в малоуглеродистых сталях с микроструктурой реечного мартенсита состоит из 3-4 пакетов.

В случае невозможности выявления ПАЗ «простым» травлением ГОСТ 5639-82 [94] предлагает более сложные схемы. В частности, для сталей, предназначенных для цементации, и для углеродистых нецементируемых сталей с массовой долей углерода до 0.25 % для выявления границ ПАЗ предлагается использовать метод цементации, при котором исследуемые образцы нагревают в среде реактива-карбюризатора в течение 8 часов при температуре 930 ± 10 °, а затем медленно охлаждают [94]. После этого изготавливают шлифы и травят их в 3÷5 % нитале, либо в 5 % растворе пикриновой кислоты в этаноле, либо в растворе пикрата натрия (химически или электрохимически). Затем по выявленной сетке цементита определяют размеры ПАЗ.

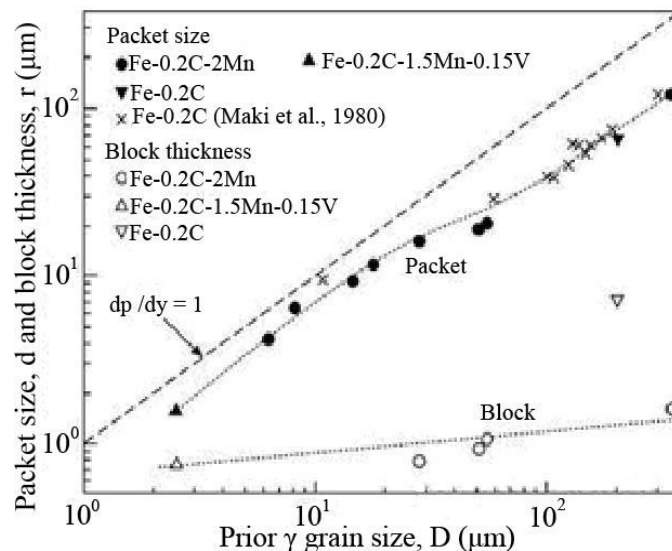
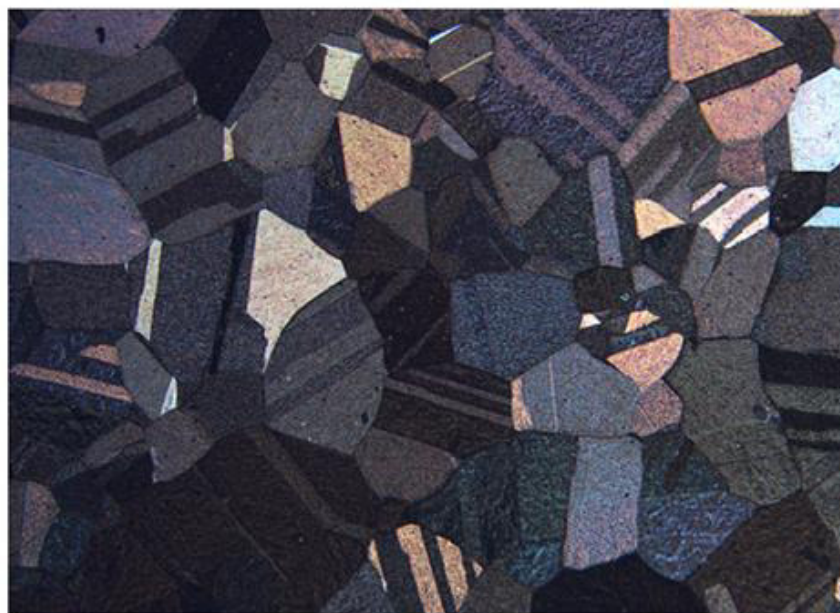


Рисунок 1.3 – Зависимость размеров пакета и ширины блока реечного мартенсита от размеров ПАЗ для ряда низкоуглеродистых сталей [97].

Еще более сложный метод, регламентированный ГОСТ 5639-82, – метод окисления. Для выявления ПАЗ шлифы образцов углеродистой или инструментальной стали нагревают в вакууме или защитной атмосфере при температуре $930 \pm 10^\circ$ от 1 до 3 часов, а затем для окисления поверхности в печь подают воздух на $30 \div 60$ с. После охлаждения шлифы травят в растворе соляной кислоты в этаноле (как вариант, с добавлением пикриновой кислоты), либо в растворе метанитросульфокислоты в этаноле для выявления ПАЗ [94]. При этом, несмотря на значительные трудности при реализации такого метода, иногда получаются достаточно эффектные результаты. Жермен с разрешения Хелла с соавторами [98] приводит изображение микроструктуры высокотемпературного аустенита, полученное с помощью термического травления, рисунок 1.4. Цветовая окраска за счет различной толщины оксидной пленки на поверхности (из-за различной кристаллографической ориентировки зерен аустенита) отчетливо выявляет аустенитную структуру бейнитной стали, сформировавшуюся после нагрева шлица выше температуры A_{c3} . Отчетливо видно значительное количество двойников отжига. Следует отметить, что выявленная микроструктура соответствует состоянию образца после нагрева исходной превращенной структуры выше температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода. При этом остается неопределенным насколько наблюдаемая микроструктура соответствует микроструктуре аустенита после горячей деформации перед закалкой.



— 50 μ m

Рисунок 1.4 – Микроструктура ПАЗ в бейнитной стали, выявленная с помощью термического травления [98].

ГОСТ 5639-82 [94] предлагает еще ряд не менее сложных в практической реализации методов выявления ПАЗ, в частности, метод сетки феррита или цементита и метод сетки перлита (троостита).

Все эти методы, за исключением непосредственного химического травления сопряжены со сложными манипуляциями с исследуемыми образцами, что повышает риск получения артефакта, а самое главное – связаны с нагревом образцов для получения аустенитной структуры, в связи с чем, остается неразрешенным вопрос: «Соответствует ли аустенитная структура после проведенного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения исходной структуре ПАЗ исследуемого образца?».

Для низкоуглеродистых мартенситных сталей металлографический метод определения размеров ПАЗ травлением, сопряжен не только со сложностью выявления аустенитной структуры на фоне превращенной структуры α -железа, но и имеет тенденцию получения систематической ошибки, занижающей определяемые размеры за счет сложности дифференциации границ ПАЗ и границ пакетов в микроструктуре реечного мартенсита.

1.2.1.2 Вакуумное травление в аустенитной области

Еще один метод выявления структуры ПАЗ низколегированных сталей, регламентированный ГОСТ 5639-82 [94] – высокотемпературное вакуумное травление. Принцип метода основан на том, что при нагреве в вакууме испарение металла с поверхности более интенсивно происходит на участках, расположенных в окрестности межзеренных границ, вследствие пониженной энергии связи атомов в приграничных областях металла, рисунок 1.5. При этом в интервале температур $950 \div 1050$ °С на межзеренных границах формируются канавки. Поскольку температура травления превышает температуру фазового превращения низколегированных сталей, происходит выявление микроструктуры ПАЗ.

В работах Зисмана [76] и Сошиной [100] представлены режимы вакуумного травления для ряда низколегированных сталей, при которых не происходит значимого роста зерна за счет собирательной рекристаллизации. Выявленную микроструктуру ПАЗ визуализировали с использованием ОМ и РЭМ. В развитие предложенного подхода была сделана попытка совместить выявленную вакуумным травлением микроструктуру ПАЗ и превращенную структуру α -железа, полученную с помощью построения карты

ориентировок кристаллитов с использованием ДОЭ. Для этого автором совместно с А.А. Зисманом проведено вакуумное травление шлифов стали 06ГФБ претерпевающей ферритное превращение, и стали 09ХН2МД с бейнитно-мартенситной структурой после вакуумного травления. На шлифах с выявленной вакуумным травлением микроструктурой ПАЗ проведено накопление карты ориентировок кристаллитов с использованием ДОЭ. На рисунке 1.6 представлены черно-белое изображение рельефа поверхности образца стали 06ГФБ с вытравленными канавками аустенитных зерен, полученные методом РЭМ с использованием детектора вторичных электронов, карта «качества изображения дифракционных полос» (контрастности дифракционных Кикучи-линий), выявляющая превращенную микроструктуру, и наложенная на нее карта ориентировок кристаллитов с цветовой кодировкой по инверсному треугольнику. На рисунке 1.7 представлены аналогичные изображения для участка шлифа стали 09ХН2МД.

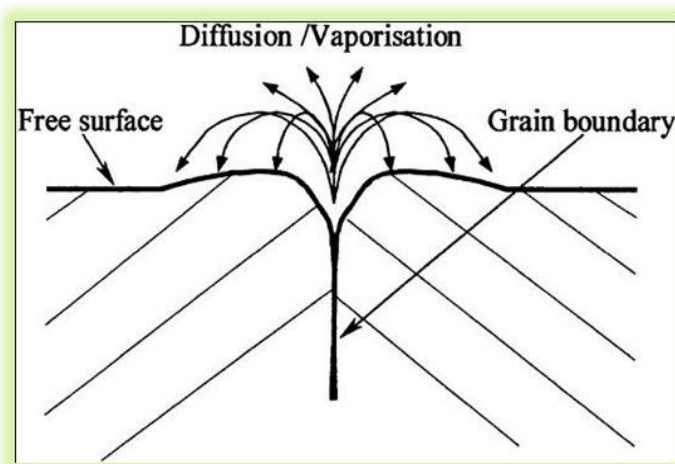


Рисунок 1.5 – Схема формирования канавок на границах аустенитных зерен за счет более интенсивного испарения металла приграничных зон [99].

На представленных изображениях отчетливо видно, что пакеты реек мартенситной структуры в стали 09ХН2МД никогда не пересекают границ ПАЗ, рисунок 1.7. В то же время границы кристаллитов ферритной структуры стали 06ГФБ, как правило, не совпадают с границами ПАЗ, поскольку зародыши зерен феррита формируются, в основном, на границах ПАЗ и затем растут, не ориентируясь на аустенитную структуру, рисунок 1.6.

Таким образом, говорить о восстановлении микроструктуры ПАЗ по параметрам превращенной структуры можно лишь для сталей с бейнитно-мартенситной структурой, поскольку при ферритном превращении происходит «размывание» аустенитных границ за счет прорастания зерен феррита в соседние аустенитные зерна. При этом кристаллит

феррита зарождается на границе ПАЗ в соответствии с ОС по «родительскому» зерну аустенита, но «прорастает» в соседнее зерно, сохраняя свою ориентировку по родительскому зерну.

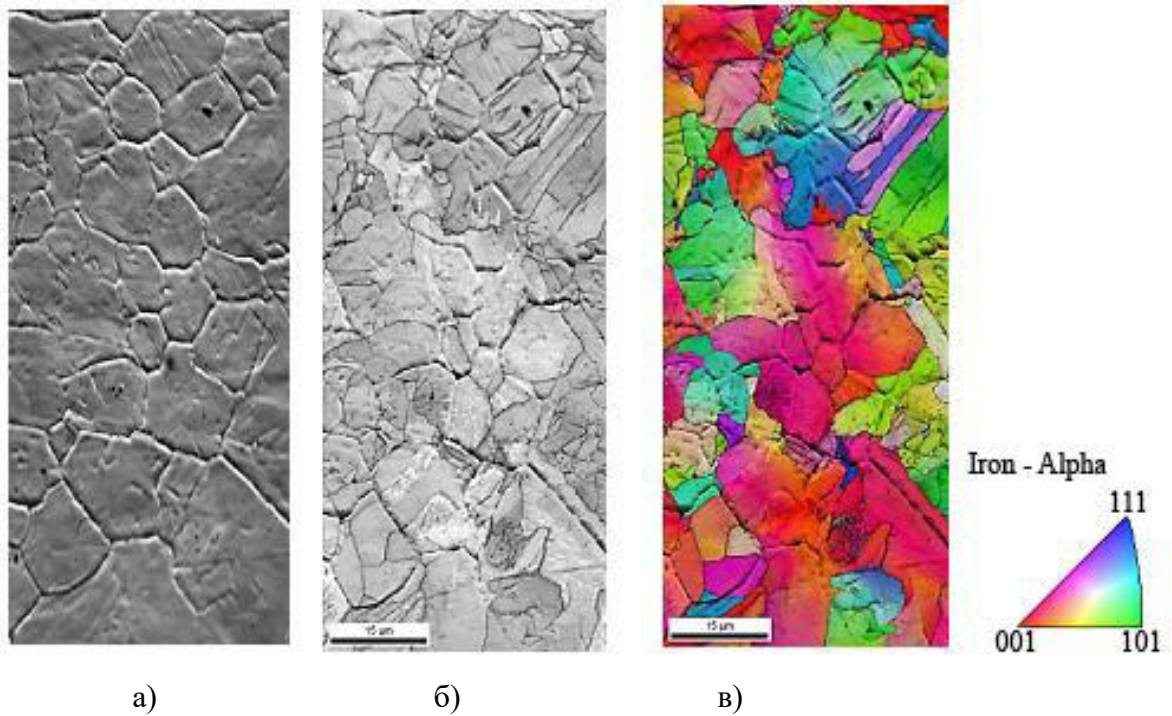


Рисунок 1.6 – Участок шлифа стали 06ГФБ после вакуумного травления границ аустенитных зерен. Изображение в режиме вторичных электронов – а), карта качества изображения дифракционных полос (контрастности дифракционных Кикучи-линий) – б), карта ориентировок кристаллитов – в).

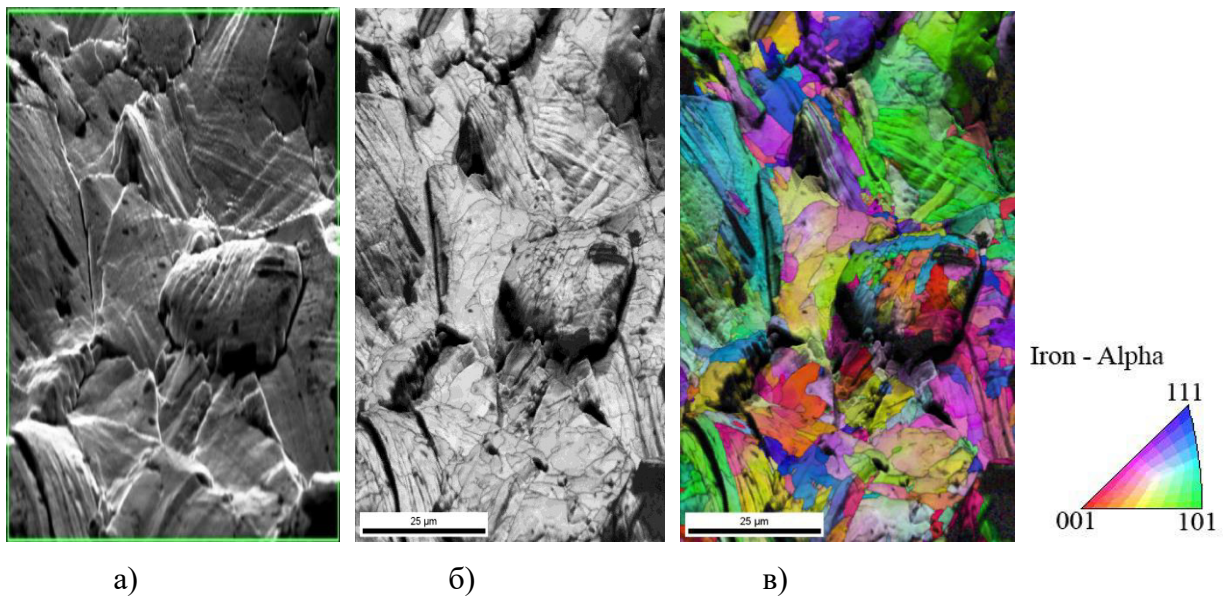


Рисунок 1.7 – Участок шлифа стали 09ХН2МД после вакуумного травления границ аустенитных зерен. РЭМ-изображение в режиме вторичных электронов – а), карта качества изображения дифракционных полос (контрастности дифракционных Кикучи-линий) – б), карта ориентировок кристаллитов – в).

Несмотря на наглядность и эффектность применения вакуумного травления для выявления границ ПАЗ остается дискуссионным вопрос: насколько выявленная таким образом аустенитная микроструктура соответствует «исходной» микроструктуре ПАЗ? Ведь известно, что для измельчения зерна сталей мартенситного и бейнитного класса используют дополнительную термообработку с нагревом в аустенитную область и последующей закалкой. Тем не менее вакуумное травление может быть применено для прослеживания тенденции роста ПАЗ при имитации режимов нагрева под прокатку. При этом с помощью получаемой в результате вакуумного травления информации можно охарактеризовать лишь размеры и форму ПАЗ, но невозможно получить данные об их кристаллографической ориентировке.

1.2.2 Модель фазового превращения Бейна, ориентационные соотношения при фазовом $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении

Одна из первых моделей превращения ГЦК-структуры аустенита в ОЦК-структуру α -железа была представлена английским металлургом Эдгаром Бейном [101]. Модель основана на умозрительных заключениях об оптимальных траекториях смещения атомов железа и углерода при перестройке кристаллической решетки железа. Схематично превращение представлено на рисунке 1.8 [102].

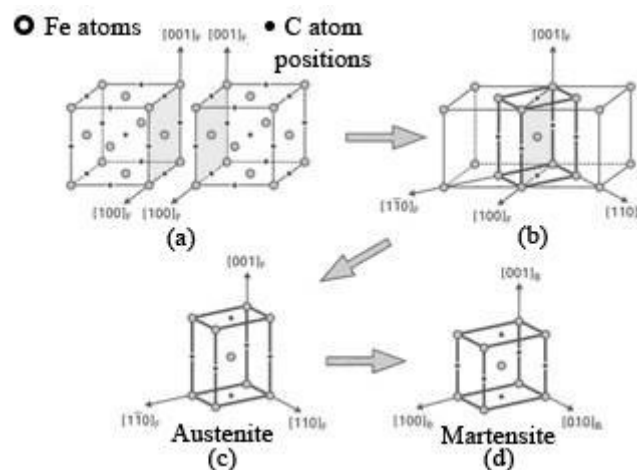


Рисунок 1.8 – Схематическая иллюстрация $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения по модели Бейна. а) пара элементарных ячеек γ - и α -железа, позиции углерода обозначены черными точками; б, с) плоскость $(010)_{\gamma}$ превращается в плоскость $(110)_{\alpha}$, плоскость $(110)_{\gamma}$ в плоскость $(010)_{\alpha}$ железа; с, d) плоскость $(001)_{\gamma}$ в результате бейновского сжатия элементарной ячейки превращается в плоскость $(001)_{\alpha}$ [102].

Вследствие различия параметров кристаллических решеток превращение сопровождается деформацией сжатия на 25 % вдоль направления $[001]_{\gamma}$, трансформирующегося в $[001]_{\alpha}$, с одновременным растяжением вдоль направлений $[110]_{\gamma}$ и $[1-10]_{\gamma}$, трансформирующихся в $[010]_{\alpha}$ и $[100]_{\alpha}$ соответственно. Следует отметить, что в результате деформации в кристаллической решетке создаются достаточно высокие напряжения, вызванные «деформацией Бейна», при этом в соответствии с моделью Бейна базисные оси решетки α -железа отклоняются на несколько градусов от направления базисных осей решетки γ -железа. Описанное превращение можно отобразить формально с помощью ОС [102]:

$$[100]_{\gamma} \parallel [110]_{\alpha};$$

$$[010]_{\gamma} \parallel [1-10]_{\alpha};$$

$$[001]_{\gamma} \parallel [001]_{\alpha}.$$

Более поздние исследования, опирающиеся на измерения ориентировки кристаллитов, позволили предложить ряд других ОС, основанных на параллельности плотноупакованных плоскостей $(111)_{\gamma}$ и $(101)_{\alpha}$, а также кристаллографических направлений, лежащих в этих плоскостях. Это ОС Курдюмова-Закса [103]:

$$(111)_{\gamma} \parallel (101)_{\alpha};$$

$$[1-10]_{\gamma} \parallel [11-1]_{\alpha};$$

$$\text{угол между } [1-21]_{\gamma} \text{ и } [101]_{\alpha} = 5.26^{\circ},$$

ОС Нишиямы-Вассермана [104, 105]:

$$(111)_{\gamma} \parallel (101)_{\alpha};$$

$$[1-21]_{\gamma} \parallel [101]_{\alpha};$$

$$\text{угол между } [1-10]_{\gamma} \text{ и } [11-1]_{\alpha} = 5.26^{\circ}$$

и ОС Гренингера-Трояно [106]:

$$(111)_{\gamma} \parallel (101)_{\alpha};$$

$$\text{угол между } [1-21]_{\gamma} \text{ и } [101]_{\alpha} = 2.5^{\circ};$$

$$\text{угол между } [1-10]_{\gamma} \text{ и } [11-1]_{\alpha} = 2.5^{\circ}.$$

Следует отметить, что ОС Курдюмова-Закса преобразуется в ОС Нишиямы-Вассермана в результате разворота на небольшой угол, а ОС Гренингера-Трояно является промежуточным вариантом между двумя первыми ОС. Таким образом, в первом приближении с точностью до нескольких градусов для описания кристаллографических особенностей $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения железа можно ограничиться классическим ОС Курдюмова-Закса. Исследования последних лет показали, что даже условие параллельности плотноупакованных плоскостей $(111)_{\gamma}$ и $(101)_{\alpha}$ выполняется лишь в

первом приближении, как правило, эти плоскости располагаются под небольшим углом, не превышающим 1° , относительно друг друга [102].

Таким образом, при восстановлении кристаллографических ориентировок ПАЗ по данным ориентационных карт превращенной бейнитной или мартенситной структуры, получаемых с использованием ДОЭ, достаточно выполнения условия параллельности плотноупакованных плоскостей $(111)_\gamma$ и $(101)_\alpha$, а также кристаллографических направлений, лежащих в этих плоскостях $[1-10]_\gamma$ и $[11-1]_\alpha$, с точностью до нескольких градусов. Точность определения ориентировок с помощью ДОЭ близка к этим значениям.

1.2.3 Локальные методы, основанные на определении кристаллографической ориентировки остаточного аустенита, позволяющие определить размер и ориентировку первичных аустенитных зерен

При фазовом $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении существует вероятность сохранения некоторого количества частиц остаточного аустенита за счет стабилизации этих частиц углеродом, растворимость которого в α -железе очень мала. При мартенситном превращении количество остаточного аустенита может достигать нескольких процентов. При этом частицы остаточного аустенита должны сохранять ориентировку ПАЗ. Таким образом можно определить ориентировку, а при наличии достаточно большого количества частиц также и контуры ПАЗ, то есть определить границы областей, разделяющие частицы остаточного аустенита с различной ориентировкой [107].

Этот метод может быть использован при исследованиях методом ПЭМ. В режиме темного поля в одном из рефлексов остаточного аустенита светлыми будут выглядеть все частицы остаточного аустенита, имеющие близкую ориентировку, то есть принадлежащие к одному ПАЗ, рисунок 1.9. Следует отметить, что, как правило, при исследованиях методом ПЭМ не удастся приготовить образец-фольгу, имеющий большой участок прозрачный для электронов. В связи с этим, могут быть выявлены только 2-3 ПАЗ. Однако описанный метод позволяет с абсолютной достоверностью выявить границы ПАЗ в исследуемом металле. В ряде случаев, в частности, при замедленном охлаждении высокопрочных конструкционных сталей формируются достаточно крупные частицы остаточного аустенита, что позволяет достоверно идентифицировать их с использованием ДОЭ. В этом случае может быть накоплена карта ориентировок на достаточно большом участке исследуемого образца, содержащего до нескольких десятков ПАЗ. Накопленная

кристаллографическая информация по ориентировкам γ -железа позволяет оценить размеры и кристаллографическую ориентировку ПАЗ.

Следует отметить, что получение карты ориентировок частиц γ -железа возможно лишь при наличии достаточно крупных частиц остаточного аустенита размером на уровне $300\div 500$ нм, что существенно ограничивает применимость описанного метода определения ориентировок и размеров ПАЗ, поскольку крупные частицы остаточного аустенита, присутствующие в мартенситных и/или бейнитных сталях встречаются очень редко. При меньшем размере частиц выявление ПАЗ по ориентировкам частиц остаточного аустенита с использованием ДОЭ становится невозможным.

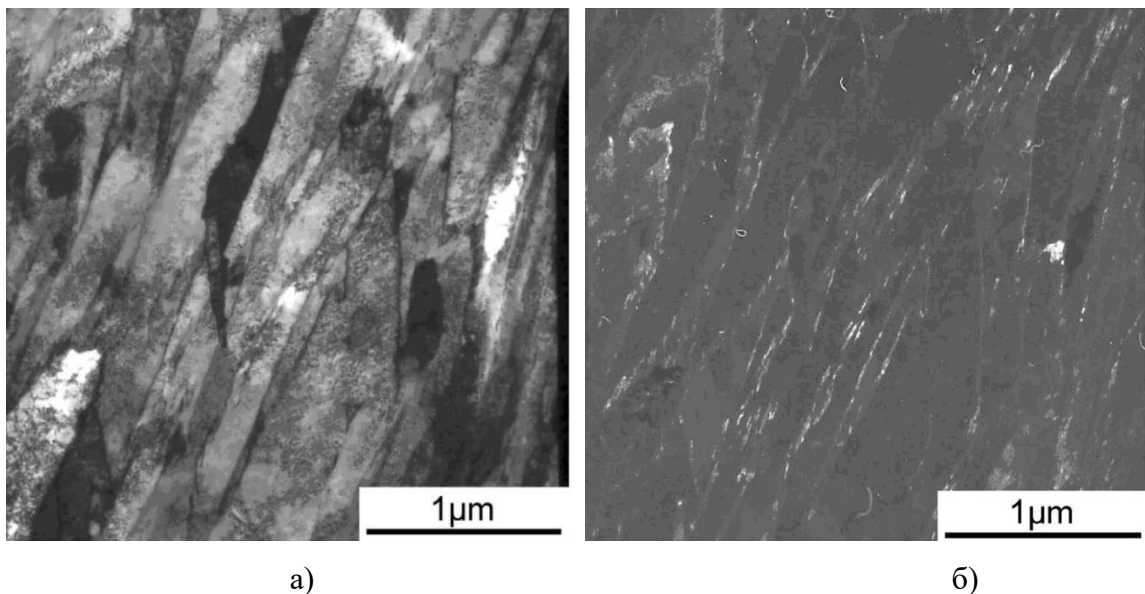


Рисунок 1.9 – Светлопольное - а) и темнопольное – б) изображения структуры участка речного мартенсита, полученные с использованием ПЭМ.

1.2.4 Методы восстановления границ и ориентировок первичных аустенитных зерен путем перебора межвариантных соотношений, основанные на данных ориентационной микроскопии. Достоинства и недостатки

Как было отмечено в разделе 1.2.2, кристаллографические особенности фазового $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения железа могут быть описаны с точностью до нескольких градусов на основе ОС Курдюмова-Закса, задающем условия параллельности плотноупакованных плоскостей $(111)_\gamma$ и $(011)_\alpha$, а также плотноупакованных направлений, лежащих в этих плоскостях $[1-10]_\gamma$ и $[11-1]_\alpha$. Поскольку в ГЦК-кристалле γ -железа имеется 4 эквивалентных плоскости (111) , $(1-11)$, (-111) , $(11-1)$ при мартенситном превращении

возможно образование 4 кристаллографически различных пакетов реечного мартенсита из одного ПАЗ. В пределах одного пакета возможно 6 различных вариантов параллельности кристаллографических направлений для каждой пары сопрягающихся плотноупакованных плоскостей γ - и α -железа [102]. Три направления семейства $\langle 110 \rangle_\gamma$, лежащие в плоскости $(111)_\gamma$, должны быть параллельны одному из двух кристаллографических направлений семейства $\langle 111 \rangle_\alpha$, расположенных в плоскости $(011)_\alpha$. Таким образом, при выполнении ОС Курдюмова-Закса из одного кристаллита аустенита при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении могут получиться кристаллиты α -железа с 24 различными вариантами ориентировок. На рисунке 1.10 представлена схема, иллюстрирующая образование 6 вариантов ориентировок кристаллитов α -железа для случая сопряжения плоскостей $(111)_\gamma$ и $(011)_\alpha$ [108].

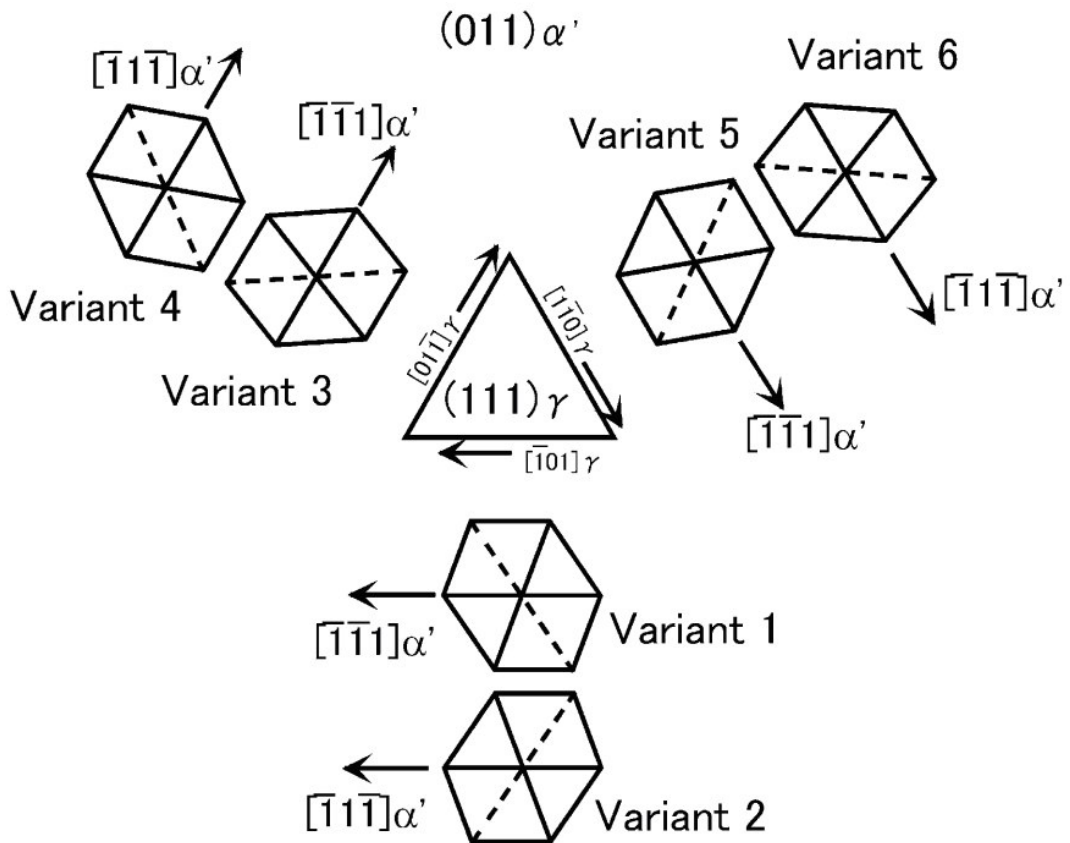


Рисунок 1.10 – Схематическая иллюстрация реализации ОС Курдюмова-Закса в мартенситном пакете [108].

Соответственно верно и обратное: для каждой рассматриваемой ориентировки кристаллита α -железа существует 24 варианта ориентировки ПАЗ, из зерна которого сформировался рассматриваемый кристаллит. Большинство методов восстановления аустенитной структуры низколегированных сталей основаны на переборе вариантов ориентировки ПАЗ, удовлетворяющего вариантам ориентировок соседних кристаллитов

бейнитной или мартенситной микроструктуры. В настоящее время 24 возможных варианта ориентировок кристаллитов α -железа с соответствующими параллельными кристаллографическими плоскостями и направлениями строго табулированы и введены в научный оборот с обозначениями V1÷V24. Один из примеров таких данных с рассчитанными значениями разориентировок относительно варианта V1 представлен в Таблице 1.1. Таблица 1.1 построена с учетом данных, приводимых в [109].

Таблица 1.1 – Межвариантные ориентационные соотношения и углы разориентировки относительно варианта V1 при γ - α превращении железа в соответствии с ОС Курдюмова-Закса [109]

	Параллельные плоскости	Параллельные направления	Разориентировка с вариантом V1
V1	$(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha$	$[\bar{1}01]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	–
V2		$[\bar{1}01]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	60.0
V3		$[01\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	60.0
V4		$[01\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	10.5
V5		$[1\bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	60.0
V6		$[1\bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	49.5
V7	$(1\bar{1}1)_\gamma \parallel (011)_\alpha$	$[10\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	49.5
V8		$[10\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	10.5
V9		$[\bar{1}\bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	50.5
V10		$[\bar{1}\bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	50.5
V11		$[011]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	14.9
V12		$[011]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	57.2
V13	$(\bar{1}11)_\gamma \parallel (011)_\alpha$	$[0\bar{1}1]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	14.9
V14		$[0\bar{1}1]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	50.5
V15		$[\bar{1}0\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	57.2
V16		$[\bar{1}0\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	20.6
V17		$[110]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	51.7
V18		$[110]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	47.1
V19	$(11\bar{1})_\gamma \parallel (011)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	50.5
V20		$[\bar{1}\bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	57.2
V21		$[0\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	20.6
V22		$[0\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	47.1
V23		$[101]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	57.2
V24		$[101]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$	21.1

С развитием метода ДОЭ стали бурно развиваться методы исследования отбора кристаллографических вариантов при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении в бейнитных и мартенситных сталях, влияния на них температуры превращения и состава сталей [108-113]. Для

решения таких задач неизбежно возникла необходимость определения границ и кристаллографической ориентировки ПАЗ. Морито с соавторами [108] одним из первых нанес 24 варианта ориентировок α -железа, формирующихся из одного ПАЗ на полюсную фигуру (ПФ) для семейства осей $\langle 001 \rangle_{\alpha}$, рисунок 1.11. При этом 72 рефлекса (по 3 рефлекса на каждый вариант ориентировки) сформировали характерный узор. Чуть позже Фурухара с соавторами сопоставил наблюдаемый характерный узор с видом ПФ для семейства осей $\langle 001 \rangle_{\alpha}$, полученными по данным ДОЭ для участков верхнего бейнита [113] и речного мартенсита [109], сформированным в пределах одного ПАЗ, рисунок 1.12, указав расположение рефлексов базисных осей ПАЗ на ПФ (отмечены на рисунке крестиками). В этой же работе при рассмотрении вариантов ориентировок кристаллитов бейнита, образующихся по разные стороны от границы ПАЗ, предложен метод определения положения плоскости аустенитной границы и оценки кристаллографической ориентировки рассматриваемых соседних ПАЗ.

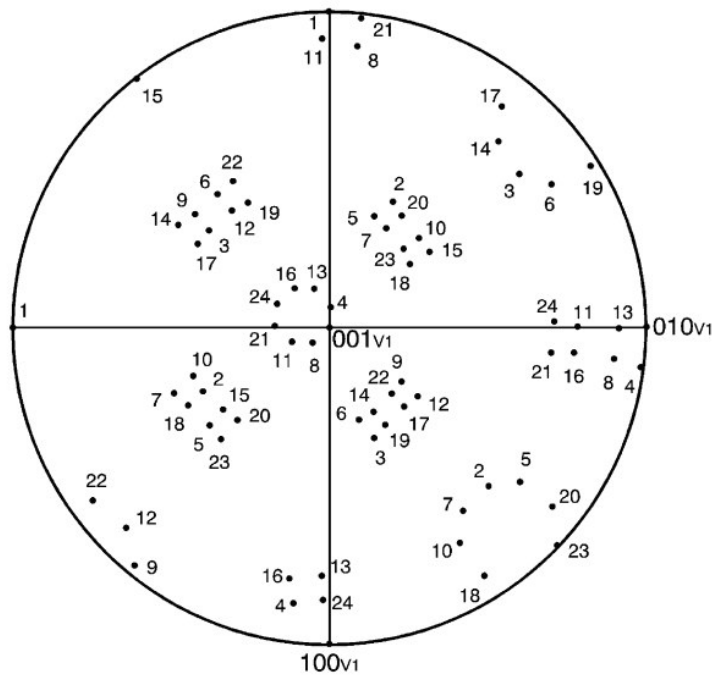


Рисунок 1.11 – ПФ для семейства осей $\langle 001 \rangle_{\alpha}$, 24 варианта ориентировок α -железа, полученных из одного аустенитного зерна в соответствии с ОС Курдюмова-Закса. Ориентировка варианта 1 (V_1) совпадает с базисными осями ПФ [108]. Цифрами обозначен номер варианта ориентировки.

Таким образом, рассмотрение вариантов ориентировок кристаллитов превращенной структуры привело к задаче реконструкции (определению границ и ориентировки) ПАЗ по данным ориентировок зерен превращенной структуры. Впервые вопрос о реконструкции был решен для титановых сплавов, претерпевающих при охлаждении $\beta \rightarrow \alpha$ превращение

ОЦК-решетки β -фазы в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку α -фазы [114]. Гей и Хумберт на основе ОС Бюргерса, определяющего 12 вариантов ориентировок кристаллитов α -титана, образующихся из одного родительского зерна β -титана, показали, что существует только 5 операторов (набора из нескольких поворотных матриц), позволяющих осуществить преобразование друг в друга любой пары из этих 12 вариантов ориентировок. Метод реконструкции, названный «от соседа к соседу», заключается в сравнении поворотных матриц для преобразования друг в друга соседних зерен превращенной структуры с поворотными матрицами установленных пяти операторов. При наличии совпадений в пределах заданного угла толерантности¹ делается вывод о том, что соседние зерна превращенной структуры принадлежат к одному родительскому β -зерну. Затем на основании известного ОС рассчитывается ориентировка родительского зерна.

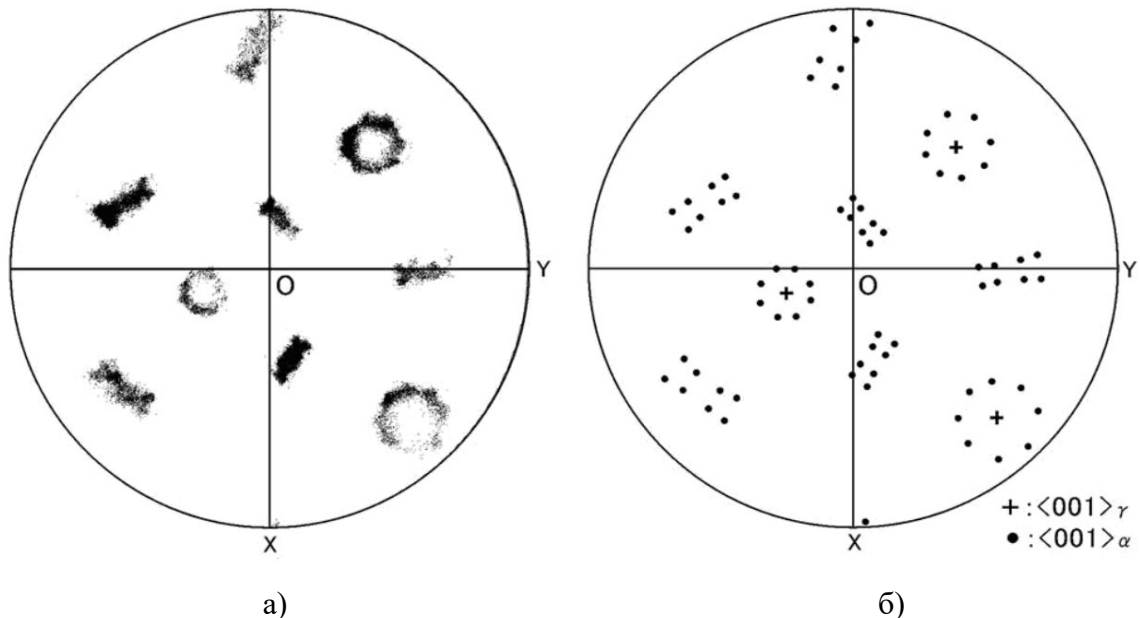


Рисунок 1.12 – Сопоставление ПФ для семейства осей $\langle 001 \rangle_\alpha$, полученной для верхнего бейнита, сформированного в пределах одного ПАЗ, - а), и смоделированной ПФ с нанесенными 24 вариантами ориентировок α -железа для идентичной ориентировки ПАЗ - б). Расположение рефлексов первичного аустенитного зерна отмечено крестиками [109].

Первая попытка реконструкции ПАЗ в низкоуглеродистой бейнитно-мартенситной стали 16MND5 предпринята сотрудниками центра ядерных исследований CEA Grenoble Кайроном с соавторами [115]. Они показали, что метод «от соседа к соседу» [114] в случае

¹Угол толерантности – в терминах ориентационной микроскопии, основанной на построении изображений по локальным ориентировкам, определяемым с помощью ДОЭ – максимальный угол разориентировки, при котором соседние пиксели изображения могут быть отнесены к одному структурному элементу (зерну, блоку, фрагменту).

бейнитно-мартенситных деформированных сталей дает слишком высокую вероятность ошибочного решения относительно отнесения двух соседних зерен превращенной структуры к одному ПАЗ. Авторами реконструкции усовершенствован метод «от соседа к соседу» путем создания групп операторов $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сталях (при этом за основу взято ОС Нишиямы-Вассермана) и разделения процесса на две стадии: нуклеации и роста. На стадии нуклеации проверяются три соседних зерна превращенной структуры на принадлежность к одному ПАЗ путем сравнения операторов преобразования. При этом задается малый угол толерантности от 1° до 3° . В случае положительного решения переходят к стадии роста. Затем выбирается зерно превращенной структуры, соседствующее с выявленным «нуклеатом» и проводится сравнение операторов преобразования с тремя близлежащими зернами, входящими в «нуклеат». Далее допускается значительно больший угол толерантности от 3° до 12° . Процесс продолжается до тех пор, пока не будут исчерпаны все зерна удовлетворяющие условию объединения. Авторы декларируют, что предложенный ими метод успешно работает даже в случае сильной деформации ПАЗ, однако на приводимой ими реконструированной карте зерен аустенитной структуры наблюдается значительное количество маленьких изолированных зерен в пределах ПАЗ, отличающихся ориентировкой. При этом авторы не определяют ориентировку ПАЗ в явном виде (не строят карты ориентировок аустенита, а только карту зерен), так как для реконструкции используют усредненную ориентировку зерен превращенной структуры. Позднее Кайрон создал программный продукт ARPGE для автоматизированной реконструкции ПАЗ на основе ориентировок превращенной структуры, получаемой по данным ДОЭ, подробно не раскрывая алгоритм обработки данных [116].

Блэнне с соавторами [117] несколько усовершенствовали метод Кайрона. Действуя в рамках идеологии, разработанной Кайроном, они предложили использовать группы операторов преобразования на основе ОС Курдюмова-Закса и рассчитали ориентировку ПАЗ в явном виде, что позволило им строить карты ориентировок реконструированной аустенитной структуры. Тем не менее для проведения реконструкции они также опирались на усредненную ориентировку зерен превращенной структуры. В связи с этим, предложенная реконструкция не позволяет получить информацию о деформационной структуре ПАЗ.

Группа японских ученых из университета Тохоку во главе с Миямото [118] предложила метод реконструкции ПАЗ, позволяющий выявлять деформационную структуру по ориентационным картам мартенситной превращенной структуры. Для этого,

продолжая развивать направление по уточненному определению ОС при мартенситном превращении аустенита [111], они установили, что для стали Fe–0.15C–3Ni–1.5Mn–0.5Mo не выполняются строгие условия параллельности плотноупакованных плоскостей (ПУП) и направлений (ПУН) аустенита и мартенсита, задаваемые известными ОС (Курдюмова-Закса, Нишиямы-Вассермана, Келли [119]). Проведя экспериментальные исследования ОС на стали в гомогенизированном состоянии, они установили, что среднее значение угла между ПУП лежит в интервале $1 \div 1.5^\circ$, а между ПУН – $2.7 \div 2.9^\circ$. Их метод реконструкции нацелен на корректное отображение ориентировок реконструированной структуры и их изменений в пределах ПАЗ. Для этого в пределах одного ПАЗ они «вручную» выбирают фрагмент превращенной структуры размером 3×3 мкм, при этом пиксели (точки определения ориентировки) превращенной структуры в пределах этого фрагмента имеют различную ориентировку, что является характерным для структуры речного мартенсита. Затем по выбранному массиву точек строится ПФ для семейства осей $[001]_\alpha$, по которой в первом приближении определяется ориентировка ПАЗ в соответствии с работой [109]. Далее для каждой точки в пределах ПАЗ с использованием установленного ОС и определенной ориентировки ПАЗ строится матрица отклонений значений восстановленных ориентировок ПАЗ и ориентировок, полученных с использованием ПФ. Затем путем численной подгонки решается задача минимизации среднего значения отклонения и уточняется ориентировка и ОС для каждого ПАЗ. Авторы демонстрируют, что установленное ими ОС дает значительно меньшее количество «шумовых» пикселей на карте ориентировок реконструированной аустенитной структуры по сравнению с использованием для реконструкции ОС Курдюмова-Закса, Нишиямы-Вассермана и Келли [119]. С помощью предложенной процедуры реконструкции структуры ПАЗ автором удалось построить карту разориентировок КАМ – (kernel average misorientation map) аустенитной структуры и выявить наличие локальных разориентировок в пределах ПАЗ, достигающих 10° , в стали Fe–0.15C–3Ni–1.5Mn–0.5Mo, деформированной при температуре 700°C на 50 % со скоростью 1 c^{-1} . Также предложен алгоритм перебора вариантов, позволяющий определять двойники в реконструированной карте ориентировок ПАЗ. Несмотря на эффектно продемонстрированные результаты, предлагаемая процедура реконструкции имеет ряд неопределенностей и нерегламентированных действий. Непонятно по каким критериям выбирается первичный участок для реконструкции зерна, как контролируется, что он не содержит границы ПАЗ, как определяются границы ПАЗ? Кроме того, кажется сомнительной подгонка операторов преобразования и ОС для каждого отдельного ПАЗ, а методы верификации структуры отсутствуют.

Группа европейских ученых, Жермен и Гей с соавторами [120, 121], усовершенствовали подход к реконструкции ПАЗ, используемый ранее, и минимизировали неопределенности, связанные с произвольным выбором опорной зоны для начала реконструкции. Они используют метод итераций для реконструкции ориентировки ПАЗ. Сущность метода состоит в произвольном выборе пиксела превращенной структуры и исследования соседних пикселей на предмет принадлежности к одному и тому же ПАЗ, используя ОС и заданный угол толерантности. Авторы рассматривают основные известные ОС, но делают вывод, что минимальное количество пикселей, однозначно не отнесенных к единственному ПАЗ, формируется при использовании «среднего» ОС. Параметры ОС оптимизируются с использованием вероятностного параметра $P(A)$. При первом шаге итерации используется небольшое значение угла толерантности, затем при второй итерации для неоднозначно решенных пикселей повышается значение угла толерантности. Далее все потенциальные родительские зерна ранжируются в соответствии с их возможностью оказаться истинным «родительским» зерном по доле пикселей превращенной структуры, оказавшихся в пределах заданного угла толерантности. На последней стадии реконструкции потенциальное родительское зерно с максимальным рангом считается истинным в том случае, если оно удовлетворяет двум условиям: оно удовлетворяет по ОС максимальному количеству вариантов ориентировок зерен превращенной структуры и вероятностный параметр окружающих соседних потенциальных «родительских» зерен имеет меньшее значение. Авторы также уделяют значительное внимание корректному воспроизведению двойников ПАЗ. Следует отметить, что использование метода Жермена связано со значительными проблемами при установлении границ ПАЗ. Поскольку именно зернограничные пиксели превращенной структуры с высокой вероятностью удовлетворяют ОС с обоими соседними ПАЗ.

Методика расчета ориентировки «родительского» зерна аустенита, предложенная американско-австралийским коллективом во главе с Тари [122], также заключается в выборе оптимального значения ориентировки, выбранного на основе перебора вариантов для каждого пиксела превращенной структуры. Для решения задачи реконструирования авторы объединяют возможные варианты ориентировок ПАЗ для каждого варианта экспериментально наблюдаемых ориентировок превращенной структуры (бейнита) в кластеры. Критерием правильности определения ориентировки считается минимальное значение взаимной разориентировки всех кластеров в пределах ПАЗ. Авторы рассматривают практически все известные ОС и делают вывод, что для достоверного

определения ориентировки ПАЗ необходимо в его пределах иметь не менее 4 различных вариантов ориентировок превращенной структуры для реконструкции в соответствии с ОС Нишиямы-Вассермана и не менее 7 вариантов для ОС Курдюмова-Закса. Результаты реконструкции продемонстрированы на примере бейнитной стали (состав: 0.79 C, 1.5Si, 1.98 Mn, 0.98 Cr, 0.24 Mo, 1.06 Al, 1.58 Co), содержащей до 50 % остаточного аустенита. Реконструированная структура ПАЗ удовлетворительно коррелирует с ориентировкой остаточного аустенита. Авторами показано, что минимальное значение взаимной разориентировки всех пикселов реконструированной ГЦК структуры получается при использовании ОС Нишиямы-Вассермана. Все демонстрационные построения авторов относятся к одному ПАЗ, границы которого определены по ориентировке остаточного аустенита. Из текста статьи непонятно, как будет работать предложенная методика для определения ориентировок приграничных областей соседних аустенитных зерен. Этот вопрос весьма серьезен для решения задач реконструкции микроструктуры ПАЗ. Недаром в ранее описанном подходе Жермена с соавторами [120] ему уделено пристальное внимание.

Предметом изучения американской группы ученых во главе с Абасси является процесс сварки низколегированных сталей с использованием метода сварки трением с перемешиванием. Для понимания процессов эволюции микроструктуры и деформационных процессов, протекающих в аустенитной области, ими разработан оригинальный метод реконструкции микроструктуры ПАЗ по данным карт ориентировок превращенной структуры, получаемой с помощью ДОЭ [123]. При этом авторы сознательно отказываются от использования данных об ориентировках остаточного аустенита для реконструкции. В основу метода положено определение ориентировки ПАЗ по центру Бейновских зон, образуемых рефлексами различных вариантов ориентировок кристаллитов α -железа на ПФ, получаемых из одного ПАЗ. Этот подход уже использовался Фурухарой с соавторами [109]. ПФ с обозначением выходов на стереографическую проекцию базисных осей первичного аустенита из статьи Фурухары представлена ранее на рисунке 1.12-б. Абасси с соавторами предлагают тест для проверки принадлежности 3 Бейновских осей к общему ПАЗ. Для этого производят вращение на $\pm 45^\circ$ вокруг одной из осей Бейна (базисной оси кристаллита аустенита), если при этом группа из 8 рефлексов в виде вытянутого прямоугольника, принадлежащих к той же Бейновской группе, что и вращаемая ось, перекрывается с позициями двух других Бейновских осей, делается вывод, что три рассматриваемые оси Бейна принадлежат к одному и тому же ПАЗ. На следующей стадии реконструкции проводится проверка

наблюдаемых на карте ориентировок пакетов мартенситной структуры, формирующих на ПФ Бейновские группы рефлексов, на принадлежность к одному ПАЗ. Далее итерационно переходят к следующим ПАЗ, определяя их ориентировку и пакеты превращенной структуры, сформированные из этого зерна. Существенным ограничением этого метода является необходимость наличия на ПФ отчетливо выраженных Бейновских групп рефлексов, проявляющихся лишь при достаточно большом количестве вариантов ориентировок превращенной структуры. В случае проблем с выявлением центров Бейновских групп рефлексов, определяющих координаты базисных осей ПАЗ, авторы используют вспомогательную методику определения ориентировки ПАЗ. Она заключается в последовательном осуществлении пяти поворотов осей координат, описываемых матрицами поворота: макроосей образца (RD, TD, ND) к базисным осям кристаллита α -железа- R_1 , затем к осям, задаваемым ОС Курдюмова-Закса для α -железа (две ортогональные оси в плоскости $\{110\}_\alpha$ и ортогональная к этой плоскости ось $\langle 111 \rangle_\alpha$) – R_2 , затем к осям Курдюмова-Закса для аустенита (плоскость $\{111\}_\gamma$ и ортогональная к этой плоскости ось $\langle 110 \rangle_\gamma$) – R_3 , затем к базисным осям кристалла γ -железа – R_4 , и, наконец, искомым пятая матрица поворота – R_5 будет определять поворотную матрицу, описывающую ориентировку кристаллита первичного аустенита:

$$R_5 = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 \quad (1.1).$$

При этом ориентировка кристаллитов отображается в углах Эйлера в кодировке Бунге. В соответствии с симметрией кубического кристалла и ОС Курдюмова-Закса одному кристаллиту превращенной структуры соответствует 24 варианта ориентировки ПАЗ, соответственно, двум кристаллитам α -железа, образовавшимся из одного и того же ПАЗ – 48 вариантов, но, по крайней мере, 2 варианта из 48 должны быть идентичны в пределах ошибки измерения ориентировки с помощью ДОЭ. При наличии всех 24 вариантов ориентировок α -железа в пределах одного ПАЗ будет $24 \times 24 = 576$ возможных вариантов ориентировок ПАЗ. Наиболее часто совпадающие варианты будут являться ориентировкой ПАЗ. Несмотря на заявление авторов о том, что для корректной реконструкции необходимо иметь хотя бы два варианта ориентировок кристаллитов превращенной структуры в пределах ПАЗ, на приведенной ими для иллюстрации возможностей метода реконструированной карте ПАЗ остались без однозначного решения ориентировки примерно трети аустенитных зерен, что логично подтверждает другой вывод авторов, сделанный в более поздней работе [124]: «Чем больше вариантов

ориентировок кристаллитов превращенной структуры в пределах ПАЗ, тем точнее определение его ориентировки».

В рассмотренных работах изложены основные подходы к реконструкции микроструктуры ПАЗ. Интерес к этой теме не ослабевает до настоящего времени, однако, внимание более поздних работ сосредоточено, в основном, на повышении точности расчетов и разработке устойчивых алгоритмов, удобных для создания программных средств [125], а также на разработке методов валидации уже предложенных алгоритмов [126]. Следует отметить, что все рассмотренные работы направлены на пост-обработку данных ДОЭ с помощью специальных алгоритмов реконструкции микроструктуры ПАЗ, в основном, нацеленных на перебор вариантов наиболее вероятной ориентировки ПАЗ в соответствии с известными ОС. Для этого создается специальное ПО, с использованием которого время обработки даже относительно небольшой ориентационной карты занимает достаточно длительное время. В связи с этим в научный оборот введено лишь ограниченное количество реконструированных микроструктур ПАЗ. Ряд авторов, рассматривая состояние проблемы во вступлении к работам, посвященным описанию разработанных ими методов реконструкции, отмечает, что отсутствуют примеры, подтверждающие адекватность реконструированной микроструктуры ПАЗ [98], а также зачастую приводится ограниченное количество деталей описываемой методики реконструкции, вследствие чего методология трудно воспроизводима [123].

Таким образом, целым рядом групп исследователей ведутся интенсивные поиски методов восстановления размеров и ориентировки ПАЗ по ориентировкам кристаллитов превращенной структуры с использованием известных ОС. При этом адекватность используемых моделей не всегда очевидна. Кроме того, во всех предлагаемых методиках ПО производителей оборудования для ДОЭ используется только для накопления и воспроизведения карт ориентировок, а для восстановления аустенитной микроструктуры используются специальные программы, оперирующие с уже накопленными данными по локальным ориентировкам превращенной структуры α -железа. Вследствие того, что накопление детальных карт ориентировок требует весьма большого времени (иногда более 10-15 часов), зачастую необходимы методы контроля, позволяющие оценить правильность выбранного размера участка исследуемого образца на начальном этапе накопления карт, позволяющие оперативно оценить размеры исследуемых ПАЗ для того, чтобы оптимизировать размеры участка с точки зрения представительности получаемой информации. Имея такие оценочные методы можно сократить время картирования при достаточно малом размере зерна и, наоборот, увеличить размеры исследуемого участка

при крупном зерне, таким образом, чтобы в пределах полученного участка полностью присутствовало бы хотя бы несколько крупных ПАЗ. Кроме того, оперативно получаемые оценки размеров ПАЗ позволяют оценить необходимость дальнейшей детализации информации об исследуемом образце и продолжения его исследований, либо сделать вывод о достаточности полученной информации и переходу к проведению исследований других образцов. На основании сделанного обзора существующих методов восстановления размеров и ориентировок ПАЗ можно заключить, что существует необходимость разработки методов экспресс-анализа на основе стандартного ПО для обработки дифракционной информации, позволяющих контролировать картирование ориентировок *in situ*.

1.3 Основания для разработки метода идентификации и определения объемной доли различных структурных типов α -фазы (феррита, бейнита, мартенсита) в низколегированных конструкционных сталях

Современные представления физики металлов определяют прочность как свойство, зависящее от энергии межатомной связи, структуры и химического состава материала [127]. При этом в реальных кристаллах, а в еще большей степени в металлических поликристаллах, теоретическая прочность, определяемая энергией межатомных взаимодействий, не достигается. Реальная прочность оказывается на несколько порядков ниже, и определяется сопротивлением движению дислокаций, то есть взаимодействием дислокаций с различными структурными элементами, играющими роль барьеров. В качестве основных структурных факторов прочности выделяют твердорастворный, определяемый легированием, зернограничный, дисперсионный, дислокационный. При необходимости сочетания высокой пластичности и высокой прочности формируют двухфазную структуру, в которой основная фаза обеспечивает необходимую пластичность, а упрочняющая повышает прочностные свойства. Таковы ферритно-перлитные, феррито-бейнитные и феррито-мартенситные стали, в высокопрочных сталях формируют бейнитно-мартенситную структуру, необходимой пластичности добиваются также варьированием температуры и длительности отпуска. При этом свойства материала во многом зависят от количественного соотношения компонентов двухфазной структуры, то есть от объемного содержания, размеров фаз и их пространственного распределения.

В большинстве случаев задача количественного анализа элементов структуры решается с использованием цифровой ОМ, которая позволяет провести определение

объемного содержания ферритной фазы в феррито-перлитных, феррито-бейнитных и феррито-мартенситных сталях, а также в чугунах, содержащих ферритную фазу. Зерна феррита имеют характерную травимость и форму, поэтому подсчет доли площади, занимаемой ими, не представляет значительных трудностей, а с помощью современной цифровой ОМ, обеспечивающей корректную сшивку наблюдаемых полей при сканировании поверхности шлифа, анализ может быть выполнен на представительном участке, размеры которого определяются только возможностями приготовления качественного шлифа большого размера. Изображение характерной структуры феррито-бейнитной стали представлено на рисунке 1.13. Ферритные зерна отчетливо отличаются от бейнитных и доля площади, занимаемой ими, может быть легко подсчитана по данным ОМ.

Сложнее обстоит дело с бейнитно-мартенситными сталями, в которых весьма сложно различить речные структурные составляющие методами ОМ. Достоверное различие морфологии речного бейнита и речного мартенсита возможно установить при исследованиях тонкой структуры с помощью ПЭМ, однако в этом случае исследованный объем материала будет слишком мал для корректного определения объемных долей структурных составляющих. Для такой задачи весьма удобно использовать картирование достаточно обширных полей с помощью ДОЭ, однако, для достоверной дифференциации необходимы отчетливо определяемые критерии, поскольку и речный бейнит, и речный мартенсит низкоуглеродистых сталей имеют практически идентичную кристаллическую решетку α -железа.

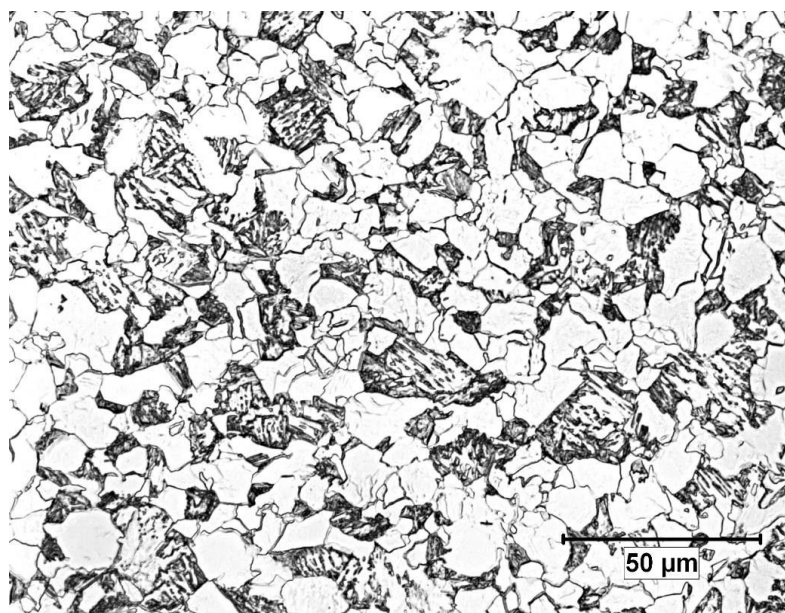


Рисунок 1.13 – Типичная структура феррито-бейнитной стали.

Тем не менее с момента появления возможности картирования кристаллографических ориентировок ведутся поиски методов идентификации и количественного определения содержания различных форм существования α -железа в низколегированных сталях: полигонального феррита, бейнитного феррита, мартенсита.

1.3.1 Дифференциация форм существования α -железа по данным ДОЭ

Подробный обзор различных способов идентификации и дифференциации форм существования α -железа представлен в работе [128]. С точки зрения стандартной фазовой идентификации по результатам ДОЭ все перечисленные формы α -железа неразличимы, так как тип и параметры их кристаллической решетки практически идентичны. Даже мартенсит высокоуглеродистых сталей, имеющий выраженную тетрагональность кристаллической решетки, не может быть достоверно дифференцирован от остальных форм α -железа вследствие ограниченных возможностей фазовой идентификации по паттернам Кикучи-линий, используемых ДОЭ. В связи с этим в течение ряда лет предпринимались попытки дифференцирования форм α -железа по ряду вторичных признаков, регистрируемых при построении ориентационных карт с помощью ДОЭ. В первую очередь, предпринимались попытки проводить дифференциацию по численным характеристикам картин дифракции (паттернам), получаемым при сканировании исследуемого участка стали:

- по контрастности Кикучи-линий, численно измеряемой характеристики, называемой в ПО, разработанном фирмой TSL, качеством изображения дифракционных полос (image quality, IQ), а в ПО фирмы HKL контрастностью полос (band contrast, BC);
- по индексу доверия (confidence index, CI), характеризующего уникальность решения дифракционной картины при идентификации типа кристаллической решетки и ориентировки кристаллита, рассчитываемого как соотношение межплоскостных углов в тройных пересечениях (триплетах), удовлетворяющих выбранному решению относительно типа и ориентировки кристаллической решетки, к общему числу совпадений межплоскостных углов среди всех рассмотренных вариантов решения. Значения индекса доверия, приближающиеся к единице, характеризуют высокую достоверность решения дифракционной картины, приближающиеся к нулю, очень низкую;
- по значениям среднего углового отклонения, между экспериментально полученными Кикучи-линиями и их смоделированным положением для выбранного

решения дифракционной картины типа и ориентировки кристаллической решетки, характеризующим также как и индекс доверия, достоверность решения дифракционной картины (параметр «Fit» в ПО, разработанном фирмой TSL, параметр MAD (middle average angular deviation) в ПО фирмы HKL).

Принцип дифференциации, основанный на этих параметрах, заключается в следующем. В ряду полигональный феррит – бейнит – мартенсит последовательно увеличивается плотность дислокаций, количество дефектов кристаллической решетки, микронапряжений, обусловленных сдвиговым фазовым превращением аустенит-бейнит и аустенит-мартенсит, что приводит к уширению дифракционных максимумов, снижению контрастности Кикучи-линий, ухудшению качества дифракционной картины в целом, что, в свою очередь, снижает достоверность решений дифракционных картин. Де Мейер с коллегами [129] одним из первых использовал анализ распределений показателей контрастности Кикучи-линий для дифференциации полигонального феррита и бейнита в ПНП-сталях (ПНП - пластичность, наведенная превращением). Получив бимодальное распределение контрастности Кикучи-линий, они в качестве значения для разделения полигонального феррита и бейнита взяли минимальное значение между двумя пиками и получили удовлетворительный результат для ПНП-сталей Fe–1.57Mn–1.46Si–0.91C и Fe–1.57Mn–1.23Al–0.34Si–0.31C. Идея де Мейера с коллегами была подхвачена целым рядом исследовательских групп, которые, получая бимодальное распределение параметров контрастности Кикучи-линий, проводили разделение по этому признаку полигонального феррита и мартенсита в стали Fe–3.28Ni–0.12C [130], полигонального феррита и бейнита в ПНП-стали Fe–1.5Mn–1.5Si–0.2C [131], а также бейнита и мартенсита в стали SAE 9254 [132]. Следует отметить, что отчетливая бимодальность распределения параметров контрастности Кикучи-линий наблюдается далеко не всегда, а чаще всего является приятным исключением. Гораздо чаще распределение значений контрастности Кикучи-линий представляет собой один пик ассиметричной формы.

Вотершут с коллегами предложил дополнительно к параметрам контрастности Кикучи-линий использовать индекс доверия CI (Confidence Index) [133]. При этом структурные составляющие с максимальными значениями контрастности Кикучи-линий и индекса доверия определялись как полигональный феррит, с промежуточными как бейнит и с минимальными как мартенсит. Альтернативным путем для дифференциации структурных составляющих при мономодальном распределении параметров контрастности Кикучи-линий было математическое разделение ассиметричного пика на ряд симметричных гауссиан. При этом количество симметричных пиков должно

соответствовать количеству ожидаемых в стали структурных составляющих, что уже само по себе определяло субъективный характер процедуры. Впервые описанная модель была предложена Ву с сотрудниками [134], в дальнейшем она была верифицирована измерениями микротвердости. Петров с соавторами [135] использовал такую модель для разделения бейнита и доэвтектоидного феррита в Fe–1.5Mn–1.5Si–0.2C–0.2Ni ПНП-стали и верифицировал полученные значения объемных долей с использованием количественного анализа изображений травленого шлифа методами ОМ.

По целому ряду причин, которые будут рассмотрены позднее, принцип разделения по параметрам контрастности Кикучи-линий не давал стабильных достоверных результатов, что определило тенденцию к его усложнению за счет использования дополнительных параметров. Муджика с сотрудниками [136] предложил дополнить результаты дифференциации по параметрам контрастности Кикучи-линий распределением разориентировок на границах разделяемых фаз: феррита, бейнита и мартенсита. Райд [137] еще более усложнил эту схему дифференциации, введя в нее такие параметры как приведенный диаметр зерна, зависимость приведенного размера зерна от угла толерантности, а также индекс доверия.

Тенденция к усложнению схемы дифференциации различных форм существования α -железа по параметрам контрастности Кикучи-линий обусловлена рядом объективных причин. Несомненно, всеми перечисленными выше группами исследователей правильно отмечена тенденция к уменьшению контрастности дифракционных максимумов с увеличением дефектности кристаллической решетки α -железа, соответственно, с уменьшением значений контрастности в ряду полигональный феррит – бейнит – мартенсит. Однако на значения контрастности Кикучи-линий влияет еще целый ряд факторов, которые могут существенно влиять на очевидную корреляционную зависимость. В первую очередь, это зависимость параметров контрастности Кикучи-линий от ориентировки кристаллита. Значения контрастности могут существенно отличаться при одинаковой степени совершенства кристаллической решетки в зависимости от того, насколько яркие дифракционные линии попадают в отражающее положение при той или иной ориентировке кристаллита. Дело в том, что каждая отражающая плоскость характеризуется определенным фактором рассеяния, который, в первую очередь, для моноатомных кристаллов зависит от плотности заселения (атомарной плотности) отражающей плоскости. Плоскости с низкими миллеровскими индексами имеют наибольшую плотность заселения. В связи с этим ориентировки, при которых в отражающее положение попадает большое количество плоскостей с низкими

миллеровскими индексами, будут иметь при прочих равных условиях значительно большие значения контрастности Кикучи-линий по сравнению с ориентировками, в которых в отражающее положение попадают преимущественно плоскости с высокими миллеровскими индексами. Следующим существенным фактором, влияющим на распределение значений контрастности Кикучи-линий, является существенное снижение значений контрастности в зонах, прилегающих к границам зерен. Это снижение происходит как за счет объективных факторов, а именно, за счет скопления дефектов кристаллической решетки в приграничных зонах кристаллитов, так и за счет фактора наложения картин дифракции от соседнего кристаллита. Наложение существенно ухудшает и контрастность Кикучи-линий, и индекс доверия, и угловые отклонения выбранного решения дифракционной картины от табулированных в базах данных значений межплоскостных углов для выбранного типа кристаллической решетки. Следствием этих причин является возможность отчетливого выявления границ, а, следовательно, и зеренной структуры материалов на картах сканированного участка, построенных по значениям контрастности Кикучи-линий. Значения контрастности Кикучи-линий в окрестностях границ зерен оказываются значительно меньше их значений в середине зерна. За счет этого эффекта на картах контрастности Кикучи-линий отчетливо проявляются границы зерен в виде тонких темных полос подобно изображениям травленных шлифов, получаемых с использованием ОМ, на которых границы зерен выявляются за счет изменения отражения видимого света на вытравленных вдоль границ углублениях.

Таким образом, анализ работ, использующих значения контрастности Кикучи-линий для дифференциации различных форм существования α -железа, показывает, что в ряде случаев эта задача может быть разрешена, однако в большинстве случаев результат получается весьма неоднозначный и возникает необходимость усложнять схему, вводя еще ряд параметров для разделения.

Следующей стадией развития попыток дифференциации форм существования α -железа в сталях было использование параметра КАМ (Kernel average misorientation). В связи с неустоявшейся в отечественной литературе терминологии ДОЭ-анализа рассмотрим обоснованность различных обозначений приведенного термина. В переводе С.А. Иванова книги [9] этот термин переведен как «средняя разориентация ядер» (СЯР), что, по-моему, не проясняет понятия термина и может привести только к запутыванию его смысла, так как слово «ядро» в сознании русскоязычного ученого будет, в первую очередь, ассоциироваться с ядром атома (atomic nucleus). В связи с этим в дальнейшем для

обозначения описываемого термина я буду использовать английскую аббревиатуру в русской транслитерации «КАМ», что зачастую используется в различных областях, например, НАТО, УЕФА и другие. Смысл параметра КАМ заключается в следующем: на карте ориентировок последовательно выбирается центральный пиксел (Kernel – ядро), вокруг которого рассматриваются координационные сферы различных порядков от одного до десяти. В пределах этих сфер рассчитывается средняя разориентировка между центральным пикселом (ядром) и всеми пикселями, принадлежащими заданной координационной сфере. Естественно, в случае положения центрального пикселя в окрестностях межзеренной границы в расчет принимаются только пикселы координационных сфер, расположенные в том же зерне, рисунок 1.14-а. Соответственно, расчет параметра КАМ по первой координационной сфере дает очень малую чувствительность к локальным разориентировкам в кристаллите, а расчет по десятой координационной сфере не обеспечивает достаточной локальности определения разориентировок. На рисунке 1.14-б представлена схема расчета параметра КАМ по третьей координационной сфере.

Зайферер с сотрудниками [139] предложил использовать значения параметра КАМ для 3-й координационной сферы, чтобы преодолеть проблемы, связанные с неоднозначностью дифференциации полигонального феррита и бейнита по параметрам контрастности Кикучи-линий в ПНП-стали Fe–1.5Al–1.5Mn–0.2C, термообработанной в межкритическом интервале температур. При этом различия значений параметра КАМ в выявляемой субзеренной структуре оказались меньше различий значений параметра в зернах полигонального феррита и бейнита, что позволило провести дифференциацию. Мэн с сотрудниками [140] исследовал деформационные структуры в ПНП-сталях Fe–1.9Si–1.43Mn–0.21C и показал, что использование значений параметров контрастности Кикучи-линий не обеспечивает достоверной дифференциации островков мартенсита от зерен полигонального феррита и бейнита, тогда как использование значений параметра КАМ для координационной сферы второго порядка позволяют это сделать в недеформированных или слабо деформированных микроструктурах ПНП-сталей. С увеличением степени деформации бимодальное распределение параметра КАМ трансформируется в распределение с широким единичным пиком.

Проблема неопределенности дискриминации по параметру КАМ заключается в том, что этот параметр чувствителен к участкам структуры, в которых локализуется деформация, и не привязан к структурным элементам на уровне зерен. Так, например, даже при небольших значениях общей деформации наблюдаются значительные

увеличения значений КАМ в области границ зерен вследствие скопления в этих участках структуры дислокаций. При увеличении степени деформации параметр КАМ эффективно выявляет деформационные полосы, что является весьма ценной информацией при исследованиях деформационных структур. В то же время чувствительность параметра КАМ к различиям в кривизне кристаллических решеток различных структурных составляющих (в частности, феррита, бейнита, мартенсита) нивелируется, поскольку на исходную кривизну решеток накладываются дополнительные деформационные искажения, не привязанные к границам зерен.

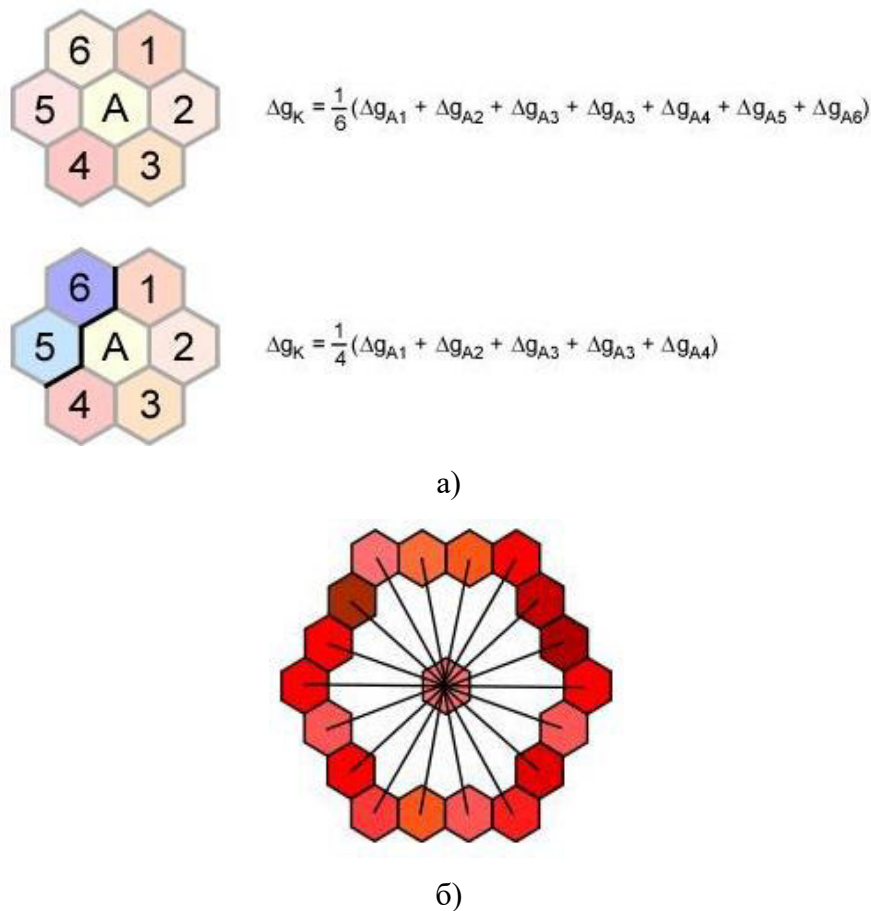


Рисунок 1.14 – Схема, демонстрирующая расчет параметра КАМ [138], для центрального пиксела, расположенного вдали и вблизи границы зерна, обозначенной черной линией - а); для 3-й координационной сферы - б).

Жу с соавторами [141] использовали многоступенчатую схему дифференциации мартенсита, бейнита и равноосного полигонального феррита в высокопрочных низкоуглеродистых сталях. Они проводили дифференциацию по параметрам контрастности Кикучи-линий, морфологическим критериям и значениям внутризеренной разориентировки, оцениваемой с помощью параметра GOS (grain orientation spread, распределение ориентировок по зерну). В переводе С.А. Иванова книги [9] этот термин

переведен как «разброс ориентации зерен» (РОЗ), что также не отражает смысла термина и приводит к необходимости использовать в дальнейшем английскую аббревиатуру. Этот параметр рассчитывается как среднее отклонение разориентировки между значением ориентировки, усредненной по всем пикселям в пределах зерна, и каждым отдельным пикселем. Жу с соавторами [141] на первой стадии дифференциации использовали параметры контрастности Кикучи-линий для разделения мартенсита от бейнита и полигонального феррита. Затем был отделен бейнит от полигонального феррита по параметру GOS. Критерием разделения было принято значение 1.5° , затем оставшийся феррит (не разделенный по параметру GOS) был отделен от бейнита по значениям аспектного отношения, а оставшийся отпущенный мартенсит отделен от бейнита по значениям приведенного диаметра фрагмента (<0.5 мкм). Даже поверхностная оценка позволяет заметить, что такая схема дифференциации чересчур громоздка и достаточно субъективна. Кроме того, параметр GOS чувствителен не только к кривизне кристаллической решетки в пределах зерна, но и, в гораздо большей степени, к макроизгибам зерна. То есть даже совершенная кристаллическая решетка, в частности, равноосный полигональный феррит, подвергнутая макроизгибу, обеспечит высокие значения параметра GOS. При этом изменения ориентировки между соседними пикселями могут быть минимальными, но в случае их сложения в направлении действия макродеформации на протяженности зерна разориентировки между удаленными пикселями могут превышать значения $10\div 15^\circ$. Таким образом, дифференциация различных форм α -железа по параметру GOS, проведенная Жу с соавторами, является счастливой случайностью, но никак не закономерностью.

Коллектив корейских ученых во главе с Кангом [142] указал на недостатки использования параметра КАМ для фазовой идентификации, поскольку его высокая локальность приводит к значительной неоднородности кривизны кристаллической решетки, в связи с чем, в пределах одного зерна могут быть дискриминированы различные формы α -железа. При этом авторы вышеупомянутой работы делают логичный вывод, что для фазовой идентификации необходимо использовать параметры, усредняемые по всем пикселям зерна. Преимущества использования таких параметров они демонстрируют на примере дифференциации феррита и мартенсита в дуплексной стали, используя для этого значения контрастности Кикучи-линий, усредненные в пределах зерна. При этом усреднение по зерну позволяет разделить распределение значений контрастности на 3 пика и проявить отчетливую границу между наиболее интенсивным пиком высокой контрастности и двумя малоинтенсивными пиками с низким

значением контрастности. Авторы отнесли зерна с усредненным параметром контрастности, лежащим на распределении правее выявленной границы между пиками к ферриту, а два пика, лежащих левее отнесли к дислокационному и двойниковому мартенситу. Наличие двойникового мартенсита подтверждено исследованиями с использованием ПЭМ. После того, как такой подход не сработал при дифференциации феррита и бейнита в ПНП-стали, авторы, проявив немалую изобретательность, использовали среднее значение градиента в пределах зерна (grain-average function) двух параметров: контрастности Кикучи-линий и разориентировки. Значения этих параметров рассчитываются по среднему значению разности параметра между всеми соседними пикселями в пределах зерна. Схема расчета среднего значения градиента представлена на рисунке 1.15.

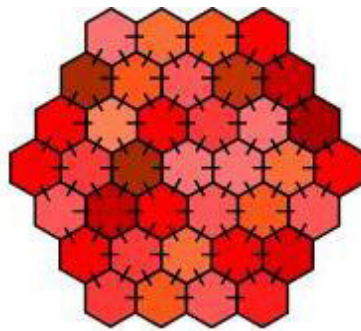


Рисунок 1.15 – Схема, демонстрирующая расчет среднего значения градиента [138]. Штрихами обозначены пары пикселей, разориентировка или значения контрастности Кикучи-линий которых усредняются.

Использование среднего по зерну значения градиента контрастности Кикучи-линий (ΔBC), рассчитываемого по представленной схеме, впервые предложено авторами рассматриваемой статьи [142]. В настоящее время аналогичный расчет с использованием значения разориентировки между соседними пикселями в пределах одного зерна входит в стандартный пакет программного обеспечения TSL OIM analysis. Этот параметр носит название GAM (grain average misorientation). В переводной версии книги [9] этот параметр переведен корректно – «средняя разориентировка зерен» (СРЗ), поэтому имеет смысл использовать в дальнейшем русскую аббревиатуру – «СРЗ».

Для дифференциации феррита и бейнита в ПНП-стали Канг с соавторами с помощью математического моделирования аппроксимировали распределение значений среднего по зерну градиента контрастности Кикучи-линий (ΔBC) двумя перекрывающимися гауссианами, соответствующими ферриту (гауссиана с меньшим средним значением параметра) и бейниту, рисунок 1.16-а. При этом зерна, имеющие

значение параметра (ΔBC) за пределами ферритной гауссианы, то есть $\Delta BC > 9$, сразу же отнесли к бейниту.

Для дифференциации зерен, попадающих в зону перекрытия гауссиан на рисунке 1.16-а, то есть имеющих значение ΔBC в диапазоне значений от 5 до 9, построили распределение параметра СРЗ, принимая во внимание только зерна, попадающие в зону перекрытия гауссиан. Полученное распределение СРЗ имеет признаки бимодальности, рисунок 1.16-б. Границу для разделения феррита и бейнита провели по минимальному значению параметра СРЗ ($GAM=25.9$), расположенному между неявно выраженными пиками на распределении, рисунок 1.16-б. Зерна с более высоким значением параметра СРЗ отнесли к бейниту, с меньшим к ферриту. Достоверность дифференциации подтверждена определениями твердости с использованием наноиндентирования.

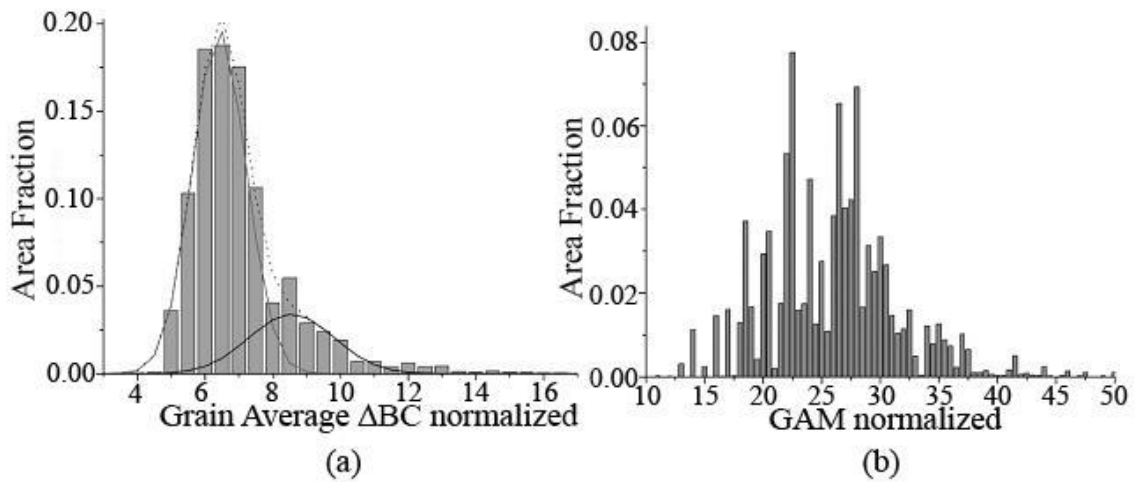


Рисунок 1.16 – Распределение значений двух функций средних значений градиента в пределах зерна: а) среднего по зерну градиента контрастности Кикучи-линий (ΔBC), б) СРЗ [142]. Диапазон значений параметров представлен в относительном нормализованном виде (0 – минимальное значение, 100 – максимальное).

Несомненным достоинством работы является использование для целей фазовой идентификации параметров, усредняемых по всем пикселям зерна, в первую очередь СРЗ. Ранее параметр СРЗ использовался для количественных оценок аккумулярованной и локализованной пластической деформации в структурах, исследуемых с использованием ДОО [143,144]. Параметр СРЗ, с одной стороны, является короткодействующим, так как в основу его расчета положены различия ориентировок соседних пикселей, что делает его весьма чувствительным к кривизне кристаллической решетки. С другой стороны, усреднение значений разориентировок всех соседних пикселей в пределах зерна дает характеристику зерна как целого, что, несомненно, является оптимальным для

дифференциации различных форм существования α -железа. Мартенсит, имеющий значительную кривизну кристаллической решетки, имеет максимальные значения СРЗ, и, наоборот, полигональный феррит, кристаллическая решетка которого содержит незначительное количество дефектов, имеет минимальные значения СРЗ, бейнит в этом ряду значений СРЗ занимает промежуточное положение. В соответствии с этим Кангом с соавторами в работе [142] зерна феррита и бейнита, неразделенные по значениям параметра ΔBC , дифференцированы по СРЗ, рисунок 1.16-б. При этом авторы заявляют, что использование только одного параметра СРЗ неэффективно и не может обеспечить дифференциации структурных составляющих. В итоге для ПНП-стали рассчитаны объемные доли структурных составляющих: аустенита, идентифицированного по типу и параметру кристаллической решетки, дислокационного и двойникового мартенсита, идентифицированных и дифференцированных между собой по значениям контрастности Кикучи-линий, феррита и бейнита, разделенных по описанной выше многостадийной схеме.

К недостаткам описанного выше подхода следует отнести громоздкость и многостадийность предложенной модели дифференциации. Использование для дифференциации относительных нормализованных значений параметров представляется некорректным, так как приводит к значительному влиянию на характер распределения крайних значений диапазона. Случайное появление на границах диапазона артефактных значений (выбросов) может резко изменить вид распределения и привести к неправильной дифференциации.

Таким образом, задача количественного анализа структурных составляющих низколегированных сталей привлекает значительный интерес научного сообщества, так как непосредственным образом связана с оптимизацией технологий производства и повышением эксплуатационных свойств. Анализ литературы, посвященной этому вопросу, показывает, что в настоящее время ведутся активные поиски оптимальных параметров, получаемых с помощью ДОЭ, обеспечивающих дифференциацию структурных составляющих низколегированных сталей. Первые работы в этом направлении были сосредоточены на использовании контрастности Кикучи-линий, значение которой определяется совершенством кристаллической решетки, подобно другим методам дифракционных исследований (в частности, рентгеновской и нейтронной дифрактометрии). Однако, как уже было отмечено выше, при использовании метода ДОЭ этот параметр зависит не только от кривизны кристаллической решетки, но и от целого ряда факторов: ориентировки кристаллита, наличия локальных дефектов шлифа,

расстояния определяемого участка от границы зерна. Кроме того, опыт идентификации по этому параметру показал, что в ряде случаев [142] границы дифференцируемых фаз не совпадают с выявленными границами зерен, что ставит под сомнение полученные результаты. Тем не менее по контрастности Кикучи-линий могут быть достоверно идентифицированы крайние формы существования α -железа: мартенсит и полигональный феррит. Для дифференциации бейнита и мартенсита, бейнита и феррита создаются сложные многостадийные схемы, требующие специальной обработки первичных данных ДОЭ. Для разделения структурных составляющих различных типов представляется логичным использование параметров, усредняемых по всем пикселям зерна, таких как GOS и CP3. Эффективность их применения в многостадийных схемах продемонстрирована в работах [128, 142]. Однако сложные схемы идентификации, необходимость использования специального ПО создают исследователям серьезные трудности и не всегда обеспечивают адекватность и прослеживаемость получаемого результата. Особенно серьезные трудности возникают при необходимости дифференциации речных мартенситных и бейнитных структур. Существует насущная необходимость в разработке алгоритмов, обеспечивающих дифференциацию типов структурных составляющих и оценку их объемного содержания, с использованием стандартного ПО для обработки данных ДОЭ. Проведенный обзор методов дифференциации показывает, что оптимальным для этих целей представляется использовать параметр CP3, позволяющий оценивать микроискажения (кривизну) кристаллической решетки.

1.3.2 Дифференциация форм существования α -железа на основе анализа спектра межвариантных разориентировок при фазовом превращении

Другим направлением исследований, позволяющим идентифицировать такие сложно различимые формы α -железа как речный мартенсит, нижний и верхний бейнит речной морфологии, является рассмотрение спектров распределения вариантов разориентировок между смежными кристаллитами α -фазы на границах блоков, а также определение углов, образующихся при фазовом $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении, между ПУП ($\{111\}_\gamma$ и $\{110\}_\alpha$) и ПУН ($\langle 110 \rangle_\gamma$ и $\langle 111 \rangle_\alpha$). Последнее фактически характеризует угловые отклонения от идеального ОС Курдюмова-Закса. Как было отмечено в разделе 1.2 при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении из одного кристаллита γ -железа в соответствии с ОС Курдюмова-Закса могут образоваться 24 различно ориентированных кристаллита α -железа. Перечень табулированных и

введенных в научный оборот вариантов γ - α превращения и углы разориентировки относительно варианта V1 представлен в Таблице 1.1. Однако в зависимости от температуры, скорости превращения и предварительной деформации в аустенитной области ниже температуры рекристаллизации (аусформинга) вероятность формирования различных вариантов ориентировок неодинакова, то есть наблюдается процесс «отбора вариантов».

Явление отбора вариантов впервые отмечено в работе Ламбера-Перлада с соавторами [110]. Эти авторы отметили, что в результате превращения в бейнитной области преобладают варианты разориентировок V1/V4 и V1/V8. Они также отметили, что для двух бейнитных блоков, образовавшихся по разные стороны от границы ПАЗ и имеющих небольшую относительную разориентировку, высока вероятность небольшого углового отклонения от ОС Курдюмова-Закса. При этом также высока вероятность небольшого углового отклонения и для ориентировки в соответствии с ОС Курдюмова-Закса относительно соседнего ПАЗ, т.е. образовавшийся при фазовом превращении на границе ПАЗ кристаллит α -железа ориентируется не только в соответствии с ориентировкой родительского зерна, но и стремится «подстроиться» под ориентировку соседнего ПАЗ.

Японские ученые во главе с Фурухарой [113] исследовали взаимосвязь морфологии и кристаллографических особенностей бейнита в сплаве Fe-9Ni с содержанием углерода от 0.15 до 0.5 % масс. Температура фазового $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения менялась с увеличением содержания углерода от 450 °C до 350 °C. Было установлено, что при содержании углерода 0.15 % в результате изотермического бейнитного превращения при температуре 450 °C преобладают варианты V1/V4 со значением разориентировки на границе около 10°, тогда как при температурах бейнитного превращения 400 °C и 350 °C на границах блоков появляются большеугловые разориентировки, причем с понижением температуры превращения их количество возрастает. Авторы связали повышение количества большеугловых границ с увеличением количества двойниково-связанных пар в результате разворота вокруг оси $\langle 011 \rangle_\alpha$ на 70.5 ° (V1-V2, V3-V4, V5-V6). Аналогичная тенденция выявлена и для сплавов с содержанием углерода 0.3 % и 0.5 %. Авторы связали этот эффект с «движущей силой» превращения (фактически с величиной переохлаждения). При малой «движущей силе» на границе ПАЗ образуются зародыши α -фазы, имеющие минимальную энергию активации, тогда как при увеличении «движущей силы» превращения различие энергий активации перестает быть определяющим, и на первый план выходят эффекты самоаккомодации, приводящие к преобладанию двойниково-

связанных пар. В последующей работе [109] эти авторы исследовали речные структуры в сплаве Fe-9Ni-0.15C, формирующиеся после изотермического бейнитного превращения при температуре 450 °C в течение 400 и 700 секунд. На основании набранной статистики ориентировок бейнитных блоков, расположенных по разные стороны от границы ПАЗ, они предложили основные правила, определяющие отбор вариантов при фазовом превращении. Было установлено, что ориентировка формирующихся кристаллитов бейнита близка к ориентировке, определяемой ОС Курдюмова-Закса, то есть определяется ориентировкой ПАЗ. При этом подтверждается наблюдение Ламбера-Перлада с соавторами [110] о том, что ориентировка формирующегося кристаллита стремится иметь минимальное отклонение от ОС Курдюмова-Закса и для соседнего ПАЗ. Это приводит преимущественно к малоугловым (менее 10 °) разориентировкам между соседними кристаллитами бейнита, расположенными по разные стороны границы ПАЗ. Вероятность отклонения от этого правила для изотермического превращения в течение 400 с составила чуть более 15 %. Фурухарой с соавторами [109] также статистически доказано второе правило, заключающееся в том, что ПУН, реализуемого варианта ОС Курдюмова-Закса, и направление роста бейнитного кристаллита, параллельное большой оси рейки, стремится иметь минимальный угол относительно плоскости границы ПАЗ. Для изотермического превращения в течение 400 с в 68 % случаев отклонение от параллельности не превышает 15 °. Наличие таких правил обусловлено строгим отбором вариантов ориентировок, в 95 % исследованных кристаллитов реализовались варианты разориентировок V1/V8 и V1/V4. Также показано, что увеличение длительности изотермического бейнитного превращения резко понижает вероятность выполнения установленных правил. Авторы делают вывод, что с увеличением длительности бейнитного превращения активируются вторичные процессы отбора вариантов ориентировок, обусловленные пластической аккомодацией деформации превращения.

В более поздней работе, выполненной Такаемой совместно с Миямото и Фурухарой [112], для исследования отбора вариантов ориентировок в бейните и мартенсите низкоуглеродистых сталей была использована более детализированная процедура, учитывающая угол оси разворота кристаллитов при близких межвариантных значениях разориентировок. Одновременно с помощью цифровой подгонки ОС при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении, были более точно рассчитаны угловые отклонения от идеального ОС Курдюмова-Закса. Авторами исследованы бейнитные структуры стали Fe-0.15% C-1.5% Mn-0.2% Si после изотермического превращения в солевой ванне при температурах 450 °C, 500 °C и 580 °C и последующей закалки в воде, а также мартенситная структура

этой же стали после закалки в воде с температуры 1200 °С. Установлено, что при высокой температуре и малой скорости превращения формируются варианты с малой разориентировкой, преимущественно, принадлежащие одной Бейновской группе. Напротив, при низкой температуре превращения начинают доминировать двойниково-связанные варианты V1/V2. Было установлено, что в мартенсите, также как и в бейните, сформированном при температуре 450 °С, преобладают межблочные границы, образованные вариантами разориентировки, относящимися к одной и той же группе ПУП – V1/V2-V6. Более того, в мартенсите преобладает фракция межвариантных границ V1/V4, которые обычно относят к субблочным границам в речном мартенсите малоуглеродистых сталей. В бейните, сформированном при температуре 450 °С, преобладают двойниково-связанные границы V1/V2. В бейните, полученном при температуре превращения 500 °С, в дополнение к межвариантным границам V1/V2 формируются границы, между вариантами разориентировок, относящимися к одной и той же Бейновской группе: V1/V4, V1/V8, V1/V11 и V1/V13. Для высокотемпературного бейнита, полученного после изотермической выдержки при 580 °С, доминируют границы между вариантами ориентировок одной Бейновской группы, с малым значением разориентировки (не более 15 °): V1/V8, V1/V4, V1/V11, V1/V13, V1/V21, а межвариантная пара V1/V2 исчезает. На рисунке 1.17 из работы [112] представлены рассчитанные значения относительной длины межвариантных границ для описанных выше состояний низколегированной малоуглеродистой стали.

Чиба в соавторстве с Миямото и Фурухарой [145], исследуя отбор вариантов разориентировок в речном мартенсите сплава Fe–9%Mn с температурой мартенситного превращения ($M_s = 329$ °С) после деформации на 50 % со скоростью 1 с^{-1} при температуре 700 °С, показали, что при указанных условиях преимущественно формируются варианты V1/V3, V1/V6, V1/V14 и V1/V17. При исследованиях речного мартенсита в этом же сплаве, полученном без деформации, отбора вариантов не выявлено, а при степени деформации 30 % выявлено лишь незначительное увеличение указанных выше вариантов разориентировок. Авторы показали, что селективность отбора вариантов разориентировок в сильнодеформированном речном мартенсите обусловлена параллельностью габитусной плоскости активным плоскостям скольжения $(111)_\gamma$ и $(-111)_\gamma$, что объясняется преимущественным образованием зародышей в полосах скольжения аустенита и замедлением роста кристаллитов границами полос скольжения. Полученные результаты согласуются с результатами, полученными ранее в работе с участием Миямото и

Фурухары при исследованиях отбора вариантов в деформированном речном мартенсите стали Fe–3Ni–1.5Mn–0.1C [146].

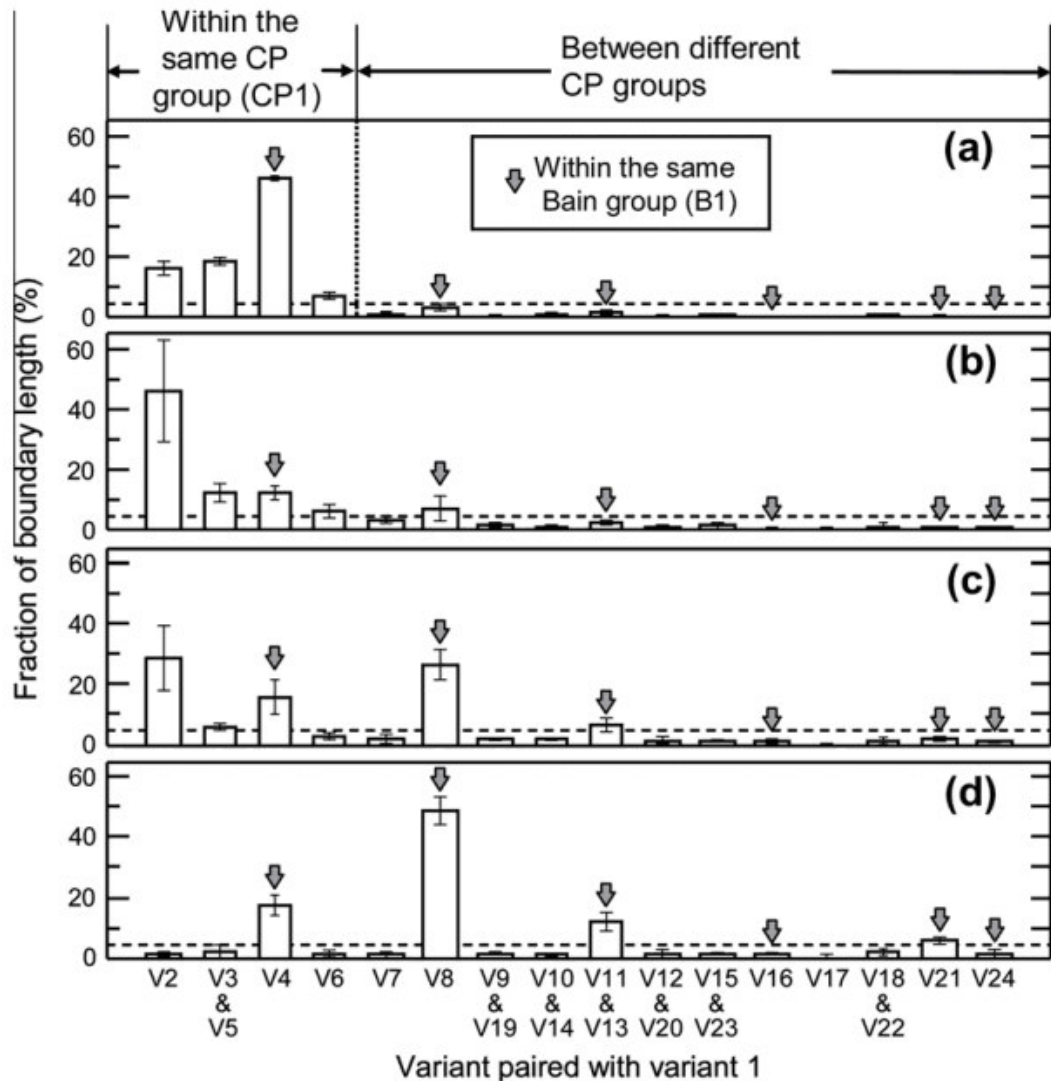


Рисунок 1.17 – Относительная длина межвариантных границ для речного мартенсита – а), бейнита, полученного при изотермической выдержке при температурах 450 °C – б) 500 °C – в), 580 °C – д). [112].

Таким образом, анализ отбора вариантов разориентировок и относительной доли межвариантных границ позволяет с высокой степенью достоверности дифференцировать мартенсит и бейнит в речных структурах низколегированных малоуглеродистых сталей. Разработанные методы позволяют даже оценивать температуру превращения бейнита, а также выявлять нюансы влияния деформации аустенита при температуре ниже температуры рекристаллизации. Однако используемые методы расчета относительной доли межвариантных границ требуют специального ПО и проведения длительных расчетов, поэтому могут быть использованы для дифференциации форм существования α -

железа лишь ограниченно. В частности, их использование может быть весьма эффективным для верификации разрабатываемых оперативных процедур дифференциации форм существования α -железа.

1.3.3 Дифференциация форм существования α -железа на основе анализа угловых отклонений от идеального ориентационного соотношения Курдюмова-Закса

Мартенсит низкоуглеродистых сталей, как правило, имеет реечную морфологию, подобную же морфологию имеет и верхний бейнит, образующийся при уменьшении скорости закалки. Как показал представленный выше обзор литературных источников, идентификация этих структурных составляющих весьма затруднительна даже при использовании богатого набора измеряемых параметров, получаемых с использованием ДОО (раздел 1.3.1), и неоднозначна на основе анализа морфологических особенностей методами ОМ. Тем не менее относительно недавно появились работы, демонстрирующие достоверные различия между реечными бейнитными и мартенситными структурами на основе анализа ОС между ПАЗ и кристаллитами превращенной структуры, сформировавшимися в результате превращения по сдвиговому механизму. Известно, что при сдвиговом превращении идеальное ОС Курдюмова–Закса не выполняется с высокой точностью. Именно поэтому было предложено альтернативное ОС Нишиямы–Вассермана, в соответствии с которым угловое отклонение от параллельности ПУН $[1-10]_{\gamma}$ и $[11-1]_{\alpha}$ составляет 5.26° . В большинстве случаев не выполняется ни одно из идеальных ОС, а реальные превращения протекают с отклонениями от параллельности ПУП и ПУН α - и γ -фазы на величину до нескольких градусов [147]. Далее логично было предположить, что величина отклонения от параллельности ПУП и ПУН несет информацию о скорости протекания и температурном интервале фазового превращения. Первые попытки экспериментального определения ОС были выполнены с помощью ПЭМ путем определения ориентировок остаточного аустенита и окружающих его кристаллитов превращенной структуры. Однако, точность определения ориентировок небольших островков остаточного аустенита, располагающихся между рейками в мартенситной структуре, невелика, при этом для определения относительных ориентировок требуется трудоемкое и тщательное проведение измерений угловых характеристик в ПЭМ. Для повышения точности измерений Келли с соавторами [119, 148] использовали анализ ориентировки Кикучи-линий, получаемых на дифракционных картинах в ПЭМ в сходящемся пучке. Это позволило достичь точности определения порядка 0.5° . Они

установили, что для речного мартенсита ПУП практически параллельны, тогда как ПУН отклоняются примерно на 2.5° . Несмотря на высокую точность полученного результата, предложенный метод не нашел широкого применения, так как для проведения достоверного анализа угловых отклонений необходимо наличие в структуре достаточно толстых межречных прослоек остаточного аустенита. Кроме того, использование ПЭМ для установления значений угловых отклонений от идеального ОС позволяет выполнить только ограниченное количество измерений для одного образца вследствие их значительной трудоемкости.

С появлением метода ДОЭ появилась возможность выполнять большое количество статистически достоверных измерений ориентировок за реальное время, что позволило скомпенсировать более низкие показатели прецизионности угловых измерений метода ДОЭ по сравнению с ПЭМ.

Нолз [149] предложил оригинальный метод для установления различий в ОС на основе анализа ПФ высокоиндексных направлений α -фазы. Он показал, что ПФ низкоиндексных направлений, в частности, $[001]_\alpha$ для ОС Курдюмова-Закса, Нишиямы-Вассермана и Келли [119] практически не имеют различий, тогда как для высокоиндексного направления $[139]_\alpha$ ПФ различаются весьма заметно. Этот метод позволяет различить ОС в сталях без остаточного аустенита, однако, не позволяет провести количественные определения.

Группа японских исследователей во главе с Миямото [111] предложила новый метод определения ОС на основе численной подгонки матричных операторов $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения по массиву значений локальных ориентировок, получаемых методом ДОЭ, позволяющий определять ОС в мартенсите и бейните низкоуглеродистых сталей, не требующий наличия остаточного аустенита. Метод заключается в следующем: для фрагмента, исследуемой структуры в пределах одного ПАЗ определяют массив ориентировок фрагментов превращенной структуры, состоящий из N определений. Далее для каждой измеренной точки строят матрицу ориентировок M_i^{bcc} . После этого для каждой матрицы ориентировок M_i^{bcc} рассчитывают матрицу отклонения (девиации):

$$D_i = V^{f \rightarrow b} (C_n M^{fcc}) (C_m M_i^{bcc})^{-1} \quad (1.2),$$

где $V^{f \rightarrow b}$, C_n , M^{fcc} , C_m – матрицы размером 3×3 , M^{fcc} – ориентационная матрица для ПАЗ, $V^{f \rightarrow b}$ – ориентационная матрица, соответствующая ориентационной матрице превращенной α -фазы в системе координат аустенита, C_n и C_m – операторы трансформации базисных осей при $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha$ превращениях соответственно. Вследствие

наличия 24 вариантов ориентировок при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении для каждого измерения ориентировки рассматриваются 24 варианта операторов трансформации базисных осей. Значения C_n и C_m подгоняются таким образом, чтобы значение угла отклонения матрицы D_i , $\Delta\theta_i$, для каждой измеренной точки было минимальным. По данным всего экспериментального массива рассчитывается $\Delta\theta_{\text{average}}$. Наконец, значения $V^{f \rightarrow b}$ и M^{fcc} рассчитываются при помощи численной подгонки, таким образом, чтобы значения $\Delta\theta_{\text{average}}$ были минимальны для всего массива экспериментальных данных.

С помощью предложенной методики были рассчитаны углы между ПУП и ПУН для двух низколегированных сталей Fe–0.15C–1.5Mn–0.2Si (масс. %) и Fe–0.45C–0.9Mn (масс. %), для краткости, обозначаемых далее 15С и 45С соответственно. Для обеих сталей были получены мартенситные структуры закалкой в воду, сталь 15С для получения бейнитной структуры была выдержана при температуре 500 °С (выше точки мартенситного превращения на 60 °) в течение 20 с, а затем охлаждена водой. Для стали 45С температура мартенситного превращения равна 320 °С. Численная подгонка экспериментальных результатов определения локальных ориентировок проведена для 3 различных ПАЗ в каждом состоянии материала. Полученные результаты угловых отклонений от ПУП и ПУН представлены в графическом виде на рисунке 1.18. Отчетливо видно, что полученные ОС для 3 различных ПАЗ в каждом состоянии весьма близки между собой, но при этом ОС между различными состояниями исследованных сталей существенно различаются и не совпадают ни с одним из известных ОС. Следует отметить, что экспериментально определенное ОС для бейнита и мартенсита стали 15С мало отличается по углу между ПУП, но заметно отличается по углу между ПУН (2.5 ° и 3.0 ° для бейнита и мартенсита соответственно). С другой стороны ОС для мартенситного превращения в сталях с различным содержанием углерода мало отличается по углу между ПУН, при очевидной разнице углового отклонения между ПУП (1.0 ° и 1.7 ° для мартенситного превращения в стали с 0.45 % и 0.15 % углерода соответственно). Таким образом, предложенная модель позволяет различать не только ОС для бейнитного и мартенситного превращения, но и выявлять значимые отличия в угловых отклонениях для ОС закаливаемых сталей с различным содержанием углерода. Также следует отметить, что использование больших массивов экспериментальных данных, получаемых с помощью ДОЭ, позволяет достичь более высокой точности определения. Так, например, в представленных результатах разброс экспериментально полученных данных для одного и того же состояния стали составляет примерно 0.3 °, тогда как для измерений

ориентировок Кикучи-линий, получаемых на дифракционных картинах в ПЭМ, эта величина приближается к 1° .

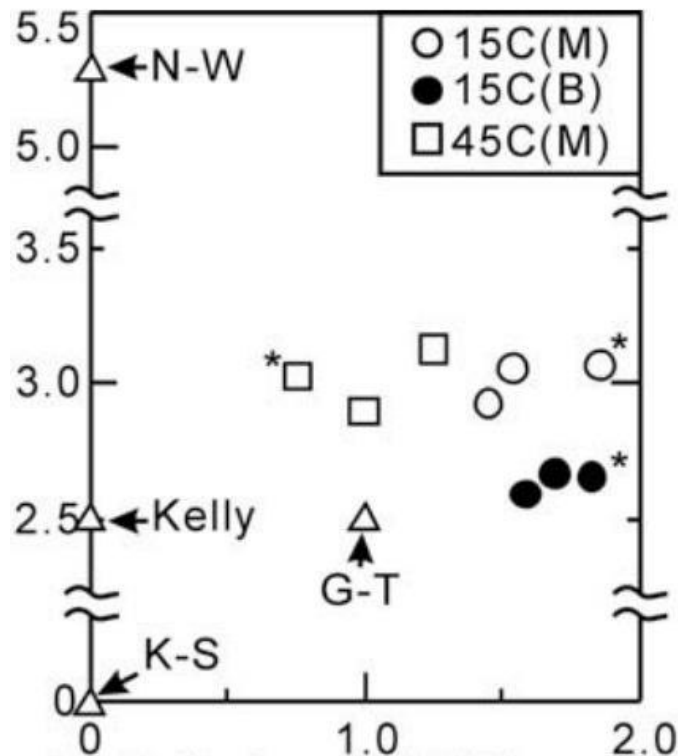


Рисунок 1.18 – Графическое отображение углов между плотноупакованными направлениями $[-101]_\gamma$ и $[-1-11]_\alpha$ (ось ординат) и плотноупакованными плоскостями $(011)_\alpha$ и $(111)_\gamma$ (ось абсцисс) для экспериментально полученных ОС для низкоуглеродистых сталей и известными классическими ОС. [111].

В последующей работе, выполненной той же группой японских ученых во главе с Миямото [118] по представленной выше методике, было получено ОС для речного мартенсита стали Fe-0.15C-3Ni-1.5Mn-0.5Mo (масс. %). Температура мартенситного превращения этой стали, полученная расчетным способом, составляет 365°C . Сопоставление полученного значения угла отклонения ПУП с аналогичными результатами для речного мартенсита безникелевых сталей 15C и 45C, полученными в работе [111] позволило выявить зависимость угла отклонения ПУП от температуры мартенситного превращения. Было установлено, что с увеличением температуры мартенситного превращения угловое отклонение ПУП от идеального ОС увеличивается, рисунок 1.19. Можно предположить, что увеличение углового отклонения ПУП связано с большей пластичностью металла при более высокой температуре, при которой эффекты самоаккомодации обеспечивают большие углы разворота кристаллитов превращенной фазы, уменьшая при этом степень фазового наклепа при превращении и, следовательно, величину локальных разориентировок в пределах кристаллита. Попутно следует отметить, что установленные ОС для речного мартенсита малоуглеродистых сталей имеют

минимальные угловые отклонения от ОС Гренингера-Трояно и гораздо большие относительно ОС Келли, Курдюмова-Закса, Нишиямы-Вассермана.

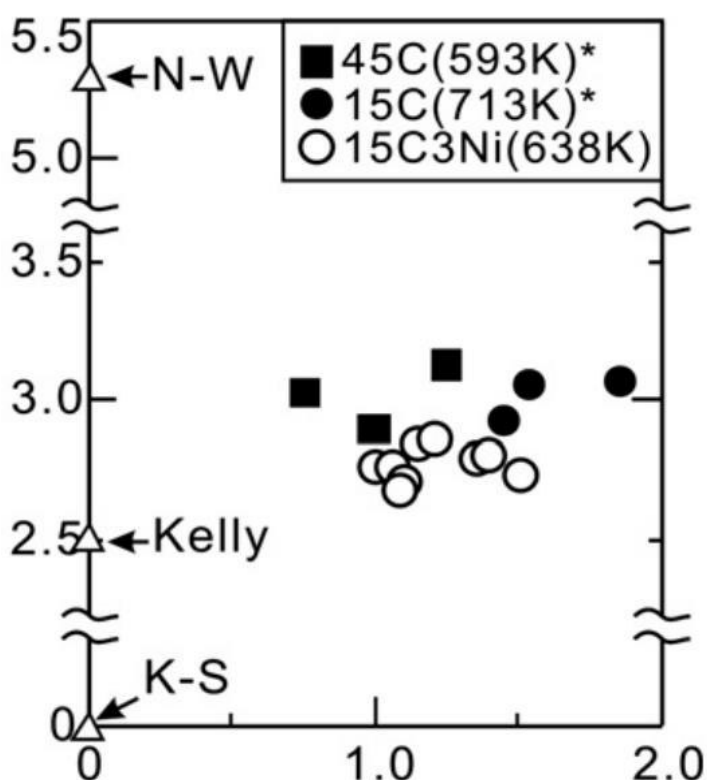


Рисунок 1.19 – Графическое отображение углов между плотноупакованными направлениями $[-101]_{\gamma}$ и $[-1-11]_{\alpha}$ (ось ординат) и плотноупакованными плоскостями $(011)_{\alpha}$ и $(111)_{\gamma}$ (ось абсцисс) для экспериментально полученных ОС для низкоуглеродистых сталей и известными классическими ОС [118].

Выявленная зависимость увеличения угла отклонения ПУП от температуры превращения отчетливо подтверждена и для бейнитного превращения в работе [112]. Авторы устанавливали ОС по методике [111] для изотермического бейнитного превращения в стали Fe–0.15C–1.5Mn–0.2Si (масс. %). Бейнитное превращение проводили в солевой ванне при температуре 580 °С в течение 5 часов, при 500 °С в течение 20 секунд, при 450 °С в течение 60 секунд, затем образцы закаливали в воде. Установлено, что с увеличением температуры превращения увеличивается угловое отклонение ПУП от идеального ОС. Для бейнитного превращения при 450 °С оно составило 1.4 °, при 500 °С – 1.9 °, при 550 °С – 2.9 °, угловое отклонение ПУН при этом оставалось практически неизменным и составляло 2.6÷2.7 °. Следует отметить, что угловые отклонения ПУП и ПУН для изотермического бейнитного превращения при 450 °С оказались весьма близки к значениям, полученным для мартенситного превращения, температура которого для этой стали равна 440 °С. Значения угловых отклонений для реального мартенсита составили

1.5 ° для ПУП и 2.9 ° для ПУН. Выявленная зависимость величины угловых отклонений от температуры превращения позволяет решить и обратную задачу, а именно по установленному ОС определить температуру превращения, что может быть весьма эффективным инструментом при исследованиях толстолистого проката, для которого экспериментальное определение зависимости температуры превращения от расстояния от поверхности листа практически неосуществимо.

Таким образом, методы, обеспечивающие анализ угловых отклонений от идеального ОС Курдюмова-Закса, позволяют весьма эффективно оценивать температуру бейнитного превращения, а также судить о наличии значительной деформации аустенита при температуре ниже температуры рекристаллизации. Однако, используемые методы расчета требуют специального ПО и проведения длительных расчетов, в связи с чем могут быть использованы для дифференциации форм существования α -железа лишь ограниченно. В частности, их использование может быть весьма эффективным для верификации разрабатываемых оперативных процедур дифференциации форм существования α -железа.

Рассмотрение состояния вопроса о дифференциации форм существования α -железа в низколегированных сталях различных классов свидетельствует об актуальности этого вопроса, значительном интересе к нему различных групп исследователей. Анализ показал, что несмотря на наличие в стандартном ПО для обработки данных ДОЭ различных вариантов оценки разориентировок и кривизны кристаллической решетки не найдено универсального подхода, позволяющего идентифицировать структурные составляющие в низколегированных сталях. Сочетание различных способов приводит к весьма громоздким моделям и не обеспечивает единого подхода к различным типам сталей.

Методы, основанные на анализе спектров межвариантных разориентировок и анализе угловых отклонений от идеального ОС Курдюмова-Закса, требуют специального ПО и не могут быть использованы для экспресс-анализа и оценки получаемых результатов *in situ*, однако их использование может оказаться весьма эффективным для верификации и отладки методик дифференциации форм существования α -железа в низколегированных сталях. Проведенный анализ показывает, что весьма эффективным для заявленной цели может оказаться анализ значений СРЗ, как правило, эта опция присутствует в программах обработки данных ДОЭ. Этот параметр с одной стороны оценивает структурный элемент, зерно металла, как целое, с другой стороны чувствителен к локальным разворотам кристаллической решетки, определяемым объемной плотностью дислокаций. В связи с этим, представляется целесообразным сосредоточить усилия на установлении корреляционных связей между значениями СРЗ и типом структурных составляющих в низколегированных сталях.

1.3.4 Исследования структурно-фазовых изменений, происходящих при отпуске сталей, с использованием ДОЭ

Количественный анализ изменения структурного состояния сталей в процессе отпуска остается актуальной проблемой. С одной стороны, ОМ не позволяет регистрировать уменьшение плотности дислокаций и, как правило, обладает недостаточной разрешающей способностью для анализа эволюции карбидных фаз. С другой стороны, методы ПЭМ, эффективные на микронных и субмикронных масштабах, плохо приспособлены для аттестации структуры в статистически представительных областях материала. Наиболее перспективным компромиссом между указанными ограничениями сегодня является панорамное отображение ориентаций кристаллической решетки с помощью дифракции обратно рассеянных электронов. Известно, что морфология мартенситных и бейнитных сталей в результате отпуска практически не изменяется, однако эволюцию кристаллографических параметров структуры при высоком отпуске нельзя исключать из рассмотрения, поскольку для этого имеется движущая сила (фазовые напряжения), а температуры $620\div 660^\circ\text{C}$ уже достаточны для миграционной подвижности большеугловых границ между превращенными кристаллами.

Ванг с соавторами [150] исследовали изменения ОС и вариантов ориентировок в мартенситной стали 20MnCr5, отпущенной при температуре 350° и 500°C , с использованием ДОЭ. На основании анализа ПФ, построенных для семейства осей $\langle 110 \rangle_\alpha$ в пределах ПАЗ, было установлено, что при низкотемпературном отпуске выполняются ОС Курдюмова-Закса и Нишиямы-Вассермана. При увеличении температуры отпуска изменений ОС не было обнаружено, однако отмечено уменьшение количества вариантов ориентировок мартенсита в пределах ПАЗ. Эта же группа исследователей [151] с использованием ДОЭ и ПЭМ подтвердила сосуществование ОС Курдюмова-Закса и Нишиямы-Вассермана в стали 20MnCr5 после отпуска при температуре 180°C в течение 2 часов, а также после дополнительного отпуска при температуре 350°C и 500°C в течение 20 минут. В работе [152] при исследованиях мартенситной стали, отпущенной при различных условиях также отмечено выполнение ОС и Курдюмова-Закса и Нишиямы-Вассермана с некоторым преобладанием первого ОС. При этом также не обнаружено изменений ОС в зависимости от режима отпуска.

Другая группа китайских исследователей [153] анализировала изменения ОС и вариантов ориентировок в штамповой мартенситной стали 30MnB5 после отпуска в интервале температур от 200°C до 600°C в течение 2 минут. На основании анализа ПФ, построенных для семейства осей $\langle 100 \rangle_\alpha$ в пределах ПАЗ, они пришли к выводу, что после

закалки ОС между мартенситом и родительским зерном соответствует ОС Нишиямы-Вассермана и не изменяется во всем температурном интервале отпуска. Количество вариантов ориентировок мартенсита в пределах ПАЗ снижается с повышением температуры отпуска, при этом отмечено уменьшение вариантов с малоугловой разориентировкой около 5° и рост вариантов с большеугловой разориентировкой более 50° , хотя малоугловые варианты все еще сохраняют значительную долю.

Таким образом, основное внимание исследователей, использующих ДОЭ для анализа структурно-фазовых изменений, происходящих при отпуске мартенситных сталей, сосредоточено на подтверждении сохранения основных ОС при различных условиях проведения отпуска. При этом анализ проводится только на отдельных ПАЗ, в связи с чем, делается вывод о выполнении двух ОС – Курдюмова-Закса и Нишиямы-Вассермана. По-видимому, для различных ПАЗ наблюдается некоторый разброс рассчитанных угловых отклонений ПУП и ПУН, в результате которого выявленное ОС оказывается ближе к одному из перечисленных ОС. Представляет интерес наблюдение об изменении количества вариантов ориентировок мартенсита в пределах ПАЗ, однако в большинстве работ не делается попытки установить, какие именно варианты исчезают. Только в работе [153] отмечено уменьшение вариантов с малоугловой разориентировкой.

На основании проведенного обзора представляется актуальным сосредоточить внимание на исследованиях изменений плотности дислокаций в результате отпуска. Использование значений СРЗ, тесно связанное с кривизной кристаллической решетки, непосредственно зависящей от плотности дислокаций, может обеспечить прослеживание изменений на участках большого размера, анализируемых с использованием ДОЭ. Кроме того использование анализа спектров межвариантных разориентировок, рассчитываемых по полученному массиву локальных ориентировок кристаллитов, позволит проследить изменения, в том числе и относительные, вариантов разориентировок мартенсита на больших участках, не ограниченных единственным ПАЗ.

1.4 Исследования эволюции дисперсной системы жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов для установок нефтехимического синтеза

1.4.1 Условия эксплуатации жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов

Жаропрочные жаростойкие железохромникелевые сплавы широко применяются в крупнотоннажном нефтехимическом производстве, в первую очередь, в установках

нефтехимического синтеза, производящих первичные углеводороды из природного газа и нефти для последующей переработки в широкий спектр товаров химической промышленности. В настоящее время наиболее производительным для крупнотоннажного производства является процесс высокотемпературного пиролиза, обеспечивающий получение широкого спектра продуктов. Для реализации процесса необходимы реакционные установки, работающие длительное время в диапазоне температур 800÷1100 °С [154]. Такие температуры обеспечивают высокие значения выхода и скорости протекания эндотермических реакций пиролиза нефтепродуктов, в результате которых образуются: этилен, ацетилен, бензол, водород, бутадиен, изопрен и другие продукты. Предприятия-производители заинтересованы в повышении температуры процесса, поскольку в соответствии с принципом Ле Шателье [155, 156] равновесие эндотермических реакций сдвигается в сторону их продуктов при увеличении температуры, а в соответствии с уравнением Аррениуса (1.3) повышение температуры ускоряет процесс, поскольку она стоит в знаменателе отрицательного показателя экспоненциального множителя уравнения, описывающего кинетику реакции [157]

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1.3),$$

где k – скорость химической реакции, A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры и концентрации и равный числу «удачных» столкновений (приводящих к взаимодействию компонентов реакции) в единицу времени, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Следовательно, и термодинамические, и кинетические причины диктуют необходимость повышения температуры. В связи с этим, лимитирующим звеном является ресурс конструкционных материалов реакционных змеевиков. Только небольшой круг материалов способен сохранять длительную работоспособность в указанном интервале температур, поскольку для большинства сталей и сплавов рабочая температура 1100 °С катастрофически снижает предел текучести. При этом основными факторами, сокращающими срок эксплуатации, являются высокотемпературное окисление и ползучесть, способность деформироваться при нагрузках, значительно меньших временного сопротивления материала. В связи с этим основными параметрами, определяющими эксплуатационные свойства материалов для установок высокотемпературного пиролиза, являются жаропрочность и жаростойкость, то есть способность в течение длительного времени сопротивляться деформации и окислению при высокой температуре [158]. Указанные эксплуатационные свойства материалов определяются как структурным состоянием, так и

способностью сохранять это состояние в течение длительного времени, то есть структурной стабильностью [159].

Еще одним аспектом, определяющим ресурс материалов, в первую очередь, наиболее теплонапряженных элементов установок высокотемпературного пиролиза – радиантных змеевиков, является способность противостоять науглероживанию вследствие отложения кокса, побочного продукта пиролиза углеводородов, на внутренних поверхностях реакционных объемов. Рост коксового слоя нарушает теплопередачу от внутренней стенки трубы змеевика реакционному объему, следствием этого является перегрев внешней стенки, нагреваемой радиантными горелками, и исчерпание ресурса материала до истечения штатного срока [160]. Для повышения сопротивляемости науглероживанию жаростойкие жаропрочные сплавы легируют кремнием с содержанием 1÷2 %. Кроме того, кремний повышает литейные свойства сплавов, поскольку используемые в установках нефтехимического синтеза трубы радиантных змеевиков получают с использованием центробежного литья.

1.4.2 Исследования структурно-фазовых изменений в жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавах в процессе эксплуатации и лабораторных испытаний

В настоящее время в качестве конструкционных материалов для змеевиков высокотемпературных установок используются стали и сплавы базового состава X25H20, X25H35 и X35H45 в литом состоянии, так как литая структура уже сама по себе эффективно сопротивляется деформациям при высокой температуре. Для увеличения длительной прочности и блокирования механизма зернограничного проскальзывания в сплавах формируется каркас выделений карбидов в междендритных пространствах. Высокое содержание хрома, а также дополнительное легирование ниобием при содержании углерода на уровне 0.45÷0.55 % обеспечивают формирование большого количества дисперсных выделений карбидного типа при кристаллизации расплава. Основными параметрами, характеризующими жаропрочность сплава является время до разрушения под нагрузкой, а также сопротивление ползучести при высокой температуре. В связи со значительной ролью дисперсных выделений, обеспечивающих высокую жаропрочность и структурную стабильность сплавов, работающих при температуре 900 °С и выше, в научной литературе последних десятилетий детально рассматриваются

процессы трансформации и эволюции фаз, формирующих дисперсные выделения в исходном состоянии сплавов, в результате эксплуатации и лабораторных изотермических выдержек, а также при испытаниях на длительную прочность. Ряд авторов отмечают фрагментацию сплошной сетки преципитатов при добавлении в состав сплава ниобия [161]. При этом увеличение содержания ниобия приводит к большей степени фрагментации сетки дисперсных выделений. Барбабелла и де Альмейда [162, 163] обоснованно считают, что для повышения жаропрочности необходимо формирование фрагментированного каркаса дисперсных выделений. Увеличение содержания ниобия до $1.5 \div 2$ % масс. способствует формированию именно такого каркаса частиц. По-видимому, наличие сплошного жесткого каркаса из карбидных выделений способствует быстрому распространению зародившихся микротрещин по достаточно малодеформируемым частицам, тогда как фрагментированный каркас обеспечивает сопротивление деформации за счет блокирования межзеренного проскальзывания, в то же время обеспечивая притупление зародившихся трещин в пластичной аустенитной матрице. Эти же авторы отмечают, что увеличение содержания ниобия до 2 % способствует формированию карбидов хрома стехиометрического состава $Cr_{23}C_6$ в исходном литом состоянии вместо карбида Cr_7C_3 , характерного для литого исходного состояния с меньшим содержанием ниобия. Также они отметили трансформацию при нагреве свыше 700 °С карбида хрома Cr_7C_3 , как правило, присутствующего в исходном литом состоянии жаропрочных сплавов, в карбид $Cr_{23}C_6$ с меньшим содержанием углерода с формированием в аустенитной матрице вторичных дисперсных карбидов $Cr_{23}C_6$ с $OC [110]_{carbide} \parallel [110]_{\gamma}$.

В жаропрочных сплавах НК и НР-типов с добавлением ниобия отмечено любопытное свойство карбида ниобия – способность образовывать интерметаллидную фазу, сложный силицид никеля и ниобия при старении в интервале температур от 700 °С до 1000 °С. Кажется достаточно удивительным, что такой сильный карбидообразующий элемент как ниобий легко отдает углерод и трансформируется в интерметаллидную фазу стехиометрического состава $Ni_{16}Nb_6Si_7$, известную в настоящее время как G-фаза. Впервые об этой фазе сообщили и определили параметр ее кристаллической решетки Шпигель, Бардос и Бек [164]. Литературный поиск показал, что G-фаза хорошо известна и подробно описана в работах по радиационному материаловедению. Впервые о трансформации карбида ниобия в G-фазу стехиометрического состава $Ni_{16}Nb_6Si_7$ после старения при температуре $750 \div 850$ °С оболочек твэлов из стали, содержащей 20 % хрома, 25 % никеля и ниобий, сообщили исследователи из лаборатории ядерных исследований в Беркли Экоб и Лобб [165]. Они же отметили, что G-фаза оказывается более

деформируемой по сравнению с исходным карбидом ниобия. Независимо от них при исследовании преципитатов в нержавеющей стали 20%Cr/25% Ni-Nb G-фазу обнаружили Пауэлл, Пилкинтон и Миллер [166]. О G-фазе с гранцентрированной кубической решеткой с параметром 11.25 Å сообщил Ли [167]. G-фаза была обнаружена после имитационного облучения аустенитных сталей 1.4970 и 1.4981 ионами никеля до повреждающей дозы 1800 сна и ее кристаллическая решетка подробно исследована с помощью ПЭМ с определением позиций атомов в работе Абасоло с коллегами [168]. В жаропрочных сплавах НК-типа бразильскими учеными Барбабеллой и де Альмейдой [162] G-фаза была обнаружена в металле радиантных труб после эксплуатации при температуре 900 °С в течение 60 тысяч часов.

Позднее Барбабелла с сотрудниками [169], а вслед за ним и де Альмейда Суарес [163] подробно исследовали эволюцию фаз в 4 модельных жаропрочных сплавах НР-типа с различным содержанием ниобия после старения в течение 1000 часов при температурах 700, 900 и 1100 °С. Для идентификации фаз они использовали РЭМ и ПЭМ совместно с РСМА, а также РФА. На основании полученных данных де Альмейда предложил вариант диаграммы температура-время-фаза (TTP-diagram) для превращения карбида ниобия в G-фазу в сплаве с содержанием ниобия 1.97 % масс. Диаграмма имеет характерный S-образный вид, крайняя левая точка имеет координаты 950 °С, 3 часа, нижняя ветвь достигает значения 700 °С, 100 часов, а верхняя ветвь практически горизонтальна, наиболее удаленная точка имеет координаты 1000 °С, 500 часов. Таким образом для исследованного сплава температурный интервал стабильности G-фазы лежит в интервале от 700 до 1000 °С, при температуре 1100 °С G-фазы обнаружено не было.

Позднее Чен, Томас и Наулес [170] сообщили об обнаружении G-фазы после 8 лет эксплуатации при 760 °С литого сплава, аналогичного по составу сплаву 45X26H33C2B2 (основное отличие – 0,1 мас. % углерода вместо 0,45%),. Эта фаза была обнаружена на границах зерен в соседстве с карбидами $Cr_{23}C_6$, NbC и идентифицирована как $Nb_6(Ni,Fe)_{16}(Si,Cr)_7$. Американские исследователи Ши и Липпольд [171] на основании проведенных исследований создали схему трансформации дисперсных фаз в жаропрочных сплавах типа НР-Nb и 20-32-Nb, учитывающую изменения морфологии, фазового состава и локализации частиц. Они также сообщают об обнаружении сигма-фазы в сплаве HP50Nb после длительной эксплуатации. Несмотря на заявление авторов «о несомненном формировании этой фазы» идентификация проведена лишь косвенным методом с помощью цветного травления гидроксидом натрия в соответствии с ASTM A923 и вызывает определенные сомнения. В обзоре о структурных составляющих

аустенитных сталей [172], указывается, что G-фаза может образовываться как в аустенитных, так и в ферритных сталях. Отмечено, что Ni и Ti в решетке этой фазы могут изоморфно замещаться Cr, Fe, Mo, Mn, V, Hf, Ta, Zr и Nb.

Несмотря на достаточно детальные исследования эволюции дисперсных фаз, выполненные в 90-х годах прошлого и нулевых годах нынешнего века, интерес к этому вопросу в настоящее время значительно усилился. Это связано, прежде всего, с необходимостью перехода к более легированным сплавам для повышения их рабочей температуры, а, следовательно, и к более высоким температурам воздействия. Этому вопросу посвящен целый ряд исследований [173, 174]. Кроме того, процессы, связанные с трансформацией дисперсных фаз очень чувствительны даже к незначительным изменениям состава сплава, начиная от микролегирования, кончая составом системы раскисления при выплавке металла. Так, например, Буханан, Крал и Бишоп [175] отмечают принципиальные различия морфологии преципитатов карбида ниобия в исходном литом состоянии сплава НР-типа в зависимости от изменения содержания титана от 0.05 до 0.08 % масс. Де Альмейда с соавторами в работе [176] также отмечают снижение скорости превращения карбида ниобия в G-фазу при температуре 900 °С в сплаве НР-типа в случае присутствия незначительных количеств титана в карбиде ниобия. Также на процессы трансформации дисперсных фаз жаропрочных сплавов весьма сильно влияют изменения состава в процессе длительного старения в температурно-силовых полях: при эксплуатации и при испытаниях на длительную прочность. Это, в первую очередь, науглероживание в процессе эксплуатации, а также процессы, связанные с взаимодействием с атмосферой: окисление, обезуглероживание поверхности, а также взаимодействие с атмосферным азотом. Так группа китайских исследователей во главе с Гуо [177] уделила пристальное внимание структурным изменениям на внутренней и внешней стенке труб из жаропрочного сплава Cr35Ni45Nb после пятилетней эксплуатации при максимальной температуре 1100 °С. Основные структурные изменения связаны с окислением как внешней, так и внутренней стенок трубы, сопровождающимся формированием приповерхностного обезуглероженного слоя, зоны обедненной хромом и участков внутреннего окисления кремния. Кроме того, наблюдали слабо науглероженные участки со стороны внутренней стенки.

Корейские исследователи [178], обобщив имеющуюся в научном обороте информацию о трансформации карбида ниобия в G-фазу, провели исследования дисперсных фаз в трубах из сплава НР50М установки риформинга, эксплуатирующихся в течение 20 лет в температурном интервале от 720 до 900 °С. Были исследованы исходное

состояние металла, а также фрагменты трубы после эксплуатации, находящиеся на различных участках 13-метровой трубы, эксплуатирующейся в температурном поле с градиентом от 720 до 900 °С. В исходном состоянии дисперсная система представлена карбидом хрома Cr_7C_3 , карбидом типа МС, состоящим, в основном, из ниобия с незначительным содержанием титана, и кубическими частицами нитрида титана. После эксплуатации были выявлены карбиды хрома Cr_{23}C_6 и G-фаза. Различия между «холодным» и «горячим» участками трубы заключалось лишь в степени коалесценции преципитатов. Проведенные авторами термодинамические расчеты фазового состава сплава с использованием программ ThermoCalc и MatCalc показали, что максимальная температура стабильности G-фазы не превышает 720 °С, что находится в явном противоречии с экспериментальными данными. На основании этого авторы сделали несколько необоснованный вывод о возможном смещении температурного интервала стабильности за счет сегрегации кремния на границах ячеек литой структуры, следовательно, на границах дисперсных фаз. В доказательство представлена достаточно «бедная» по количеству зарегистрированных импульсов карта распределения кремния на участке сплава в исходном состоянии, демонстрирующая достаточно размытые контуры ячеек в излучении рентгеновской линии кремния. При этом авторами сделан вывод о двукратном обогащении границ ячеек кремнием. Далее для устранения противоречия между очевидными экспериментальными данными и результатами термодинамической симуляции проведены расчеты кинетики эволюции преципитатов: карбида хрома Cr_{23}C_6 , карбида типа МС и G-фазы, в температурном интервале от 700 до 900 °С при содержании кремния 0,6, 1,2 и 1,8 % масс., к сожалению, без указания метода расчета. Полученные результаты показали, что при температуре 900 °С не происходит никаких заметных изменений дисперсной фазы вплоть до 10^6 часов, при температуре 850 °С незначительная трансформация карбида типа МС в G-фазу происходит только при содержании кремния 1,8 % масс., но не завершается даже после 10^6 часов, при температуре 800 °С картина примерно аналогична, а при температуре 700 °С трансформация МС→G-фаза завершается после $2 \cdot 10^6$ часов при содержании кремния 1,8 % масс. и остается незавершенной при содержании кремния 1,2 % масс. Как ни странно, явно ошибочные симуляции привели к интересным экспериментальным результатам, полученным авторами в стремлении снять выявленные противоречия. Во-первых, проведенная дополнительная термообработка металла после многолетней эксплуатации при температуре 900 °С в течение 350 часов выявила обратную трансформацию G-фаза → МС. Авторы приводят количественные характеристики, полученные, по-видимому, с помощью РФА. Во-вторых, более детальное

исследование преципитатов с помощью ПЭМ на кросс-секциях, приготовленных с использованием фокусированного ионного пучка (что является несомненным достоинством рассматриваемой работы), позволило обнаружить частицы карбидов типа MC наряду с частицами G -фазы в металле после длительной эксплуатации.

Группа французских исследователей [179] также провела термодинамические расчеты сплава системы HP , используя метод Calphad и базы данных термодинамических параметров TCFe7, TCNi5, TTNI7. Полученные результаты принципиально не отличаются от результатов, полученных в [178]. Максимальная температура существования G -фазы по расчету составляет $800\text{ }^{\circ}C$. Авторы отмечают, что G -фаза экспериментально обнаружена рядом авторов после длительной эксплуатации сплава при высокой температуре, однако, не обсуждают выявленное противоречие. По-видимому, явно не корректные оценки температурного интервала существования G -фазы, получаемые при термодинамических симуляциях, обусловлены ошибочными значениями термодинамических параметров этой фазы, приводимых в базах данных.

Значительный интерес к формированию и температурному интервалу существования G -фазы сопровождается дискуссией относительно ее влияния на жаропрочность. Практически все исследователи отмечают микроструктурные изменения, обусловленные трансформацией карбида ниобия в G -фазу. Во-первых, это высвобождение углерода и связывание его во вторичные карбиды хрома, расположенные как на границах ячеек литой структуры, так и внутри их, что, с одной стороны, приводит к повышению сопротивления деформированию, с другой, к упрочнению аустенитной матрицы. Такое изменение микроструктуры может воздействовать на свойства материала в диаметрально противоположных направлениях. При этом с точки зрения ресурса материала положительное, либо отрицательное влияние этого фактора должно определяться локализацией вторичных частиц в объеме и их размером. Ряд исследователей отмечают увеличение объема при трансформации карбида ниобия в G -фазу [180], делая вывод о том, что это будет приводить к возникновению напряжений на межфазной границе. При этом не принимается во внимание тот факт, что объем окружающей аустенитной матрицы уменьшается за счет диффузии кремния и никеля через межфазную границу. Следует отметить, что G -фаза имеет плотноупакованную ГЦК-решетку, практически когерентную окружающей аустенитной матрице. Воеводин [181], напротив, отмечает благоприятное влияние образования G -фазы из карбида ниобия на структуру сплава именно за счет снижения напряжений на межфазной границе. Карбидная фаза NbC создаёт напряжённое состояние в местах связи с аустенитной матрицей, рисунок 1.20-а, напротив, решетка

интерметаллидной фазы когерентна решётке аустенита, поскольку имеет также ГЦК-решетку с параметром ровно в 3 раза превышающим параметр решетки аустенита, рисунок 1.20-б.

Еще один аспект дискуссии о влиянии G-фазы на жаропрочность – формирование пор на межфазной границе по механизму отрыва и зарождение микротрещин. Большинство исследователей [173] повторяют вывод де Альмейды [176, 182, 183] о том, что межфазная граница между G-фазой и аустенитной матрицей является предпочтительным местом для зарождения трещин за счет ползучести. Этот вывод основан на обнаруженном эффекте замедления скорости превращения карбида ниобия в G-фазу при микролегировании сплава титаном и одновременного повышения жаропрочных свойств у микролегированного сплава. При этом сами авторы отмечают, что повышение жаропрочности связано с изменением распределения вторичных карбидов хрома, обусловленным замедлением превращения $MC \rightarrow G$ -фаза.

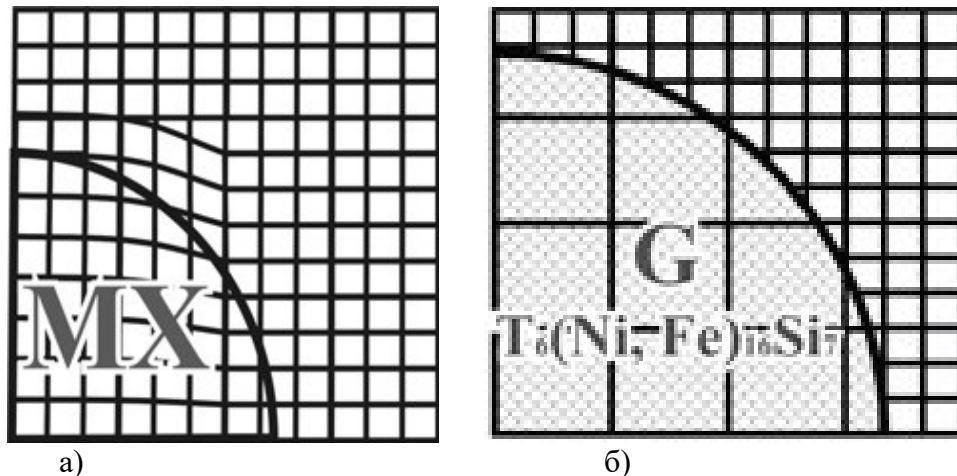


Рисунок 1.20 – Аустенитная матрица с выделением типа MX (M – металл, X: C, N) – а), аустенитная матрица с интерметаллидной фазой – б). [181].

Китайские исследователи [184] связывают отрицательное влияние превращения $MC \rightarrow G$ -фаза на жаропрочность с формированием на межфазных границах «ожерелья» из карбидов хрома, по которым впоследствии развиваются микротрещины. Они предлагают легировать сплавы вольфрамом для снижения скорости превращения. Позднее, при исследовании микроструктуры частиц карбида ниобия в исходном литом состоянии Бухананом с коллегами [175] показано, что подобные «ожерелья» частиц карбида хрома формируются уже в исходном состоянии на границах карбидов ниобия, так что замедление образования интерметаллида вряд ли будет способствовать блокированию роста микротрещин на межфазной границе.

Одновременно существует мнение ряда авторов, что формирование G-фазы приводит к повышению жаропрочности, а отмечаемая деградация свойств в процессе эксплуатации связана с другими независящими от превращения факторами. Такого мнения придерживаются авторы работы [185], не обнаружившие образования пор на межфазных границах G-фазы с аустенитной матрицей. Они отмечают, что микротрещины возникают исключительно в карбидах хрома. С ними соглашается целый ряд исследователей [174, 180, 186].

Подводя итоги дискуссии, следует отметить, что на превращение MC \rightarrow G-фаза влияет много различных до конца не установленных факторов, а самому превращению сопутствует целый ряд вторичных микроструктурных изменений. Суммарное воздействие превращения, зависящее как от системы легирования сплава и микропримесей, так и от микроструктурных особенностей частиц дисперсных фаз, в первую очередь, морфологии и локализации в литой структуре, может оказывать и положительное, и отрицательное влияние на эксплуатационные свойства сплава. Кроме того, сами условия эксплуатации также создают целый ряд разнонаправленных воздействий на микроструктуру, в связи с чем, выделить из комплексных изменений структурных параметров какой-нибудь один и оценить его влияние на эксплуатационные свойства достаточно сложно. Для корректных оценок изменений структурно-фазового состояния дисперсной системы жаропрочных сплавов необходимы количественные методы исследования. Также для понимания механизмов происходящих изменений необходимо более детальное исследование внутреннего строения частиц дисперсной системы.

1.4.3 Основные методы, используемые для анализа структурно-фазовых превращений в жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавах

Рассматривая методы, используемые для анализа жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов, следует отметить, что большинство групп исследователей использует ОМ, а также РЭМ в сочетании с энергодисперсионным РСМА. Анализ структурных изменений проводится на металлографических шлифах с визуализацией изображений в режиме контраста атомного номера [171]. Для детализации отдельных особенностей используется ПЭМ, но при этом, как правило, исследуются только частицы, размеры которых не превышают 100÷200 нм [162, 163, 185]. При использовании ПЭМ также проводится РСМА частиц на тонких фольгах [176]. Ряд исследователей для

количественного анализа изменений фазового состава дополнительно использует РФА, несмотря на ее недостаточную чувствительность при анализе содержаний фаз, не превышающих несколько процентов [173, 178]. Только лишь в последних работах [178] для идентификации фаз использованы методы дифракции обратноотраженных электронов и прецизионного приготовления тонких кросс-секций для ПЭМ. Основная масса публикаций сосредоточена на анализе качественных или, в лучшем случае, полуколичественных изменений структурно-фазового состояния дисперсной системы. Практически отсутствуют публикации, рассматривающие проблемы количественного описания протекающих процессов. Этой проблеме посвящена лишь работа [187], в которой авторы, используя методы количественной обработки изображений в режиме контраста атомного номера и элементных карт, получаемых с помощью РСМА, количественно оценивают объемные доли карбидов хрома и хромсодержащих интерметаллидов для оценки обеднения аустенитной матрицы хромом в сплавах НР-типа после эксплуатации с целью создания методов неразрушающего контроля науглероживания металла установок нефтехимического синтеза магнитными методами.

Таким образом, анализ научной литературы, посвященной исследованию структурно-фазовых изменений в жаропрочных жаростойких сплавах после эксплуатации и лабораторных испытаний, показывает актуальность разработки количественных методов анализа, основанных на анализе изображений в сочетании с методами идентификации фаз по характеристическим рентгеновским спектрам и с использованием ДОЭ. Также весьма актуально исследование внутреннего строения дисперсных частиц для понимания механизмов происходящих в них изменений.

1.4.4 Разработка и оптимизация состава серии жаропрочных жаростойких свариваемых сплавов в ЦНИИ КМ «Прометей», работы по повышению их эксплуатационных свойств

В ЦНИИ КМ «Прометей» на основе экспертных работ, проведенных на металле установок высокотемпературного пиролиза, выработавших свой ресурс, в результате анализа основных механизмов разрушения разработан ряд жаропрочных жаростойких свариваемых сплавов для различных элементов конструкций и крепежа радиантных змеевиковых систем: 45Х26Н33С2Б2 и 45Х26Н33В5С2Б [188-191], превосходящих по основным эксплуатационным параметрам зарубежные аналоги типа НР. Превосходства

удалось добиться за счет введения повышенного количества ниобия (до 2 %), а также микролегирования титаном, иттрием и цирконием, карбидообразующими элементами (вольфрамом, молибденом) и редкоземельными элементами, а также за счет совершенствования технологических приемов выплавки и литья [192]. Очевидно, что такой состав является оптимальным с точки зрения соотношения качество – стоимость для изготовления многотонных конструкций печей высокотемпературного пиролиза.

Длительная прочность является одним из важнейших показателей, характеризующих эксплуатационную надежность жаропрочного жаростойкого сплава, который может быть получен в лабораторных условиях. При проведении исследований металла участков трубной системы змеевиков, изготовленных из сплава 45X26H33C2B2, поврежденных в результате длительного воздействия эксплуатационных факторов были выявлены деформации труб (увеличение диаметра, осевой изгиб), локальные вздутия стенки, изменения микроструктуры, снижение комплекса механических свойств [193]. Было очевидно, что подобные дефекты могли образоваться вследствие локального повышения температуры на поврежденных участках трубы, поскольку на других участках змеевиков, даже более теплонагруженных, дефектов обнаружено не было. Вследствие невозможности получения сведений о температуре и длительности ее воздействия на металл стенки трубы в зонах выявленных дефектов были проведены исследования стабильности микроструктуры и жаропрочности в интервале температур 800÷1100 °С. Такой выбор интервала температур обусловлен условиями эксплуатации, при которых происходят изменения температуры в пределах стенки трубы толщиной 10 мм. На поверхности, нагреваемой радиантными горелками, значения температуры лежат в интервале 1050÷1100 °С, в центральной части стенки значение температуры находится на уровне 1000 °С, на внутренней стенке, охлаждаемой потоком паро-углеводородной смеси – 800÷900 °С, однако, отложения кокса на внутренней стенке трубы могут нарушать передачу тепла реакционной смеси и приводить к перегреву стенки. Для исследования микроструктурных изменений при различных температурах заготовки металла центробежно-литой трубы были изотермически выдержаны при температуре 800, 900, 1000, 1100 °С в течение 1000 часов, а затем проведены исследования микроструктуры с помощью ОМ, кратковременных механических свойств при комнатной температуре и при 900 °С, а также жаропрочности сплава – время до разрушения, скорость ползучести и относительное удлинение при разрушении. Было установлено, что изотермическая выдержка слабо влияет на кратковременные прочностные свойства. Так при температуре испытаний 900 °С сплав практически сохранил прочностные свойства исходного

состояния даже после изотермической выдержки при температуре 1100 °С. Относительное удлинение при температуре 900 °С даже выросло относительно исходного состояния после изотермической выдержки при температуре 1000 и 1100 °С. Напротив, изотермические выдержки снизили уровень кратковременных пластических свойств при испытаниях, проведенных при комнатной температуре. В то же время изотермические выдержки при температурах 800, 900 и 1000 °С позволили увеличить время до разрушения при испытаниях на длительную прочность, проведенную в достаточно жестких условиях при температуре 900 °С и нагрузке 40 МПа. При этом максимальное увеличение времени до разрушения (более чем в три раза по сравнению с исходным состоянием) получено после изотермической выдержки при температуре 900 °С. Изотермическая выдержка при температуре 1100 °С, наоборот, катастрофически повлияла на длительную прочность – время до разрушения уменьшилось на порядок, скорость ползучести выросла более, чем в шесть раз, а относительно удлинение при разрушении в 3.5 раза по сравнению с исходным состоянием металла, т.е. изотермическая выдержка при этой температуре привела к значительному снижению жаропрочности металла.

Проведенные исследования микроструктуры металла показали, что после изотермической выдержки при температуре 800, 900 и 1000 °С сетка дисперсных выделений, в целом, сохраняется, микроструктура отличается от исходного состояния большим количеством вторичных дисперсных выделений малого размера, располагающихся как вдоль границ ячеек литой микроструктуры, оконтуренных карбидами, сформированными при кристаллизации расплава, так и в их теле. После изотермической выдержки при температуре 1100 °С происходит коагуляция частиц, а также исчезает сплошность сетки дисперсных выделений, что очень отрицательно сказывается на сопротивлении деформации при повышенной температуре. Развитие микротрещин после испытаний на длительную прочность происходило по границам ячеек, при зарождении микротрещины на границе выделения и аустенитной матрицы образовывались поры. В результате проведенных исследований было установлено, что при температуре выше 1000 °С сплав 45X26H33C2B2 теряет жаропрочность и локальные перегревы могут приводить к серьезному формоизменению труб змеевиковых систем, вследствие чего было рекомендовано наиболее термически нагруженные участки изготавливать из более жаропрочного сплава 45X26H33B5C2B. Проведенные исследования показали эффективность предварительной стабилизации неравновесного структурного состояния литого металла изотермической выдержкой, а также вскрыли необходимость разработки более жаропрочного состава сплава, при которой особенное внимание должно

быть уделено изменениям микроструктурного состояния дисперсных фаз при стабилизации и эксплуатации.

Поскольку, как было отмечено ранее, повышение эффективности работы крупнотоннажных установок нефтехимического синтеза в значительной степени лимитруется жаропрочностью и ресурсом материалов радиантных змеевиков пиролизных печей, большой интерес вызывают проблемы структурной стабильности используемых материалов змеевиков, в первую очередь, центробежнолитых труб из железохромникелевых сплавов. Эволюция дисперсных фаз, определяющих работоспособность, активно исследуется рядом научных групп методами РЭМ, ПЭМ и РФА в состояниях после длительной эксплуатации в составе промышленных установок, а также после лабораторных испытаний на длительную прочность. Несмотря на большой объем проведенных исследований по ряду вопросов у исследователей нет единого мнения, в частности, о положительном или отрицательном влиянии на жаропрочность трансформации карбида ниобия в интерметаллидную G-фазу. Используемые методики исследования, как правило, не обеспечивают количественной информации о фазовом составе дисперсной системы жаропрочных сплавов. Также практически отсутствует информация о внутреннем строении частиц дисперсной фазы, позволяющая получить информацию о механизмах их трансформации. В связи с этим очевидна необходимость разработки количественных методик фазового анализа, а также исследования внутреннего строения частиц дисперсных фаз жаропрочных жаростойких сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Проведенный обзор методов исследования структурно-фазового состояния конструкционных сталей и сплавов показал возможность эффективного использования для этого методов РЭМ и ПЭМ в комплексе с аналитическими приставками для РСМА и ДООЭ, а также с использованием возможностей двулучевой электронно-ионной растровой микроскопии.

При анализе литературных источников выявлены актуальность и значительный интерес целого ряда групп исследователей к разработке методов определения размеров и ориентировки ПАЗ по ориентировкам кристаллитов превращенной структуры с использованием известных ОС. В настоящее время разработан целый ряд моделей, позволяющих провести процедуру восстановления структуры ПАЗ. Однако, все они требуют специального ПО и значительного времени для пост-процессинга информации,

накопленной при построении карт ориентировок методом ДОЭ. Для оперативного получения информации о структуре ПАЗ необходимы экспресс-методы, работающие с использованием стандартного ПО для оперативной обработки информации о локальной ориентировке кристаллитов при исследованиях методом ДОЭ.

Также выявлен значительный интерес к проблемам идентификации различных форм существования α -железа в низколегированных сталях. Поскольку эти формы в низкоуглеродистых конструкционных сталях кристаллографически неразличимы, целым рядом исследователей предпринимаются попытки использовать для идентификации различные вторичные параметры, получаемые с использованием ДОЭ: контрастность дифракционных полос, морфологические особенности кристаллитов, ряд параметров, характеризующих внутрикристаллитные разориентировки. Для отдельных классов сталей вопрос удастся удовлетворительно решить, однако, проблема идентификации бейнита и мартенсита в речных структурах высокопрочных конструкционных сталей часто приводит к созданию весьма громоздких, не всегда адекватно работающих моделей для дифференциации. В связи с этим имеется насущная необходимость разработки экспресс-методики дифференциации и количественного анализа феррита, бейнита и мартенсита в высокопрочных сталях на основе стандартного ПО для обработки данных о локальных ориентировках кристаллитов, получаемой методом ДОЭ. Наиболее перспективным представляется использование значений СРЗ, эффективно отображающую кривизну кристаллической решетки. Использование этого параметра также может быть эффективным при анализе структурно-фазовых изменений, происходящих в результате отпуска сталей. Анализ карт распределения СРЗ и спектров межвариантных разориентировок на участках большого размера, построенных с использованием ДОЭ, позволит выявить кинетику отпуска различных структурных составляющих. Универсальность использования СРЗ для оценки кривизны кристаллической решетки может быть подтверждена на примере выявления рекристаллизованных структурных составляющих после горячей пластической деформации высоколегированных сталей и сплавов аустенитного класса. Рекристаллизованные структурные составляющие этих материалов не испытывают фазового наклепа при охлаждении после деформации и могут быть выявлены на ранней стадии процесса.

Для повышения ресурса крупнотоннажных установок нефтехимического синтеза весьма актуально обеспечение структурной стабильности жаропрочных сплавов, работающих в экстремальных температурно-силовых полях змеевиковых систем пиролизных установок. Несмотря на значительный интерес научного сообщества к

проблемам структурной стабильности и эволюции дисперсных фаз жаропрочных сплавов для установок нефтехимического синтеза в процессе эксплуатации, на сегодняшний день практически отсутствуют количественные исследования фазового состава. Также в научном обороте крайне мало данных о внутреннем строении дисперсных частиц, определяющих сопротивление деформации жаропрочных сплавов при рабочих температурах. Эта информация крайне важна для понимания механизмов трансформации частиц дисперсной системы, а, следовательно, и для решения проблемы структурной стабильности жаропрочных сплавов в условиях эксплуатации, для повышения ресурса материалов.

Таким образом, для обеспечения работ по созданию новых и совершенствованию существующих высокопрочных конструкционных сталей и жаропрочных жаростойких сплавов для установок высокотемпературного нефтехимического синтеза необходима разработка комплекса количественных методов анализа для исследования структурно-фазовых превращений на основе РЭМ и ПЭМ в комплексе с приставками для локального элементного и фазового анализа, а также с двулучевой растровой электронно-ионной микроскопией.

В связи с вышеизложенным **целью диссертационной работы** является разработка, обоснование и апробация комплекса количественных электронно-микроскопических методик анализа структуры, фазового и элементного состава для обеспечения материаловедческих работ по созданию новых и совершенствованию существующих конструкционных материалов, а также использование созданных 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 поставленных целей необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать методику выявления границ, совмещенную 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. Разработать количественную методику идентификации и определения объемной доли различных форм существования α -железа (феррита, бейнита, мартенсита) в конструкционных сталях различных классов на основе данных дифракции обратнорассеянных электронов для аттестации микроструктуры сталей, получаемых при

закалке.

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

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

5. Разработать методику 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. Провести верификацию разработанных методик с использованием взаимодополняющих, взаимоуточняющих методов анализа.

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

Использование комплекса разработанных методов позволит материаловедам получать новую количественную информацию, на основе которой возможна разработка новых и совершенствование существующих конструкционных материалов и технологий их производства.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Используемые материалы

Отработка метода выявления границ, совмещенного с определением ориентировок ПАЗ по разориентировкам на границах кристаллитов превращенной структуры, идентификации и определения объемной доли различных форм существования α -железа, а также структурных изменений, происходящих при отпуске проведена с использованием высокопрочных сталей мартенситного и бейнитно-мартенситного класса: 09ХН4МДФ и 09ХН2МД. Использован металл листового проката промышленных плавок в исходном состоянии, после нагрева и выдержки в аустенитной области с последующей контролируемой закалкой, а также после контролируемого по температуре и времени отпуска.

Методические подходы к исследованию процессов рекристаллизации на ранних стадиях ее развития опробованы на высокопрочной аустенитной коррозионностойкой азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ. Использован металл листового проката толщиной 16 мм в состоянии поставки, а также после термообработки при температуре 1000 °С и 1100 °С. Для этих же целей использован металл промышленной поковки никелевого сплава ХН55МВЦ-ИД в состоянии поставки после деформирования на 30 % в условиях одноосного сжатия в диапазоне температур 800-1200 °С со скоростями от 10^{-3} до 10 с^{-1} .

Отработка методики количественного фазового анализа жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавов для установок нефтехимического синтеза и методики приготовления тонких, прозрачных для электронов, сечений частиц микронного и субмикронного диапазона размеров для их идентификации и исследований внутренней структуры проведена на металле жаропрочных железохромникелевых сплавов:

- металле центробежнолитой трубы, изготовленной из жаропрочного сплава марки 45Х26Н33С2Б2 по ТУ 1333-048-07516250-2010 [194];
- модельном сплаве композиции 20Х21Н43С2Б2, состав которого приведен в Таблице 2.1;
- серии модельных сплавов базовой композиции 50Х32Н43 с различным содержанием ниобия, состав приведен в Таблице 2.1;
- металле центробежнолитой трубы, изготовленной из металла опытной плавки 45Х32Н43СБ, состав представлен в Таблице 2.1;

Таблица 2.1 – Состав модельных жаропрочных сплавов и металла центробежно-литой трубы опытной плавки

Обозначение плавки	Способ отбора проб для анализа	C	Si	Cr	Mn	Ni	Nb	Mo	W	Fe
		Массовая доля элемента, %								
Модельный 20X21H43C2B2	От слитка 5 кг	0,2	1,85	21,3	1,53	43,8	1,62	-	-	ост.
Модельный № 18 50X32H43	От слитка 5 кг	0,46	1,29	31,8	1,44	43,3	0	-	-	ост.
Модельный № 10 50X32H43	От слитка 5 кг	0,46	1,54	32,2	1,62	44,2	0,33	-	-	ост.
Модельный № 11 50X32H43	От слитка 5 кг	0,43	1,29	32,4	1,38	44,0	0,46	-	-	ост.
Модельный № 5 50X32H43	От слитка 5 кг	0,50	1,55	34,6	1,55	44,5	0,65	-	-	ост.
Модельный № 14 50X32H43	От слитка 5 кг	0,44	1,44	33,4	1,48	44,8	0,87	-	-	ост.
Модельный № 15 50X32H43	От слитка 5 кг	0,45	2,00	33,2	1,56	44,3	1,34	-	-	ост.
Модельный № 2 50X32H43	От слитка 5 кг	0,46	2,47	24,8	1,60	44,5	2,85	-	-	ост.
45X32H43СБ. Опытная плавка № 655	вырезка из трубной заготовки	0,49	1,70	34,3	1,60	42,8	0,85	0,48	0,69	ост.

Подготовку шлифов для исследования микроструктуры образцов проводили в соответствии с РД 5.9555-74 «Металлы и сплавы. Изготовление и травление металлографических микрошлифов» [195] с использованием комплексной лаборатории пробоподготовки фирмы «Struers». Для образцов, исследуемых методом ДОЭ, дополнительно проводилась финишная полировка для удаления наклепанного поверхностного слоя с использованием абразивов типа OPU и OPS.

2.2 Методы исследования и разработанные методики

Предварительную визуализацию микроструктуры проводили с использованием светового инвертированного металлографического микроскопа AxioObserver (Zeiss), оснащенного анализатором изображений «Тиксомет».

Для проведения исследований микроструктуры и локального элементного анализа с использованием растрового электронного микроскопа Vega II LMU (Tescan), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA X-Max-50 разработана, аттестована ФГУП ВНИИМС и внесена в федеральный реестр методик выполнения измерений методика

- МВИ № 06-206-09 (ФР.1.27.2009.06308) «Методика рентгеноспектрального микроанализа элементного состава структурных составляющих материалов» [196].

С использованием этого же микроскопа, оснащенного программой обработки изображений «VegaTC», и программно-аппаратного комплекса «INCA Feature» разработана и аттестована метрологической службой НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» методика

- МВИ № 02-4/41-2017/3.2.1 «Количественный анализ морфологии и объемной плотности неметаллических включений в сталях и сплавах» [197].

С использованием растрового двулучевого электронно-ионного микроскопа Quanta 200 3D FEG, оснащенного анализатором картин дифракции «Hikaru» и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «Apollo-10» проводили исследования микроструктуры, построение карт локальных ориентировок и распределения элементов. Накопление массива локальных ориентировок выполняли с использованием программы TSL OIM Data Collection 5. Обработку результатов ДОЭ проводили с использованием программного обеспечения «OIM Analysis-5» и «OIM Analysis-7» в соответствии с аттестованными, внесенными в федеральный реестр методиками:

- МВИ № 304-15-09 (ФР.1.27.2009.06565) «Методика идентификации локального фазового состава с помощью анализатора картин дифракции обратно отраженных электронов с локальностью до 20 нм» [198];
- МВИ № 304-19-10 (ФР.1.31.2010.07292) «Методика определения доли, размера (в диапазоне 5-5000 нм) и углов разориентировки нанофрагментов, в материалах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, с помощью анализатора картин дифракции обратно отраженных электронов и метода одиночных рефлексов» [199];

Для этого микроскопа разработана, аттестована ФГУП ВНИИМС и внесена в федеральный реестр методик выполнения измерений методика

- МВИ № 01.00225/206-09-2011 (ФР.1.27.2011.10215) «Методика измерения объемной доли дисперсных выделений в жаропрочных сталях и сплавах методами растровой электронной микроскопии» [200].

Также разработаны и аттестованы метрологической службой НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» методики:

- МВИ № 08-4/41-2017/3.2.1 «Методика определения размеров бывшего аустенитного зерна в низколегированных сталях мартенситно-бейнитного класса» [201];
- МВИ № 13-4/41-2018/3.2.1 «Методика определения объемной доли различных структурных форм альфа-железа (феррита, бейнита, мартенсита) и анализа эволюции структуры в процессе отпуска в высокопрочных низколегированных конструкционных сталях» [202];
- МВИ № 07-4/41-2017/3.2.1 «Методика изготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии методом прецизионного препарирования сфокусированным ионным пучком» [203].

Анализ микроструктуры высокого разрешения, локальный элементный и фазовый анализ тонких фольг, приготовленных по стандартным методикам утонения металлических образцов, а также методом прецизионного препарирования сфокусированным ионным пучком, проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai G² 30 S-TWIN, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «Apollo-10» и спектрометром характеристических потерь энергии электронов «Gatan» в соответствии с аттестованными, внесенными в федеральный реестр методиками:

- МВИ № 01.00225/206-19-2011 (ФР.1.31.2011.10225) «Методика определения фазового и элементного состава структурных составляющих с локальностью от 5 до 30 нм в высокопрочных наноструктурированных конструкционных сталях методом просвечивающей электронной микроскопии» [204];
- МВИ № 04-206-09 (ФР.1.27.2009.06306) «Методика проведения микроанализа элементного состава структурных составляющих азотистых аустенитных сталей методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов» [205].

В основу определения типа и параметра кристаллической решетки положена методология [206].

Для определения общего фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр ULTIMA IV Rigaku. Фазовый состав определяли в соответствии с аттестованной, внесенной в федеральный реестр методикой МВИ № 01.00225/206-03-2011 (ФР.1.31.2011.10209) «Методика анализа фазового состава конструкционных наноматериалов методом рентгеновской дифрактометрии» [207]. На этом же дифрактометре с использованием высокотемпературной камеры проводили определение температурного диапазона трансформации карбида ниобия в интерметаллидную G-фазу.

Закалку сталей с контролируемой скоростью охлаждения в диапазоне от 0.5 до 50 К/с, отпуск сталей в диапазоне температур от 600 до 660 °С с выдержкой от 1 до 6 часов, а также деформирование образцов никелевого сплава на 30 % в условиях одноосного сжатия в диапазоне температур 800÷1200 °С со скоростями от 10^{-3} до 10 с^{-1} проводили с использованием деформационно-закалочного дилатометра Dil 805 A/D фирмы ВАНР.

Содержание углерода в стружке, отобранной послойно с контролем толщины слоя от фрагмента трубы из жаропрочного сплава ET45Micro, отработавшей в составе пиролизной установки в течение 6 лет, проведено методом сжигания в токе кислорода с использованием анализатора CS-230 фирмы Лесо.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Использование аттестованных методик для получения информации об исследуемых объектах позволяет получать достоверный результат с установленным уровнем погрешности.

2. Достоверно оцененные значения доверительного интервала получаемого результата позволяют сопоставлять результаты определений, полученных на одном и том же объекте исследования различными независимыми методами.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВЫЯВЛЕНИЯ ГРАНИЦ, СОВМЕЩЕННОГО С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ОРИЕНТИРОВОК ПЕРВИЧНЫХ АУСТЕНИТНЫХ ЗЕРЕН, НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА РАЗОРИЕНТИРОВОК НА ГРАНИЦАХ КРИСТАЛЛИТОВ ПРЕВРАЩЕННОЙ СТРУКТУРЫ В СТАЛЯХ БЕЙНИТНОГО И МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА

Размер и кристаллографическая ориентировка ПАЗ перед началом γ - α превращения является одним из ключевых параметров, определяющих свойства конструкционных низкоуглеродистых сталей. Современные тенденции совершенствования технологий горячей пластической деформации сталей направлены на получение мелкозернистой структуры горячего аустенита с преобладанием большеугловых границ между соседними зёрнами. Измельчения ПАЗ добиваются за счет реализации процессов фрагментации в аустените при деформации ниже температуры рекристаллизации [81], либо за счет стимуляции процессов статической рекристаллизации в паузах между последовательными обжатиями при «дробных» схемах горячей прокатки, проводимой при температурах, превышающих температуру рекристаллизации [76]. При дробных схемах прокатки необходимо также учитывать возможность протекания процессов динамической и метадинамической рекристаллизации, оказывающих существенное влияние на размеры ПАЗ, и при определенных условиях приводящих к структурной неоднородности [208, 209]. Немаловажным является вопрос о наличии деформационной субструктуры аустенита, так как она стимулирует аустенитно-ферритное превращение [73], а также приводит к повышению доли малоугловых границ между кристаллитами α -железа за счет наследования бейнитом деформационной структуры аустенита [74].

В разделе 1.2 литературного обзора рассмотрены основные методы оценки размеров ПАЗ, их достоинства и недостатки, а также методы реконструкции микроструктуры ПАЗ по данным определения локальной ориентировки кристаллитов с использованием ДОЭ. Несмотря на значительный интерес к этому вопросу и значительные усилия в его разработке рассмотренные методы требуют специального ПО и значительного времени для пост-процессинга данных о локальных ориентировках превращенной структуры для восстановления по ним структуры ПАЗ. Тем не менее существует насущная необходимость в разработке экспресс-метода выявления границ ПАЗ с использованием стандартного ПО для обработки накапливаемой дифракционной информации.

3.1 Основания для создания метода определения границ первичных аустенитных зерен низколегированных сталей

При более детальном рассмотрении вариантов разориентировок кристаллитов α -железа, полученных из одного ПАЗ, представленных выше в Таблице 1.1 по данным [109], можно отметить, что варианты разориентировок отчетливо разделяются на две группы — большеугловые в диапазоне от 47.1 до 60 ° и малоугловые в диапазоне от 10.5 до 21.1 °. В работе [210] предложено называть такие границы кристаллографически обусловленными границами (КОГ). Соответственно, разориентировки на границах между кристаллитами α -железа, сформировавшимися при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении из одного ПАЗ, будут лежать только в указанных выше диапазонах КОГ. На рисунке 3.1 представлена гистограмма распределения разориентировок между табулированным вариантом V1 и остальными 23 вариантами V2-V24 в предположении их равновероятного возникновения для кристаллитов превращенной структуры, образовавшихся из одного ПАЗ.

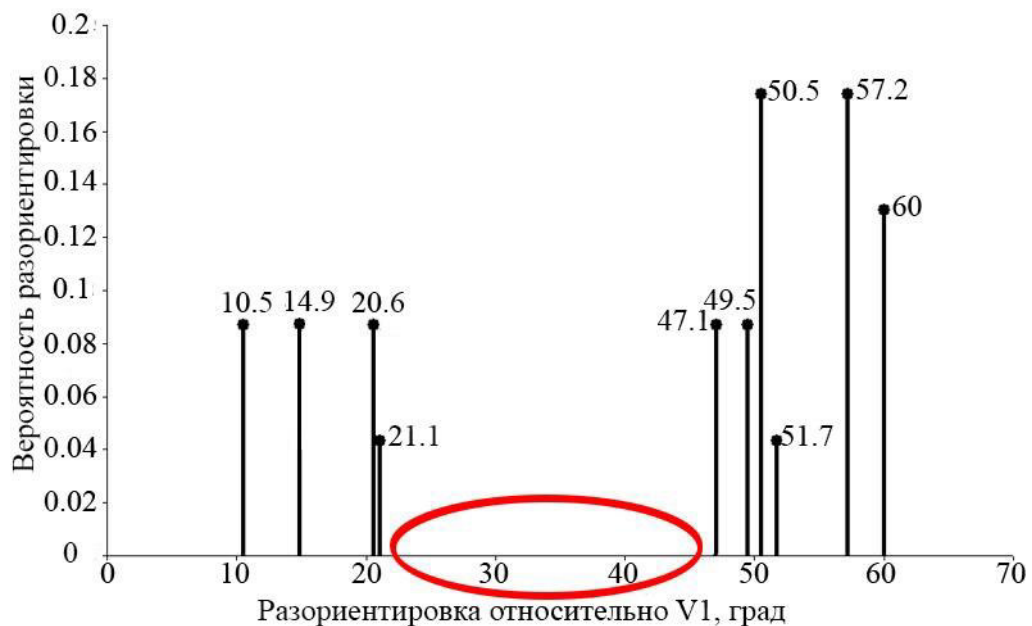
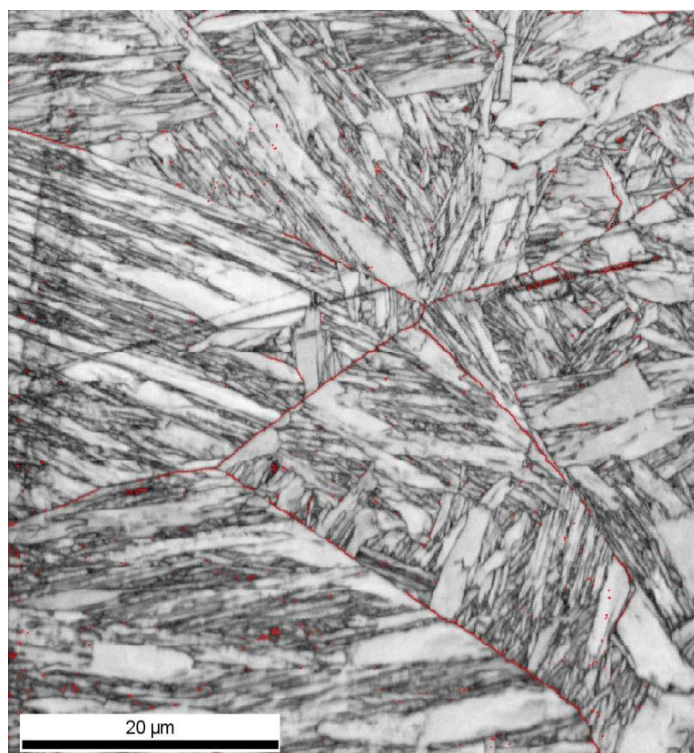


Рисунок 3.1 – Гистограмма разориентировок кристаллитов превращенной структуры, образующихся из одного ПАЗ.

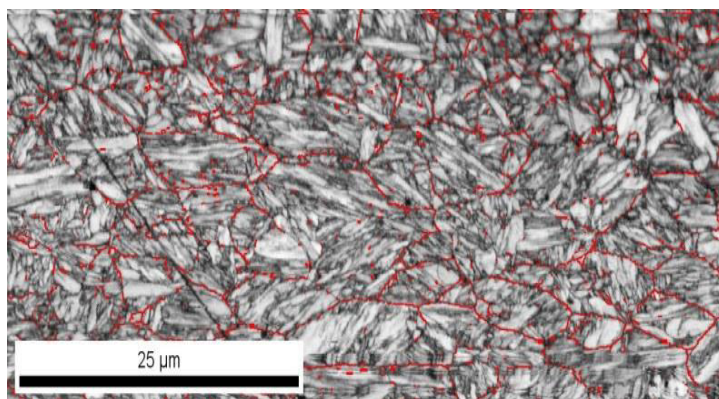
Анализ представленной гистограммы показывает, что внутри контура ПАЗ должны отсутствовать границы между кристаллитами превращенной структуры, лежащие в диапазоне от 21.1 ° до 47.1 ° (этот диапазон на рисунке 3.1 выделен овалом). Напротив, на границах ПАЗ весьма высока вероятность обнаружить границы, попадающие в диапазоны

КОГ, то есть $21.1 \div 47.1^\circ$. Таким образом, в зависимости от значения разориентировки между ПАЗ на их границах после $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения могут быть обнаружены как КОГ, так и границы со значениями разориентировок $21.1 \div 47.1^\circ$, в то же время в пределах одного ПАЗ после $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения будут наблюдаться только межзеренные границы, попадающие в диапазон КОГ. Эта особенность может быть использована для выявления границ ПАЗ. Следует отметить, что представленная на рисунке 3.1 гистогорамма разориентировок построена на основе использования ОС Курдюмова-Закса. Многочисленные работы по уточнению ОС при фазовом превращении в сталях показывают, что идеальное ОС, как правило, не реализуется и всегда наблюдаются небольшие угловые отклонения от параллельности ПУП и ПУН α - и γ - фазы. Однако эти отклонения не должны влиять на адекватность выявления границ ПАЗ, поскольку они не превышают нескольких градусов и лишь незначительно превышают точность определения разориентировок с использованием ДОЭ.

Для реализации предложенного методического подхода необходимо накопить достаточно большой массив данных о локальной ориентировке кристаллитов α -железа на участке бейнитной или мартенситной стали с использованием ДОЭ. Возможности стандартного ПО для обработки информации о локальных ориентировках, получаемых с использованием ДОЭ, позволяют построить карту отсканированного участка, уровень контраста каждого пиксела которой модулируется величиной контрастности Кикучи-линий. При этом по градациям серого цвета отчетливо различаются границы кристаллитов и другие дефекты, снижающие контрастность Кикучи-линий. Получаемые таким образом изображения оказываются подобны изображениям микроструктуры, которые выявляются ОМ на идеально приготовленных шлифах при оптимальном подборе реактива-травителя. Карты такого типа называются «картами качества дифракции» (IQ - image quality, в терминах ПО TSL) или «картами контраста полос» (BC – band contrast, в терминах ПО HKL). В дальнейшем для обозначения типов карт ДОЭ будет использоваться терминология ПО TSL. Для выявления границ ПАЗ в сталях с бейнитной и мартенситной структурой на карту «качества дифракции» необходимо наложить контуры границ, имеющих разориентировку вне пределов КОГ, т.е. от 21° до 47° . Возможности стандартного пакета ПО для обработки дифракционной информации легко позволяют выполнить эту операцию [96]. На изображениях, представленных на рисунке 3.2 а) и б), контуры границ ПАЗ намечены линиями красного цвета.



а)



б)

Рисунок 3.2 – Карты «качества дифракции», построенные по параметрам контрастности Кикучи-линий, с наложенными на них границами ПАЗ, а) структура реечного мартенсита низкоуглеродистой стали 09ХН4МДФ после нагрева до 1300 °С и закалки со скоростью 50 К/с, б) структура реечного мартенсита среднеуглеродистой стали Б1500 после горячей деформации при 950 °С и охлаждения на воздухе.

На рисунке 3.2 представлены непосредственно получаемые изображения после описанной выше операции. Следует отметить, что намеченные границы не являются полностью замкнутыми, на изображениях также присутствуют «шумовые» пиксели красного цвета, обусловленные локальными дефектами приготовленного шлифа, приведшим к низкому контрасту Кикучи-линий, и, следовательно, к ошибочной идентификации локальной ориентировки кристаллита. Кроме того, на рисунке 3.2 а) в мартенситной структуре с большим размером ПАЗ в пределах отчетливо оконтуренного

аустенитного зерна наблюдаются небольшие участки границ, не попадающих в диапазон КОГ. Это, по-видимому, связано с погрешностью определения разориентировки на границе двух мартенситных блоков, выводящих эту границу из диапазона КОГ. Тем не менее уже на представленных изображениях границы ПАЗ отчетливо проявляются и размеры ПАЗ могут быть оценены без дополнительной обработки изображения.

Разрывы выявленных контуров границ ПАЗ могут быть легко скорректированы по границам блоков мартенситной структуры, наблюдаемым на карте «качества дифракции». Шумовые пикселы могут быть удалены дополнительной фильтрацией изображения. Например, с помощью опции «расширение границ», имеющейся в стандартном пакете ПО для обработки дифракционной информации TSL. Эта опция предусматривает задание минимального размера кластера пикселов, рассматриваемых как фрагмент с близкой ориентировкой, ограниченный границей с углом разориентировки, превышающим заданный угол толерантности. Увеличение минимального размера кластера до 30-100 пикселов и активация опции «использовать только границы между идентифицированными зернами¹» существенно снижает количество шумовых пикселов, присутствующих на карте. Таким образом, при хорошем качестве дифракции, определяемом контрастностью Кикучи-линий, которая, в свою очередь, зависит от качества поверхности приготовленного шлифа, с помощью стандартного ПО можно построить замкнутые контуры границ ПАЗ в полуручном режиме для сталей бейнитного и мартенситного класса, в которых фазовое превращение протекает по сдвиговому механизму. Процедура выполнения последовательных операций следующая: сканирование участка шлифа и выявление контуров ПАЗ на карте «качества дифракции: рисунок 3.3-а, фильтрация «шумовых» пикселов (рисунок 3.3-б), замыкание контуров ПАЗ в ручном режиме по границам блоков превращенной структуры, рисунок 3.4.

Существенным достоинством предлагаемого подхода к выявлению контуров границ ПАЗ является отсутствие какого-либо пост-процессинга дифракционной информации, что обеспечивает экспрессность анализа и возможность визуализации границ в режиме *in situ* непосредственно в процессе накопления карты ориентировок с использованием стандартного ПО для обработки дифракционной информации.

¹(Зерном в терминах ориентационной микроскопии (построении изображений по данным локальных ориентировок, полученных с помощью ДОЭ) считается замкнутая область, отделенная от остального массива границей с разориентировкой, превышающей угол толерантности).

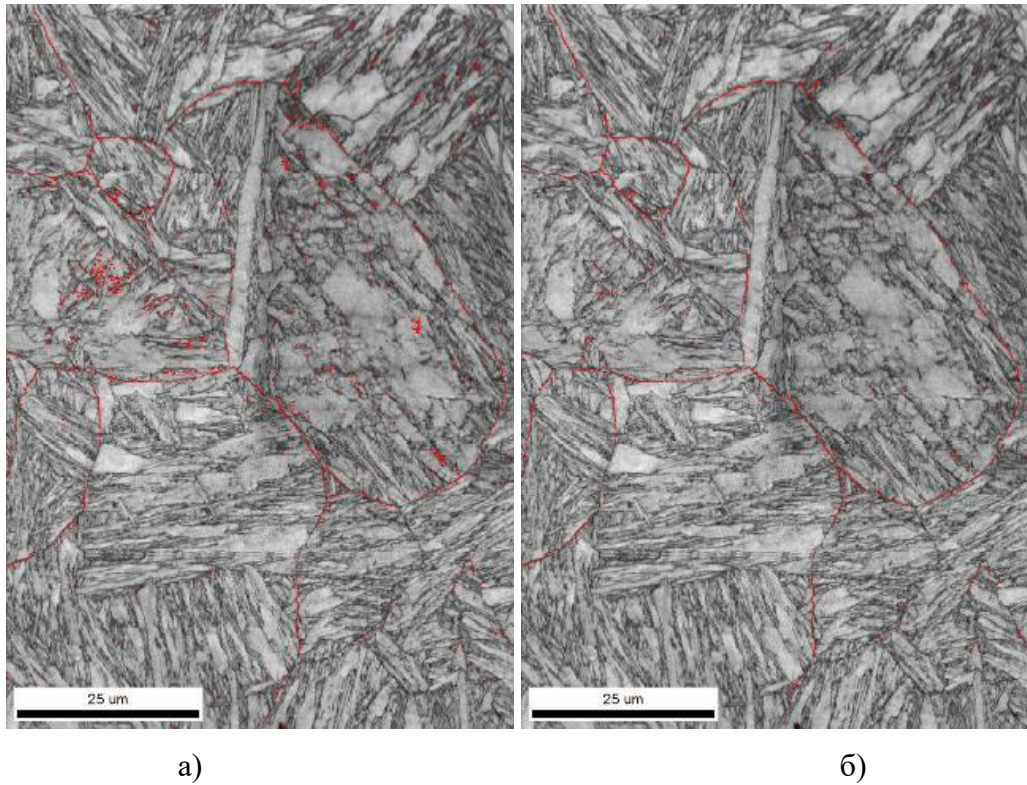


Рисунок 3.3 – Изображение в режиме «качества дифракции» с наложенными границами с разориентировкой $21 \div 47^\circ$, исходное – а), после фильтрации шумовых пикселей – б).

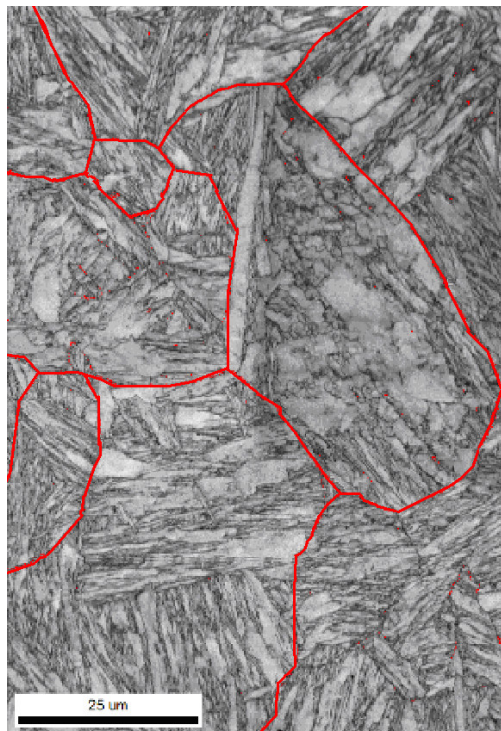


Рисунок 3.4 – Изображение в режиме «качества дифракции» с наложенными границами с разориентировкой $21 \div 47^\circ$, исходное – а), после замыкания контуры границ ПАЗ по границам блоков превращенной структуры.

3.2 Контроль правильности выявления границ первичного аустенитного зерна

Для проверки правильности определения границ ПАЗ может быть использована опция стандартного ПО, позволяющая "вырезать" участок построенной карты по намеченному контуру границ ПАЗ. Затем для этого фрагмента строится ПФ для осей семейства $\langle 001 \rangle_\alpha$. При правильном выявлении границы ПАЗ на полученной ПФ будут присутствовать только рефлексы, соответствующие идеальному ОС, образующие характерный узор [109] при наличии достаточного количества вариантов ориентировок кристаллитов превращенной структуры (рисунок 3.5-а). Положения рефлексов всех вариантов V1-V24 детально описаны в ряде работ [108, 109, 113] и представлены ранее на рисунках 1.11 – 1.12. Напротив, при ошибочном построении на ПФ будут присутствовать дополнительные рефлексы от кристаллитов соседнего ПАЗ (рисунок 3.5-б). Такая операция позволяет легко сузить контуры ПАЗ за счет необоснованно включенных в него блоков соседних зерен. В связи с этим представляется целесообразным при вырезании фрагмента карты по намеченному контуру границ ПАЗ в неоднозначных случаях увеличивать площадь проверяемого фрагмента, так как появление дополнительных рефлексов на ПФ позволит легко уточнить и затем скорректировать положение истинной границы.

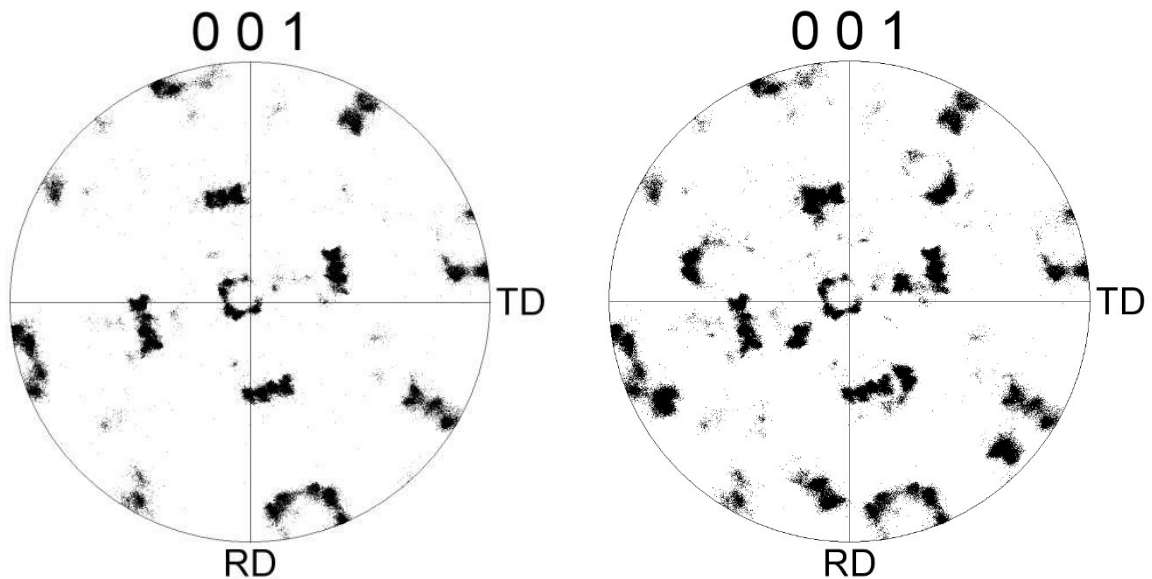


Рисунок 3.5 – ПФ для кристаллографических осей семейства $\langle 001 \rangle_\alpha$, построенная в пределах проверяемого ПАЗ; присутствуют рефлексы только одного ПАЗ – а), присутствуют рефлексы от соседних ПАЗ [96].

Алгоритм еще одного способа уточнения положения восстановленных границ ПАЗ представлен на рисунке 3.6.

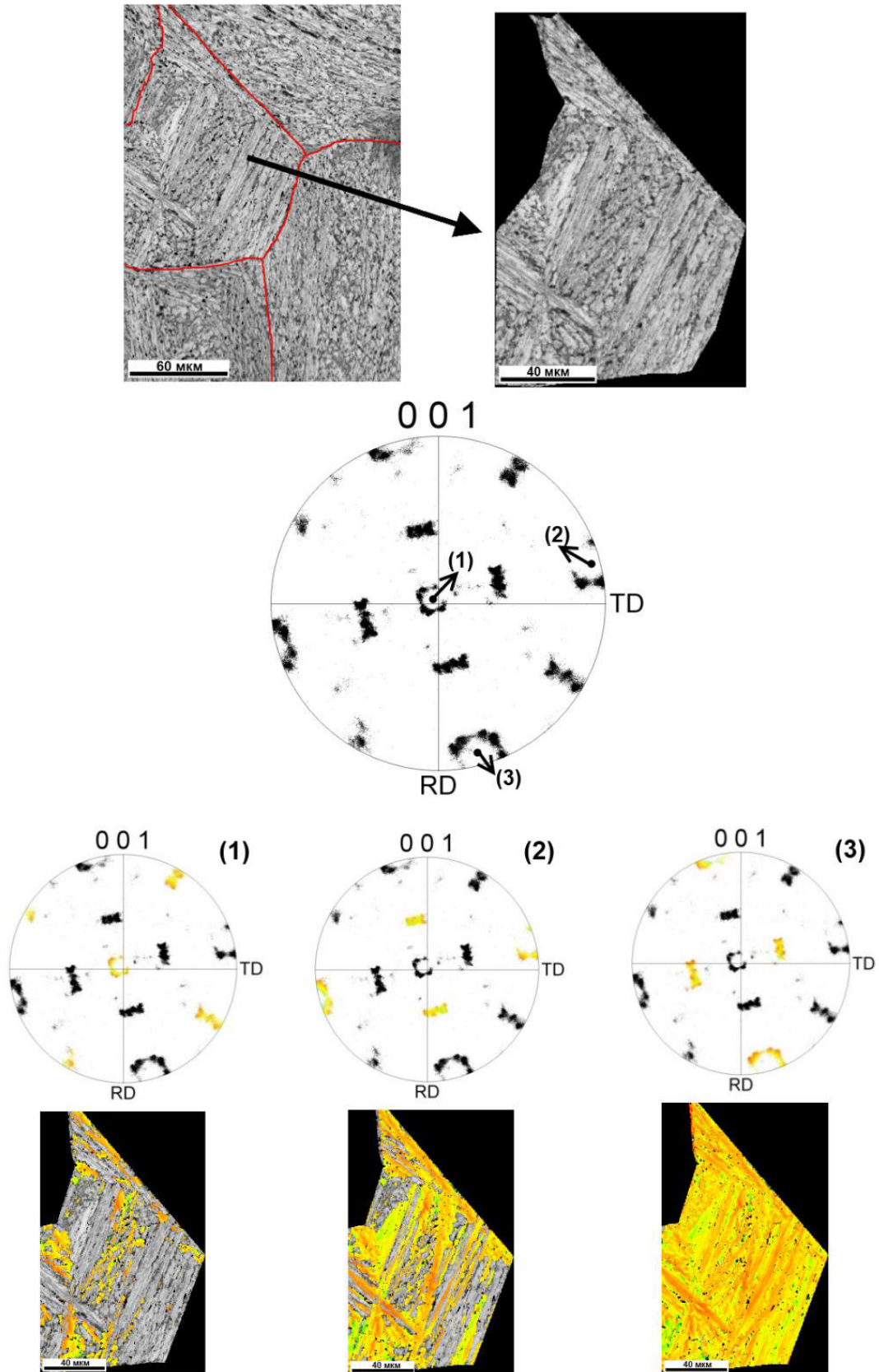


Рисунок 3.6 – Алгоритм проверки правильности выявления границ ПАЗ по критерию разориентировки $21 \div 47^\circ$. (1), (2), (3) – положения базисных осей аустенитного кристаллита на ПФ [96].




Для проверки правильности проводится «вырезание» из полученной карты с выделенными границами ПАЗ фрагмента, потенциально принадлежащего только одному ПАЗ. Затем по массиву данных ориентировок этого фрагмента строится ПФ для кристаллографических осей семейства $\langle 001 \rangle_{\alpha}$. Проверка правильности проводится с использованием еще одной опции стандартного ПО, заключающейся в «раскраске» (highlighting) участков карты, имеющих ориентировку, лежащую в пределах заданного угла толерантности от точки, отмеченной кликом «мышки» на ПФ. Алгоритм действий представлен на рисунке 3.6. Как отмечено в работе [109], рефлексy базисных осей ПАЗ располагаются в центре бейновских групп рефлексов, образующих на ПФ три правильных восьмиугольника, рисунки 3.5 и 3.6. Поэтому, установив угол толерантности равный 7° , соответствующий разориентировке между противоположащими рефлексами, образующими на ПФ восьмиугольники, и последовательно кликая курсором мышки в центры наблюдаемых восьмиугольников, на вырезанном фрагменте карты, содержащем исследуемое ПАЗ, будут выделены цветом участки, имеющие ориентировку в пределах $\pm 7^{\circ}$ от центра выбранного восьмиугольника. В аналогичные радужные цвета, изменяющиеся от фиолетового к красному по мере увеличения разориентировки от положения «клика», будут выделены цветом рефлексy на ПФ. В результате раскрашенные участки карты образуют область, соответствующую ПАЗ, для которой построена ПФ, рисунок 3.6. Такая операция позволяет достаточно точно определить и при необходимости исправить положение границ ПАЗ в зоне незамкнутых участков аустенитных границ, выявленных по критерию разориентировки $21 \div 47^{\circ}$.

3.3 Определение ориентировки первичных аустенитных зерен




Построение ПФ для фрагмента карты, ограниченного выявленными границами ПАЗ, позволяет также оценить кристаллографическую ориентировку ПАЗ с использованием стандартного ПО для обработки ориентационных карт. Для оценки ориентировки ПАЗ необходимо определить координаты осей семейства $\langle 001 \rangle_{\gamma}$. Как было отмечено в разделе 3.2, они располагаются на ПФ в центре бейновских групп рефлексов, образующих на ПФ три правильных восьмиугольника (рисунок 3.6). Миямото с соавторами [118] использовали такой способ определения ориентировки ПАЗ для уточнения ОС для реконструкции микроструктуры ПАЗ, однако в их публикации не уточнен метод определения координат на стереографической проекции. Стандартный пакет ПО OIM Analysis-5 фирмы TSL, используемый для построения ПФ, позволяет

определить координаты центра бейновского восьмиугольника в координатах макроосей образца (RD-TD-ND) кликом "мышки" при помещении ее курсора в визуально определенный центр восьмиугольника. Как было отмечено выше, эти точки соответствуют позициям базисных осей кристаллита ПАЗ. Опция «Record data» стандартного пакета ПО позволяет определить координаты любой точки на ПФ в координатах макроосей образца. Последовательные «клики» в центре бейновских групп рефлексов на ПФ позволяют получить координаты базисных осей ПАЗ, а также угол между определяемой кристаллографической осью и осью ND в виде, представленном в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Координаты центров бейновских групп рефлексов в системе координат образца, определенные по ПФ

Color	{hkl}	Sample Dir	Angle from Center
	(0 0 1)	[-1, -2, 27]	4.79
	(0 0 1)	[26, 7, 1]	88.01
	(0 0 1)	[-6, 22, 1]	87.36

Поскольку угловое расхождение группы бейновских осей превращенной структуры от соответствующей оси ПАЗ $[001]_r$ не превышает 7° , описанная процедура обеспечивает приемлемую точность определения координат кристаллографических осей аустенита. Из полученных координат осей аустенита в системе координат образца легко рассчитывается матрица ориентировки (матрица косинусов):

Color	{hkl}	Sample Dir	Angle from Center
	(0 0 1)	[-1, -2, 27]	4.79
	(0 0 1)	[26, 7, 1]	88.01
	(0 0 1)	[-6, 22, 1]	87.36

$$\begin{pmatrix} A_{11} & B_{12} & C_{13} \\ A_{21} & B_{22} & C_{23} \\ A_{31} & B_{32} & C_{33} \end{pmatrix} \rightarrow$$

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha_1 & \cos\beta_1 & \cos\gamma_1 \\ \cos\alpha_2 & \cos\beta_2 & \cos\gamma_2 \\ \cos\alpha_3 & \cos\beta_3 & \cos\gamma_3 \end{pmatrix} \cdot$$

g

(3.1)

$$\begin{aligned} \cos \alpha_i &= A_i^2 / (A_i^2 + B_i^2 + C_i^2)^{1/2} \\ \cos \beta_i &= B_i^2 / (A_i^2 + B_i^2 + C_i^2)^{1/2} \\ \cos \gamma_i &= C_i^2 / (A_i^2 + B_i^2 + C_i^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (3.2),$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ – углы между координатными осями системы образца и кристалла, A_i, B_i, C_i – координаты аустенитных осей в системе координат образца.

Ориентировка ПАЗ в эйлеровских координатах ($\varphi_1, \Phi, \varphi_2$) задается матрицей поворота (3.3):

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_2 \sin \Phi \\ -\cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & -\sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & \cos \varphi_2 \sin \Phi \\ \sin \varphi_1 \sin \Phi & -\cos \varphi_1 \sin \Phi & \cos \Phi \end{bmatrix} \quad (3.3).$$

По полученным значениям можно построить карту ориентировок ПАЗ, установив положение рефлекса кристаллита γ -железа с полученной ориентировкой в инверсном треугольнике, кодирующем карту ориентировок, с помощью программы TSL OIM Data Collection (вкладка Simulation), позволяющей отследить перемещения рефлекса в инверсном треугольнике при изменении координат в пространстве Эйлера. В соответствии с установленной позицией рефлекса по расцветке кодирующего инверсного треугольника выбирается цвет, соответствующий полученной ориентировке. Далее с использованием графического редактора может быть построена карта ориентировок ПАЗ, рисунок 3.7. Следует отметить, что описанный подход не учитывает изменений ориентировки в пределах ПАЗ, что является характерным лишь для полностью рекристаллизованной структуры.

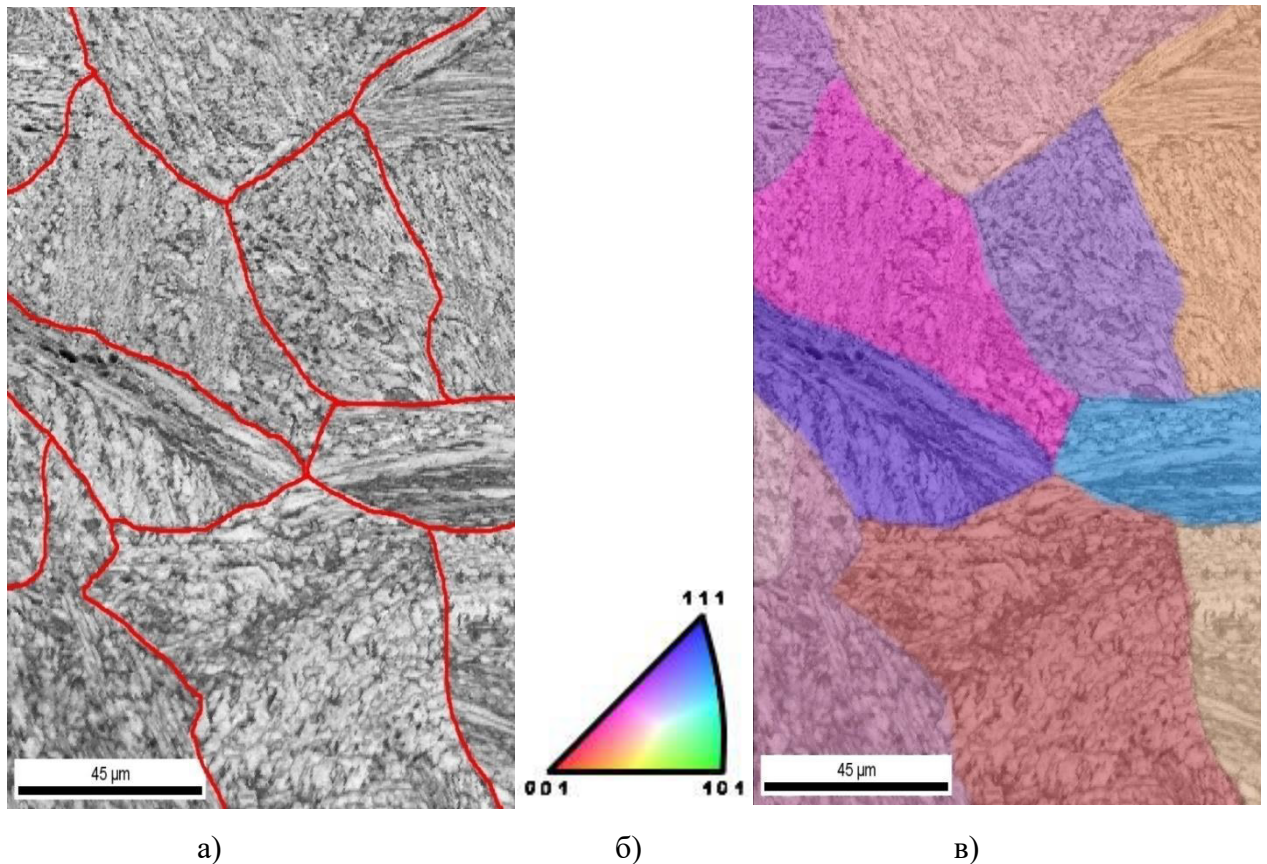


Рисунок 3.7 – Построение карты ориентировок ПАЗ после определения их границ и расчета ориентировки. Карта «качества дифракции» для α -железа с восстановленными границами ПАЗ – а); инверсный треугольник, кодирующий карту ориентировок – б); карта ориентировок ПАЗ – в).

Оценить уровень искаженности (наклепа, либо изгибной деформации) кристаллической решетки аустенита перед началом превращения можно одновременно с процедурой определения ориентировки ПАЗ, анализируя вид ПФ для фрагмента структуры в пределах одного ПАЗ. ПФ для рекристаллизованных ПАЗ содержат точечные, отчетливо разделяющиеся рефлексы для различных вариантов ориентировок превращенной структуры (72 точечных рефлекса, объединенные в 9 кластеров, в случае присутствия в зерне всех 24 возможных ориентировок α -железа, образующие на ПФ характерный узор, рисунок 3.8-а). На ПФ для деформированного ПАЗ, сохранившего искажения кристаллической решетки перед началом $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, невозможно четко определить позицию каждого отдельного рефлекса, как правило, формируется 9 кластеров с размытыми контурами, рисунок 3.8-б, по которым можно качественно оценить уровень деформационного наклепа ПАЗ перед началом $\gamma \rightarrow \alpha$ – превращения. Следует отметить, что точность определения ориентировки ПАЗ в случае присутствия наклепа несколько снижается из-за отсутствия характерного узора рефлексов и сложности определения бейновских групп рефлексов. Однако, кликая «мышкой» в центр кластера, можно выделить три группы кластеров, соответствующих каждой кристаллографической оси ПАЗ, действуя процедуре, представленной на рисунке 3.6, а затем, ориентируясь по взаимному расположению кластеров, определить бейновские кластеры, по геометрическому центру которых будут определены координаты осей ПАЗ.

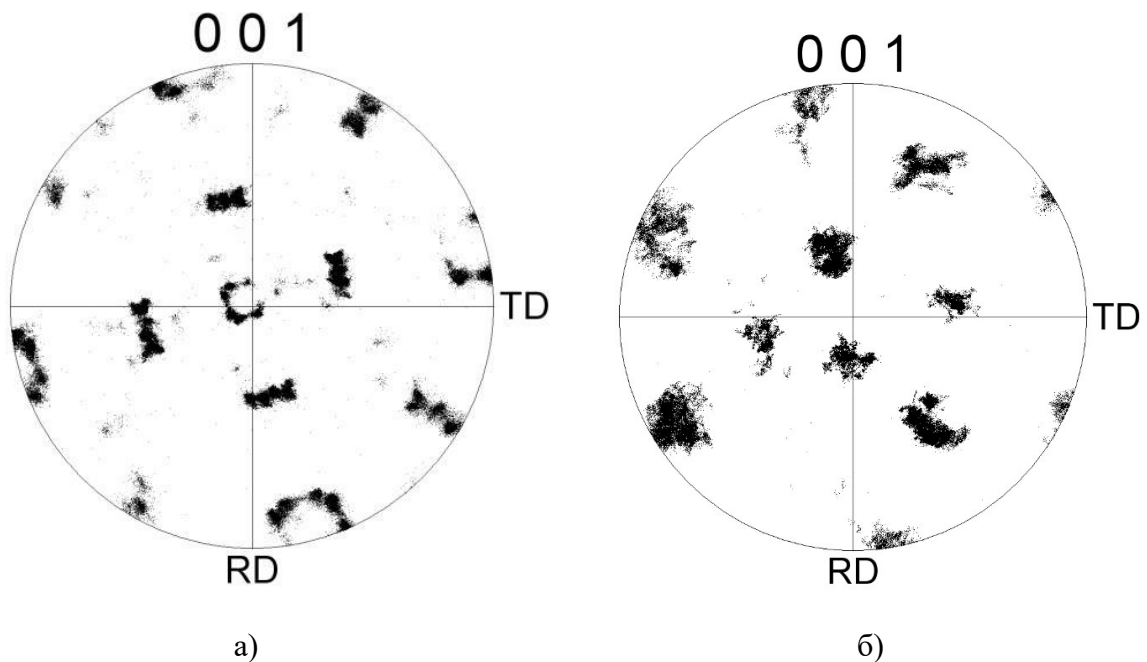


Рисунок 3.8 – ПФ, построенные для участка карты ориентировок в пределах одного ПАЗ. Рекристаллизованное зерно – а); деформированное зерно – б).

Таким образом, предложенный метод позволяет выявить границы и определить ориентировку ПАЗ, а также оценить уровень наклепа в сталях бейнитного и мартенситного класса без громоздкого пост-процессинга, используя только стандартное ПО для обработки накопленной при картировании исследуемого участка информации о локальных ориентировках. При этом определение большей части границ ПАЗ может быть выполнено параллельно с накоплением карты ориентировок, что при неудачных предустановках условий накопления позволяет корректировать выбор исследуемого участка и его размеры до завершения длительной процедуры картирования. Определения ориентировки и уровня наклепа ПАЗ в соответствии с предложенной процедурой требуют выполнения ряда кропотливых операций по завершении накопления карты ориентировок. Метод не лишен недостатков, основными из которых являются неполное замыкание восстановленных контуров границ ПАЗ и наличие шумовых пикселей внутри восстановленных границ. Оба негативных фактора распознаются, и могут быть проверены и скорректированы в «ручном» режиме. Ограничивающим фактором для определения ориентировки ПАЗ является наличие в пределах определяемого зерна недостаточного количества вариантов ориентировки превращенной структуры. Этот же фактор делает невозможным и реконструкцию микроструктуры ПАЗ с использованием всех выше перечисленных методов, использующих пост-процессинг, основанный на переборе вариантов ориентировок [115, 117, 118, 120, 122-124]. В то же время следует отметить, что ограниченное количество вариантов превращенной структуры в пределах ПАЗ не является препятствием для восстановления границ по критерию разориентировки $21 \div 47^\circ$ в соответствии с алгоритмом, представленным в разделе 3.1.

3.4 Верификация метода выявления границ и ориентировки первичного аустенитного зерна

3.4.1 Верификация по ориентировкам остаточного аустенита

Правильность определения границ ПАЗ может быть проверена несколькими способами. Для образцов, содержащих достаточное количество остаточного аустенита, выявляемого с использованием метода ДОЭ при сканировании исследуемого участка, изменение ориентировки его кристаллитов указывает на расположение границы ПАЗ. На рисунке 3.9 представлены карта ориентировок остаточного аустенита (γ -железа) и карта «качества дифракции» того же участка с восстановленными границами ПАЗ с помощью

предлагаемого метода, на которых отчетливо наблюдается корреляция изменения цвета, кодирующего ориентировку остаточного аустенита при переходе через выявленную границу ПАЗ.

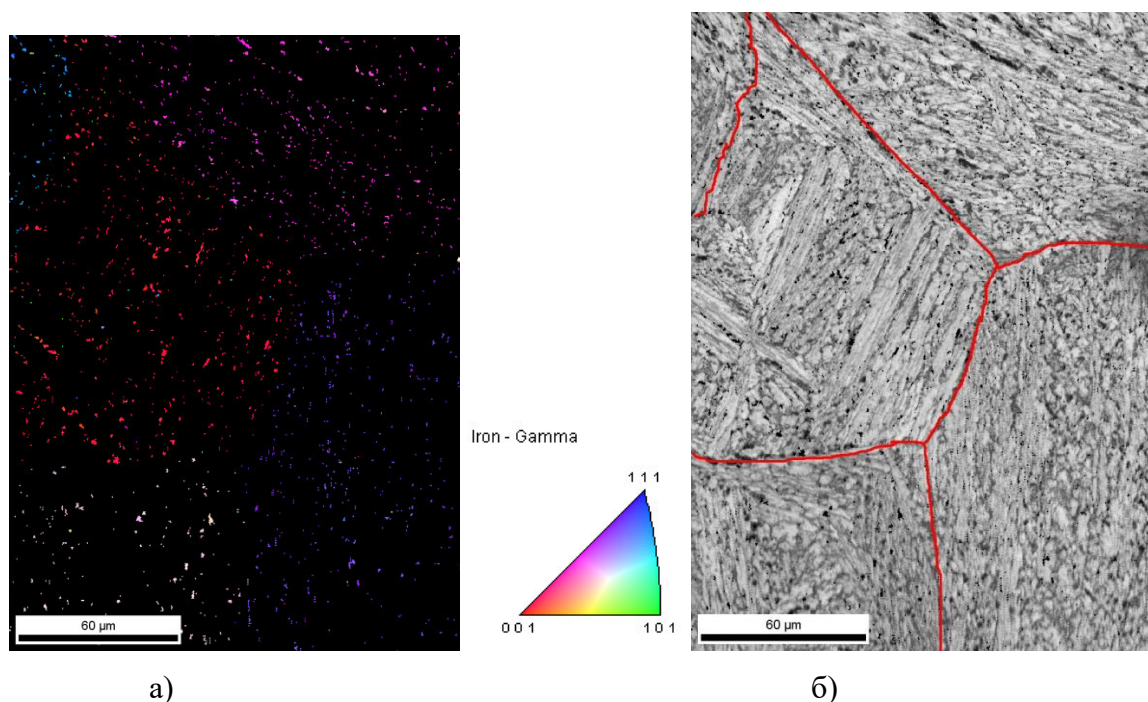


Рисунок 3.9 – Карта ориентировок γ -железа (остаточного аустенита) – а); карта «качества дифракции» того же участка с восстановленными границами ПАЗ –б).

Построение карты ориентировок γ -железа может быть использовано и для проверки адекватности определения ориентировки ПАЗ по методу, предложенному в разделе 3.3. Следует отметить, что наличие частиц остаточного аустенита достаточного размера для надежной идентификации ориентировки с использованием ДОЭ наблюдается в мартенситных и бейнитных сталях далеко не всегда, поэтому проверка достоверности восстановления границ ПАЗ по остаточному аустениту может быть проведена лишь в ограниченном количестве исследований.

3.4.2 Верификация определения границ первичных аустенитных зерен с использованием вакуумного травления

Для верификации предложенных методов определения границ ПАЗ использовали вакуумное травление поверхности исследуемого шлифа мартенситной стали типа 09ХН4МДФ. В связи с продолжающейся до сих пор дискуссией о соответствии между

микроструктурой ПАЗ и вытравленной в вакууме аустенитной структурой, формирующейся в результате $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения при нагреве образца выше точки A_{c1} , эксперимент проведен с нанесением реперов на поверхность шлифа и последовательным сканированием отмеченного реперами участка поверхности шлифа в исходном состоянии и после проведения вакуумного травления. Реперы на поверхность шлифа наносились путем вытравливания оконтуривающих канавок с помощью прецизионного травления ФИП.

Перед началом выполнения эксперимента были отработаны методы вакуумного травления, обеспечивающие отчетливое выявление границ и не приводящие к росту зерна в процессе травления. За основу взяты режимы, представленные в работах [76, 100]. На образце в виде цилиндра \varnothing 6 мм и длиной 10 мм изготавливали шлиф в плоскости параллельной оси образца. Вакуумное травление проводили с использованием закалочного дилатометра DIL 805 A/D. Исследуемый образец нагревали в вакуумной камере дилатометра до температуры 900 °С со скоростью 5 К/с. По достижении заданной температуры выдерживали в течение 300 с, после чего охлаждали со скоростью 15 К/с в потоке гелия. Аналогичную процедуру проводили с выдержкой 420 с. Сопоставление средних размеров выявленных травлением зерен показало, что при увеличении времени выдержки роста зерна не происходит. Средние размеры зерна, полученные с использованием ОМ методом измерения длин хорд в соответствии с ГОСТ 5639-82 [94], составили 12.2 и 11.3 мкм соответственно, что не превышает неопределенности измерений. Гистограммы распределения выявленных зерен по размерам в обоих случаях близки к нормальному распределению. Оптическое изображение поверхности шлифа после травления по второму режиму представлено на рисунке 3.10. Несмотря на то, что на поверхности проявился рельеф, сформированный при мартенситном превращении за счет деформации поверхностного слоя, на его фоне отчетливо выявляются вытравленные канавки границ аустенитных зерен.

В связи с запланированным исследованием локальных ориентировок на поверхности шлифа до и после проведения вакуумного травления с использованием метода ДОЭ, с поверхности шлифа перед проведением сканирования должен быть удален наклепанный слой, образующийся при пробоподготовке. Оптимальным методом удаления наклепанного поверхностного слоя является электрополировка поверхности. Однако при проведении вакуумного травления электрополированной поверхности выяснилось, что выявления границ аустенитных зерен не происходит даже при увеличении температуры травления до 920 °С и времени выдержки до 480 с. Дальнейшее форсирование режима

травления приводило к росту зерна. В связи с этим подготовка поверхности шлифов для дальнейших экспериментов проводилась альтернативным методом с использованием финишной полировки на ультрадисперсной пасте коллоидного кремнезема, также обеспечивающей удаление поверхностного наклепанного слоя. Следует отметить, что в этом случае также не удалось получить отчетливых канавок вытравленных границ по всей поверхности шлифа. Даже при форсированном режиме травления удавалось отчетливо выявить лишь половину контуров аустенитных зерен.

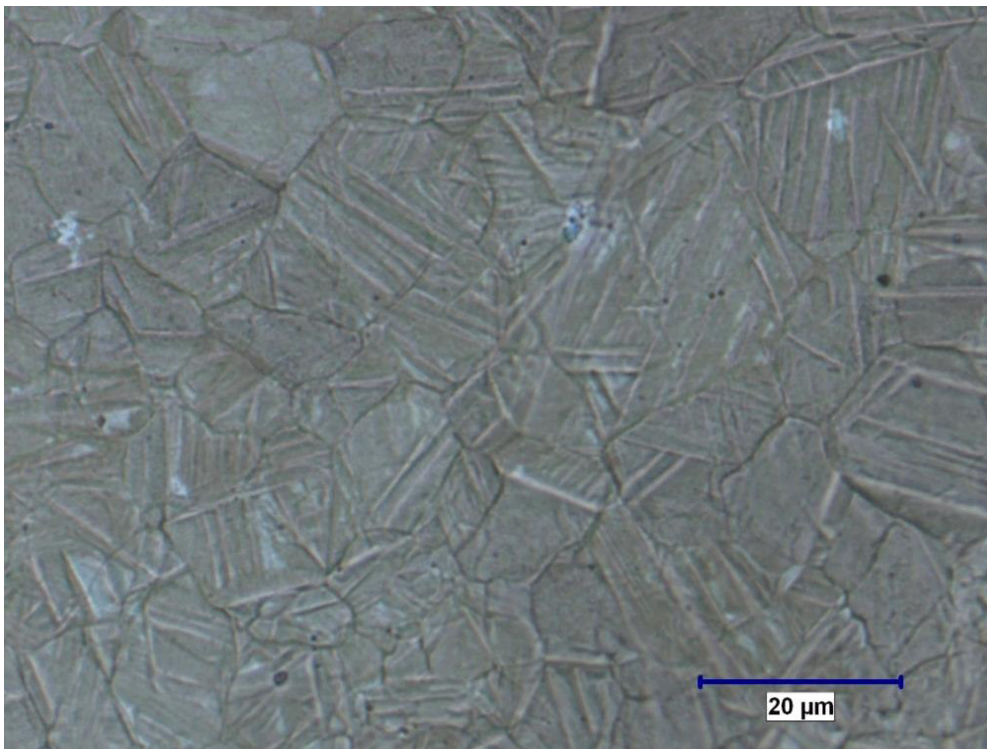


Рисунок 3.10 – Микроструктура стали 09ХН4МДФ после вакуумного травления при температуре 900 °С с выдержкой 420 с.

Выявленный экспериментальный факт значительного ослабления эффективности вакуумного травления границ аустенитного зерна на электрополированной поверхности шлифа без наклепанного слоя свидетельствует о значительном влиянии дефектов поверхностного слоя на селективность процесса. Поскольку принцип выявления аустенитных границ при вакуумном травлении заключается в большей скорости испарения металла с участков поверхности, имеющих дефекты кристаллического строения, в частности, с участков, прилегающих к границам зерен, то, вероятно, отсутствие поверхностного наклепанного слоя практически выравнивает скорость испарения металла по всем участкам поверхности. Тот факт, что дефекты кристаллической решетки поверхностного наклепанного слоя должны «отжигаться» при

температуре выдержки свидетельствует о важности для процесса травления начального этапа формирования канавок на границах. Фазовое $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение для этой стали начинается при температуре около 720 °С. При скорости нагрева 5 К/с время нахождения образца в области температур релаксации дефектов до начала фазового превращения составляет не более 30 с, что позволяет предположить, что к моменту фазового превращения в приповерхностном слое образца остается достаточное количество дефектов, образовавшихся при механической обработке (шлифовке и полировке). При этом под воздействием деформации фазового превращения поверхностные дефекты, в первую очередь, дислокации будут скапливаться у границ аустенитных зерен, препятствующих их перемещению. С повышением температуры до диапазона эффективного травления, занимающим еще 35÷40 с, сохранившиеся дефекты будут способствовать более интенсивному испарению металла приграничных областей и формированию канавок травления, как правило, имеющих V-образный профиль. Затем, по мере отжига дефектов испарение металла из канавок будет происходить быстрее, чем с плоской поверхности шлифа вследствие большей испаряющей поверхности боковых, наклоненных относительно поверхности шлифа, стенок сформированной канавки.

После выбора режима вакуумного травления и способа подготовки поверхности шлифа было проведено сканирование участка поверхности образца мартенситной стали типа 09ХН4МДФ в исходном состоянии поставки (листовой прокат после закалки с прокатного нагрева и отпуска) для получения ориентационной карты методом ДОЭ. По окончании сканирования на противоположных углах прямоугольного участка сканирования с помощью ФИП были вытравлены «Г-образные» канавки-реперы, позволяющие найти этот участок на поверхности шлифа и провести его повторное сканирование после вакуумного травления. На рисунке 3.11 представлено изображение участка с нанесенными по углам реперами. Размер реперов позволяет легко обнаружить участок сканирования при просмотре поверхности шлифа при небольшом увеличении с использованием РЭМ.

На рисунке 3.12 представлены изображения карты «качества дифракции», карты ориентировок и карты «качества дифракции» с выявленными по критерию $21 \div 47^\circ$ границами ПАЗ для участка, отмеченного реперами. Выявленные границы на фоне микроструктуры реечного мартенсита свидетельствуют об очень большом размере ПАЗ в состоянии поставки весьма. В пределах участка сканирования не наблюдается ни одного зерна, полностью попавшего в выбранный участок. Однако даже по такой усеченной выборке можно заключить, что средние размеры ПАЗ не менее 50÷60 мкм, что примерно в

5 раз превышает оценку размеров ПАЗ, выполненную по результатам вакуумного травления шлифов, приготовленных стандартным методом без снятия поверхностного наклепанного слоя. Сканирование участка большего размера занимает значительное время, так как увеличение линейного размера участка в 2 раза увеличивает время сканирования в 4 раза. Поскольку при постановке исследования не ставилась задача определения изменений размеров ПАЗ, а интерес представляла лишь верификация с помощью вакуумного травления адекватности метода определения границ ПАЗ, сканирование участка большей площади не проводили.

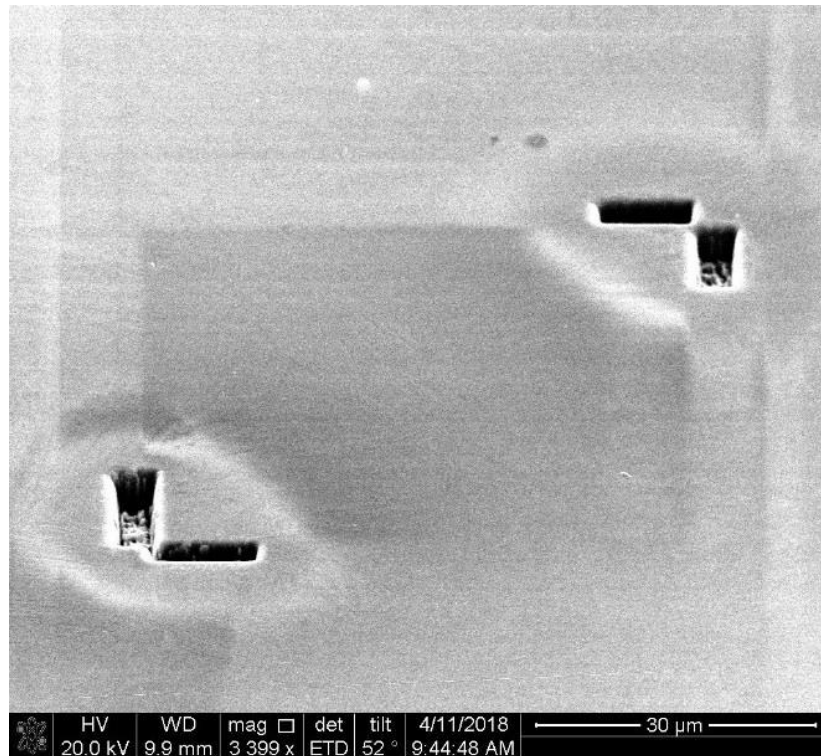


Рисунок 3.11 – Участок сканирования для получения ориентационной карты с вытравленными реперами.

На следующем этапе исследования исследуемый образец загрузили в вакуумную камеру закалочного дилатометра DIL 805 A/D и провели вакуумное травление по установленному ранее режиму с выдержкой в течение 480 с при температуре 920 °С. После этого было проведено сканирование отмеченного участка с использованием аналогичных настроек микроскопа и анализатора ДОЭ. На рисунке 3.13 представлены изображения анализируемого участка во вторичных электронах, карта «качества дифракции» и карта ориентировок после проведения вакуумного травления.

Следует отметить, что после вакуумного травления не удалось получить отчетливого изображения исследуемого участка с использованием оптического

микроскопа. На изображении во вторичных электронах удалось выявить лишь незначительное количество вытравленных границ ПАЗ вследствие удаления поверхностного наклепанного слоя. При этом контуры границ выявляются в большей степени за счет анизотропии деформации при мартенситном превращении вследствие различной ориентировки ПАЗ. Кроме того, рельеф, образовавшийся при деформации фазового превращения, снижает отчетливость выявления границ ПАЗ, а также существенно ухудшает качество карт, полученных с помощью ДОЭ, за счет эффекта затенения.

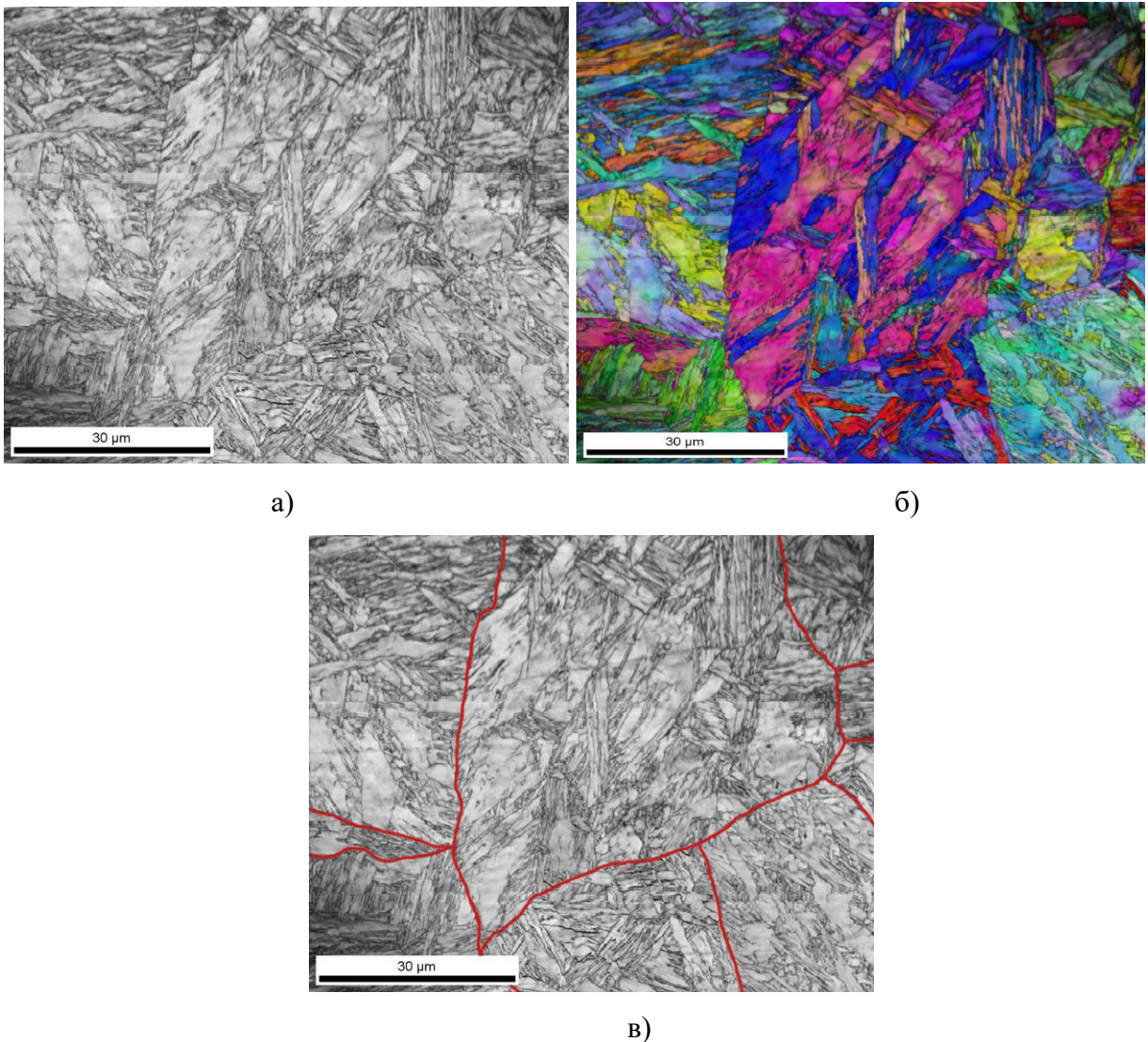


Рисунок 3.12. Изображение сканированного участка образца, помеченного реперами, в состоянии поставки. Карта «качества дифракции» - а); карта ориентировок – б); карта «качества дифракции» с выявленными границами ПАЗ по критерию разориентировки $21 \div 47^\circ$ - в).

Сопоставление представленных на рисунках 3.13 - а) и - б) изображений позволяет заключить, что границы ПАЗ, выявленные вакуумным травлением, во всех случаях

соответствуют границам, полученным с использованием верифицируемого метода, при этом вакуумным травлением удалось выявить лишь 20-30 % границ ПАЗ. Полученный результат можно признать удовлетворительным подтверждением адекватности использованного метода восстановления границ ПАЗ на основании данных ДОЭ.

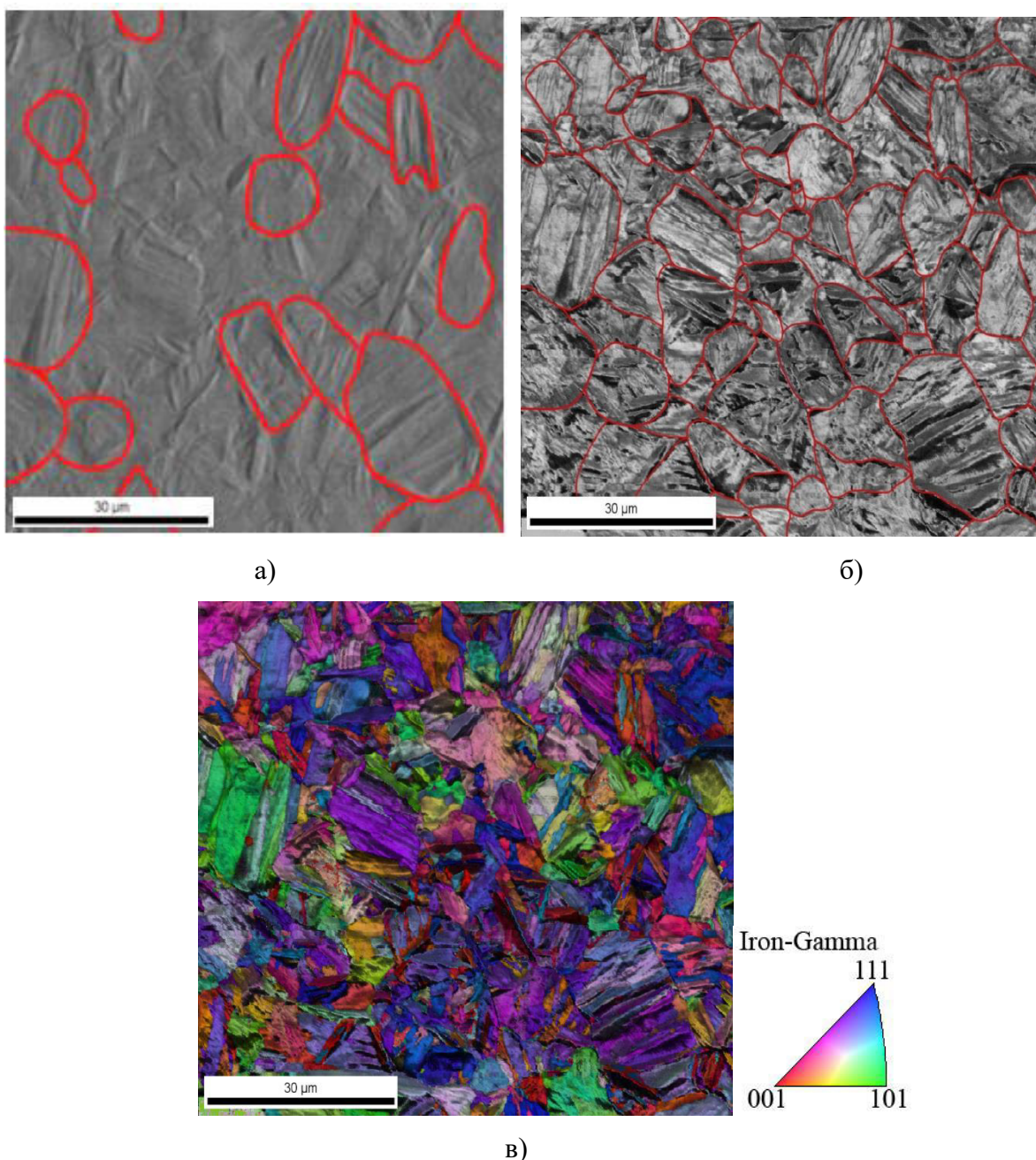


Рисунок 3.13. Изображение сканированного участка образца, помеченного реперами, после вакуумного травления. Изображение во вторичных электронах - а); карта «качества дифракции» с восстановленными границами ПАЗ – б); карта ориентировок, кодировка цвета по инверсному треугольнику – в).

Сопоставление полученных изображений структуры и карт ориентировок с изображениями этого же участка в состоянии поставки (рисунки 3.12 и 3.13) также свидетельствует о значительном измельчении ПАЗ, произошедшем вследствие

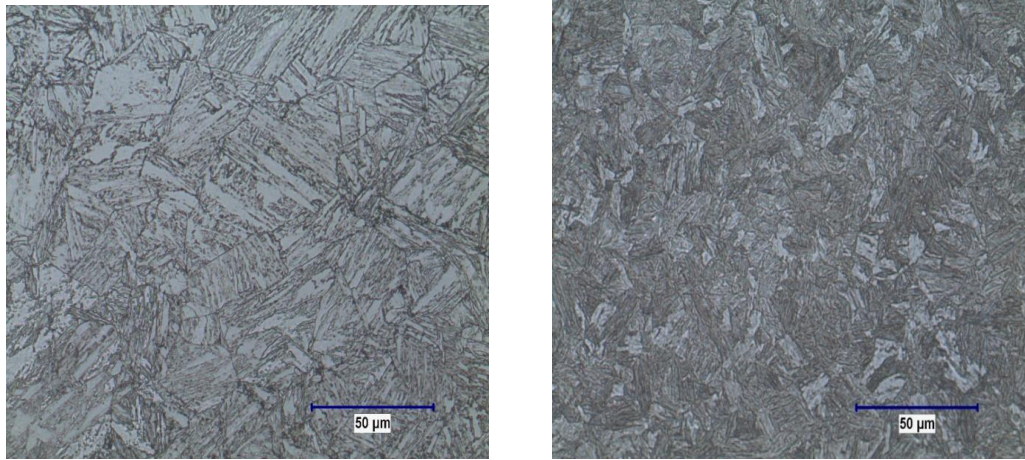
последовательных $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ превращений. Оценка среднего размера аустенитного зерна на исследованном участке после вакуумного травления дает значение 12.4 мкм (весьма близкое к значениям, полученным по результатам вакуумного травления образцов без снятия наклепанного при приготовлении шлифа поверхностного слоя), тогда как в состоянии поставки средний размер был оценен значением 50÷60 мкм по весьма усеченной выборке. Причина измельчения заключается, вероятно, в образовании значительного количества зародышей аустенитных зерен при $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении. Вследствие этого эффекта перекристаллизация широко используется в промышленности при проведении повторных термообработок с последующей закалкой и отпуском при необходимости снижения размера зерна крупногабаритных поковок. Помимо измельчения ПАЗ произошло также заметное изменение формы зерен аустенита, они стали более округлыми и равноосными, что косвенным образом указывает на протекание процесса рекристаллизации аустенитного зерна при фазовом превращении. В работе Табатчиковой [86], посвященной особенностям перекристаллизации при лазерном нагреве, указывается на возможность протекания рекристаллизации аустенита при фазовом превращении в высокоотпущенных мартенситных сталях, сопровождающимся значительным измельчением зерна.

Факт значительного измельчения ПАЗ в результате вакуумного травления подтверждается исследованиями, проведенными традиционным методом ОМ. На рисунке 3.14 представлены исходная структура, со средним размером ПАЗ $d_{cp}=43.9$ мкм и структура того же образца после проведения вакуумного травления, средний размер зерна которой оценен величиной $d_{cp}=12.4$ мкм. Несмотря на то, что изображения получены без привязки к конкретному участку образца, принципиальное различие структур и более чем 3-х кратная разница в размерах выявленного зерна подтверждают вывод об измельчении зерна после проведения вакуумного травления. Полученные результаты позволяют утверждать, что метод вакуумного травления не позволяет адекватно выявлять размеры ПАЗ.

Таким образом, в результате проведенных исследований с последовательным построением ориентационной карты с прецизионной привязкой позиции сканирования с помощью реперов, установлено следующее:

- предложенный метод выявления границ ПАЗ по критерию разориентировки $21 \div 47^\circ$ обеспечивает адекватное выявление границ;
- шлифы мартенситной стали, приготовленные с использованием электрополировки не обеспечивают выявления границ ПАЗ при вакуумном травлении, вероятно, в связи с отсутствием наклепанного слоя на поверхности;

- в процессе вакуумного травления в аустенитной области и последующей закалки происходит измельчение ПАЗ и, следовательно, метод вакуумного травления не обеспечивает адекватного определения размеров ПАЗ.



а)

б)

Рисунок 3.14 – Изображения микроструктуры, полученные с использованием ОМ: исходная микроструктура в состоянии поставки - а); микроструктура после вакуумного травления - б).

3.4.3 Верификация с использованием спектров межвариантных разориентировок

В разделе 1.3.2 изложены методические подходы для дифференциации различных форм α -железа на основе анализа спектра межвариантных разориентировок. При построении спектров используются табулированные значения ориентировок 24 вариантов превращенной структуры, сформированных из одного кристаллита γ -железа. При построении спектра межвариантных разориентировок для отнесения конкретной пары пикселов, разделенных границей, к тому или иному варианту в расчет принимаются не только значения разориентировки, но и направления оси разориентировки для табулированных вариантов [211, 212]. Такой расчет позволяет все границы превращенной структуры в пределах одного ПАЗ отнести к одной из 23 пар вариантов $V1/V2 \div V1/V24$. При этом мала вероятность попадания границ ПАЗ в один из вариантов, поскольку отбор проводится и по значению угла разориентировки, и по направлению оси разориентировки. Используя этот факт, можно выявить границы ПАЗ на карте границ, вычитая все межкристаллитные границы, отнесенные к той или иной паре межвариантных границ.

Н.Ю. Золоторевским построена карта границ ПАЗ для участка бейнитно-мартенситной стали на основе описанного подхода с использованием ПО МТЕХ для обработки ориентационных карт, полученных с использованием ДОЭ. Для того же

массива локальных ориентировок построена карта с выявленными границами ПАЗ по критерию $21 \div 47^\circ$ в соответствии с методом, предложенным в разделе 3.1. На рисунке 3.15 представлены карты границ, полученные с использованием различных методов выявления границ ПАЗ. Для удобства сопоставления изображение микроструктуры удалено, оставлены только выявленные контуры границ ПАЗ. Сопоставление контуров показывает, практически полное совпадение, при этом карта, построенная с использованием метода, предложенного в разделе 3.1, содержит меньшее количество шумовых пикселей за счет использования фильтрации данных по значению минимального размера фрагмента.

Таким образом, сопоставление полученных контуров ПАЗ с ориентировками остаточного аустенита, результатами вакуумного травления и выявленными границами ПАЗ посредством вычитания всех межвариантных границ подтверждают адекватность использования экспресс-метода выявления границ ПАЗ с использованием стандартного ПО для обработки карт локальных ориентировок.

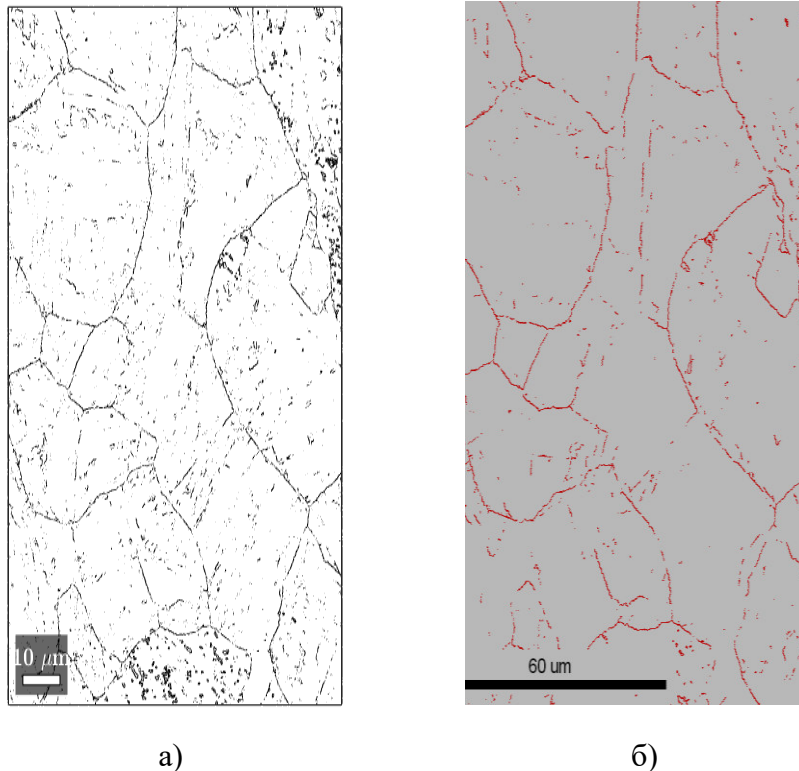


Рисунок 3.15 – Сопоставление выявленных контуров границ ПАЗ с использованием вычитания всех границ, совпадающих по значению угла и направлению оси разориентировки с одной из межвариантных пар, - а), попадающих в диапазон значений углов разориентировки $21 \div 47^\circ$ - б).

3.5 Разработка автоматизированного метода реконструкции границ первичных аустенитных зерен на основе установленного ориентационного соотношения и межвариантных разориентировок

Метод восстановления границ ПАЗ, описанный в разделе 3.1, позволяет выявить значительную часть границ с помощью стандартного ПО по критерию разориентировки $21-47^\circ$. При этом оставшиеся незамкнутые участки предлагается достраивать вручную по границам блоков превращенной структуры на полученном с использованием ДОЭ изображении микроструктуры (карты «качества дифракции»). Несмотря на предложенные методы проверки правильности достраивания незамкнутых участков границ ПАЗ возможны неоднозначные решения продолжения контура границы на тройных стыках блоков бейнитной либо мартенситной структуры. В связи с этим актуален вопрос о разработке формализованного алгоритма замыкания контуров границ ПАЗ, на основе которого может быть создан автоматизированный метод реконструкции границ ПАЗ.

Алгоритм замыкания контуров границ ПАЗ реализован для низкоуглеродистой конструкционной стали мартенситного класса с использованием ПО МТЕХ для обработки ориентационных карт, полученных с помощью ДОЭ. В отличие от методов восстановления микроструктуры ПАЗ, описанных в разделе 1.2.4, алгоритм работает с сеткой границ превращенной структуры, т.е. с линейными сегментами, а не с двумерными областями. Это существенно снижает вероятность ошибочных решений за счет изменений ориентировки в пределах ПАЗ и экономит машинное время для расчетов. На первой стадии обработки ориентационных карт восстанавливаются границы блоков превращенной структуры с использованием значения угла толерантности $\theta_t^{(0)} = 2^\circ$, что сопоставимо с точностью определения ориентировок при помощи используемого оборудования для ДОЭ. При этом в расчет берутся ориентировки кристаллитов (блоков), усредненные в пределах замкнутого контура с указанным углом толерантности. На следующем этапе по предварительно установленному ОС для данной марки стали [213] находят границы, разориентировка которых с учетом заданного угла толерантности $\theta_t^{(1)}$ лежит вне пределов межвариантных разориентировок кристаллитов превращенной структуры, сформировавшихся из одного ПАЗ V_i/V_i ($i=2,3,\dots,23$). Использование уточненного ОС для конкретной марки стали позволяет более прецизионно определить спектр межвариантных разориентировок [214]. В соответствии с проведенными оценками при этой операции выявляется примерно половина границ ПАЗ при условии равновероятного распределения разориентировок на границах ПАЗ [215]. Оставшиеся

единичные разрывы границ ПАЗ затем замыкаются по границам блоков превращенной структуры, при наличии альтернативных вариантов замыкания границ выбирается кратчайший. При следующей итерации 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 с тем же значением угла толерантности, но при этом в качестве межвариантных разориентировок отсеиваются только значения, табулированные ОС для пар V_1/V_i ($i=2,3\dots 6, 8$). Алгоритм процедуры отображен на рисунке 3.16.

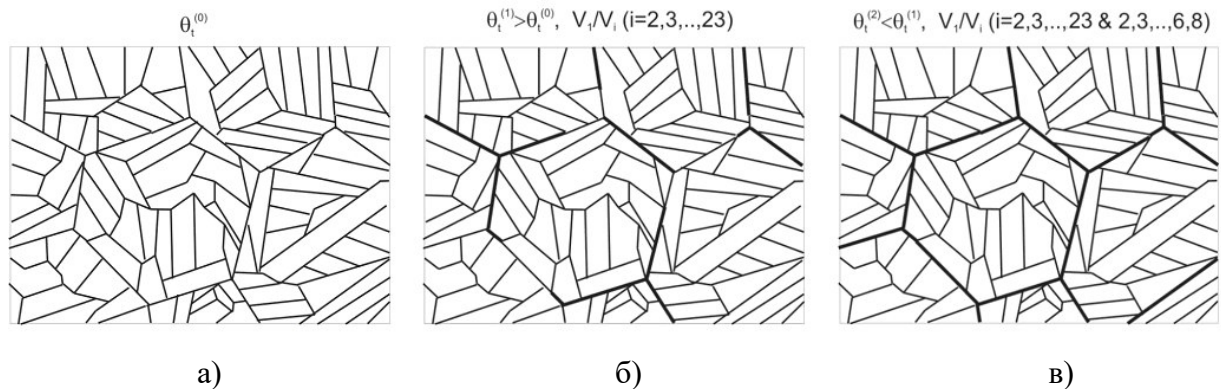


Рисунок 3.16 – Схема восстановления границ ПАЗ. Контуры границ блоков превращенной (мартенситной) структуры – а); незамкнутые границы ПАЗ (утолщенные линии), полученные после процедуры исключения межвариантных разориентировок – б); окончательный результат восстановления границ ПАЗ по завершении алгоритма [215].

Ужесточение алгоритма путем рассмотрения только вариантов V_1/V_i ($i=2,3\dots 6, 8$) обусловлено двумя факторами. Во-первых, вероятность обнаружить этот набор вариантов на границах кристаллитов превращенной структуры составляет примерно 85 %. Во-вторых, в случае двойникования ПАЗ на образовавшейся границе существует высокая вероятность возникновения разориентировок между соседними кристаллитами превращенной структуры, расположенными по разные стороны границы двойника, соответствующим межвариантным значениям, характерным для кристаллитов, сформированным из одного ПАЗ. В этом случае граница двойника ПАЗ не может быть выявлена. Для вариантов V_1/V_i ($i=2,3\dots 6, 8$), наиболее распространенных в превращенной структуре, вероятность не распознать границу двойника по разориентировке разделенных им зерен превращенной структуры приближается к 0.01. По окончании каждой итерации операция замыкания разрывов границ ПАЗ повторяется с использованием процедуры, аналогичной использованной после первой стадии. Итерации прекращаются, если оставшиеся незамкнутыми границы ПАЗ не увеличивают своей длины, либо начинают

ветвиться при каждом пересечении тройного стыка границ блоков превращенной структуры.

Для пресечения необоснованного ветвления границ при малых значениях $\theta_t^{(2)}$, обусловленного неопределенностью измерений ориентировок, либо артефактами приготовления поверхности проводится процедура верификации. В случае разветвления границы ПАЗ на каждом последующем тройном стыке границ блоков превращенной структуры соответствующие сегменты исключаются, рисунок 3.17.

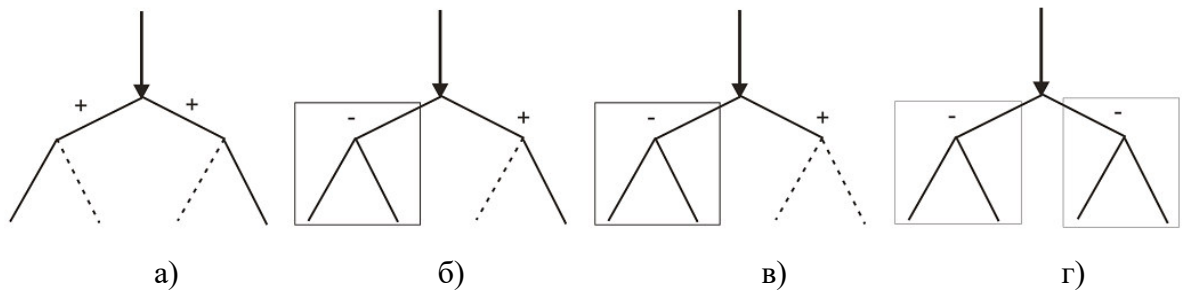


Рисунок 3.17 – Алгоритм пресечения необоснованного ветвления границ ПАЗ (стрелка) на тройных стыках границ превращенной структуры с разориентировками, попадающими (пунктирная линия) и не попадающими (сплошная линия) в диапазон значений межвариантных разориентировок: допустимое продолжение границы – а), недопустимое продолжение – б), в), г) [215].

Для того чтобы такая жесткая процедура прекращения ветвления границ не приводила к необоснованным потерям их фрагментов, следом проводится вторая процедура, заключающаяся в восстановлении фрагментов границ ПАЗ на участках между соседними тройными стыками границ блоков превращенной структуры в случае отсутствия на разорванном участке ветвления, рисунок 3.18. Следует отметить, что приведенный автоматизированный алгоритм обеспечивает только реконструкцию границ ПАЗ и не рассматривает вопросов, связанных с их ориентировкой.

Проверка работоспособности автоматизированного метода реконструкции границ ПАЗ была проведена для образца в состоянии после вакуумного травления. На рисунке 3.19-а) представлено изображение микроструктуры образца мартенситной стали, полученной на шлифе после вакуумного травления с нанесенной сеткой вытравленных аустенитных границ. Затем канавки вытравленных аустенитных границ заполировали и провели подготовку поверхности шлифа к исследованию методом ДОЭ. На рисунке 3.19-б) представлена карта «качества дифракции», построенная с помощью ПО МТЕХ по данным о локальных ориентировках кристаллитов α -железа с нанесенной сеткой реконструированных границ ПАЗ. В этом случае сопоставление структур корректно, поскольку сканирование участка поверхности методом ДОЭ было проведено после

вакуумного травления аустенитных границ, то есть уже после $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, и последующей перекристаллизации не происходило.

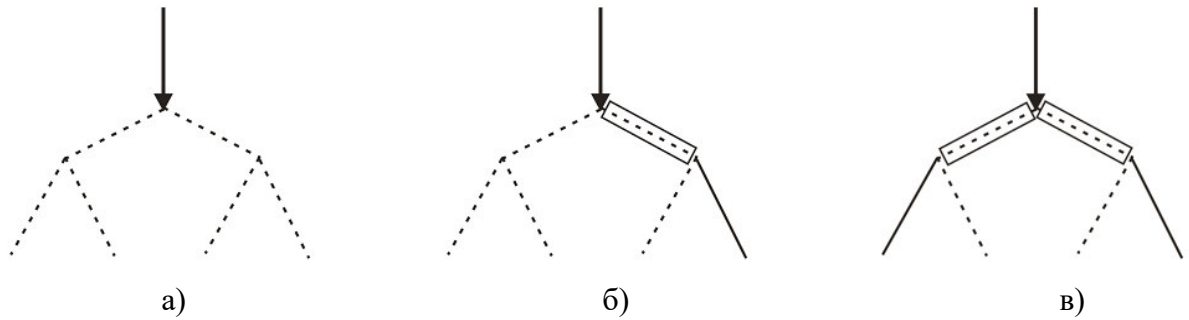


Рисунок 3.18 – Процедура восстановления фрагментов границ ПАЗ на участках между соседними тройными стыками границ блоков превращенной структуры в случае отсутствия на разорванном участке ветвления. Пунктирная линия – разориентировка в диапазоне значений межвариантных разориентировок, сплошная линия – вне диапазона. Подтвержденная остановка продолжения границы – а), восстановленные сегменты отмечены узким прямоугольником – б), в) [215].

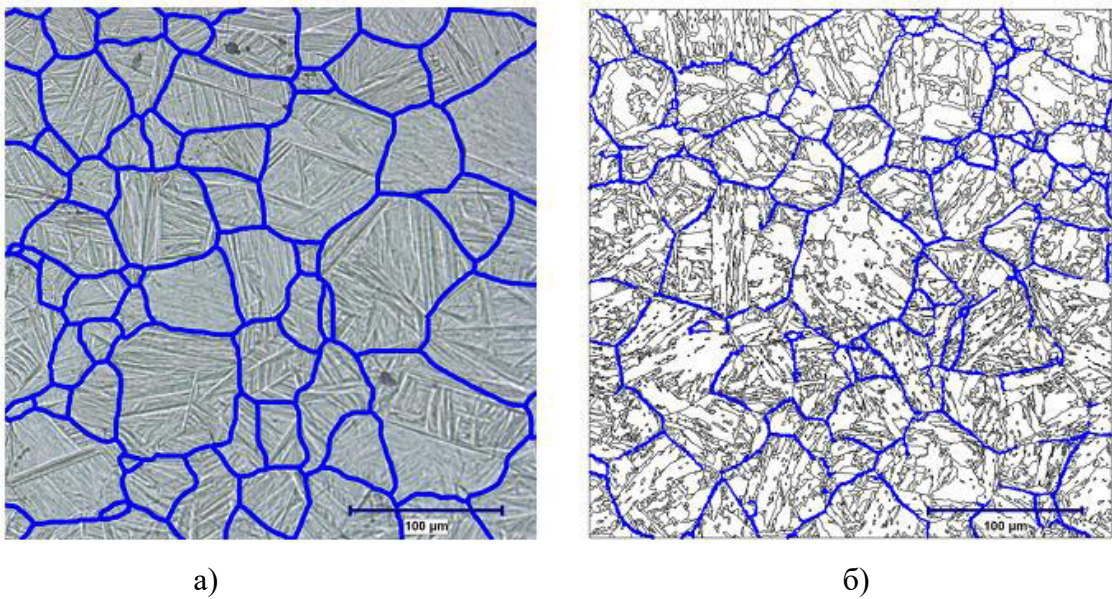


Рисунок 3.19 – Изображение поверхности образца, полученное с использованием ОМ после вакуумного травления, с нанесенной сеткой аустенитных границ –а), карта «качества дифракции», полученная с использованием ДОЭ, с нанесенной сеткой реконструированных границ –б) [215].

Несмотря на то, что представленные изображения получены с различных участков исследуемого образца, средний размер ПАЗ, полученный по данным вакуумного травления и автоматизированной реконструкции, составляет 68 и 60 мкм соответственно, что позволяет сделать заключение об адекватности использованного метода реконструкции ПАЗ.

3.6 Использование метода определения границ, совмещенного с определением ориентировки первичных аустенитных зерен, для решения задач практического металловедения

3.6.1 Исследование причин появления локальных микронеоднородностей в виде крупнозернистого бейнита после горячей прокатки низколегированных сталей

В результате проведенных микроструктурных исследований низколегированной стали после контролируемой горячей прокатки, выполненных с использованием оптической микроскопии, были выявлены локальные микронеоднородности в виде вытянутых фрагментов крупнозернистого бейнита, способствующие охрупчиванию. Химический состав стали - 0.06C-1.7Mn-0.2Si-0.2Mo-0.1(V+Nb+Ti), листовой прокат толщиной 27.7 мм получен горячей прокаткой сляба толщиной 300 мм. Семь проходов прокатки выполнены в интервале температур 1010÷930 °С, затем лист был выдержан при температуре 930 °С в течении 20 минут для завершения рекристаллизации. Последующие проходы были выполнены в интервале температур 790÷710 °С до величины деформации - 1.6, накопленной на этой стадии. Следует отметить, что в исследуемой стали в температурном интервале окончания прокатки рекристаллизация отсутствует. По окончании прокатки сталь была охлаждена со скоростью 10 К/с.

В результате панорамных исследований микроструктуры протравленного образца стали, выполненных с использованием анализатора изображений «Тиксомет» были выявлены фрагменты крупнозернистого бейнита длиной до 0.6 мм и шириной порядка 50 мкм. Для проведения более детальных исследований с использованием методов ДОЭ выявленные неоднородности были оконтурены рядом отпечатков индентора, поскольку для проведения дифракционных исследований с поверхности должно быть удалено травление и методами специальной полировки удален наклепанный слой. Изображение выявленного участка, полученное с помощью ОМ после оконтуривания, представлено на рисунке 3.20. Тонирование проведено с помощью травления в водном растворе сульфоселей, изображение получено в поляризованном свете по методике [216].

После подготовки поверхности для дифракционных исследований в пределах отмеченного отпечатками индентора участка построена карта ориентировок кристаллитов α -железа. Шаг сканирования в пределах большого оконтуренного участка составлял 0.3 мкм. Для детализации изображений структуры в пределах выявленной неоднородности

построена карта с шагом 0.15 мкм. На рисунке 3.21 представлен оконтуренный отпечатками индентора участок сканирования с полученной в его пределах картой ориентировок. Даже при небольшом разрешении карты отчетливо видно, что выявленная неоднородность имеет выраженную преимущественную ориентировку, в связи с чем, при обработке полученных данных сделан акцент на исследование локальной текстуры.

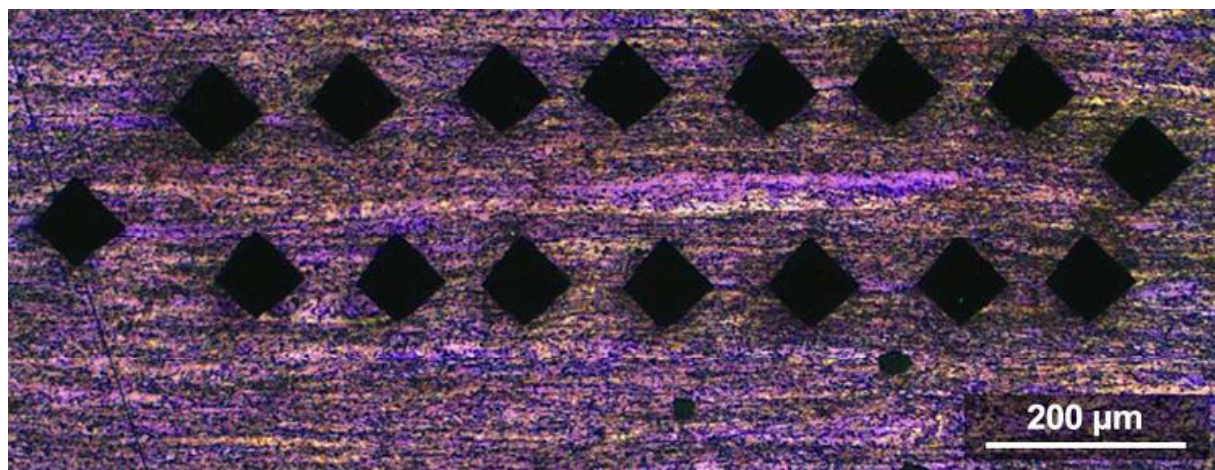


Рисунок 3.20 – Изображение структурной неоднородности после оконтуривания [217].

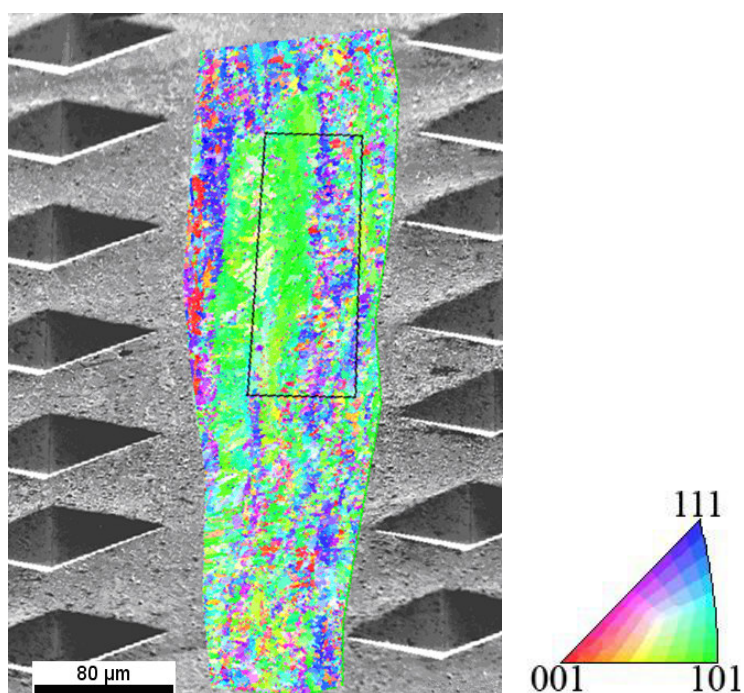


Рисунок 3.21 – Карта ориентировок участка с выявленной структурной неоднородностью. Прямоугольником отмечен участок повторного сканирования с уменьшенным шагом. Инверсный треугольник кодирует цвет карты ориентировок.

На рисунках 3.22 а) и б) представлены карта ориентировок фрагмента повторного сканирования и карта «качества дифракции» с нанесенными на нее красным цветом

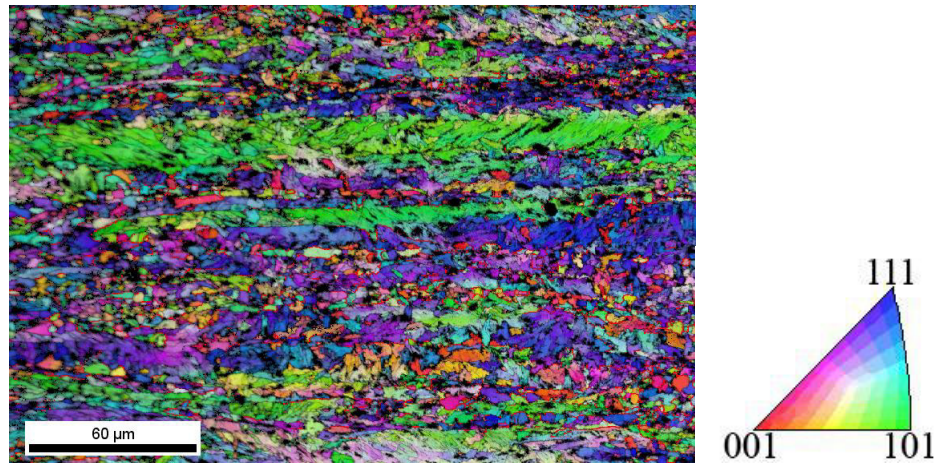
границами зерен с разориентировками $21^\circ \div 47^\circ$, фрагментарно выявляющими границы ПАЗ. Для удобства размещения рисунков в тексте они повернуты на 90° относительно изображения на рисунке 3.21. Видно, что участки крупнозернистого бейнита представляют собой одно ПАЗ, сильно вытянутое в направлении прокатки. Это подтверждает вывод о том, что неоднородности структуры в виде крупнозернистого речного бейнита формируются из аномально больших аустенитных зерен [218]. Однако по утверждению [10] одного этого условия недостаточно для формирования крупнозернистого бейнита, так как за счет большого количества (24) вариантов ориентировок большое зерно аустенита разделится на ряд блоков, разделенных большеугловыми границами.

По ориентационной карте, представленной на рисунках 3.22 а) и 3.23-б), отчетливо видно, что в пределах участка крупнозернистого бейнита, а также большого ПАЗ, из которого образовался этот участок, присутствует только ограниченное количество ориентировок α -фазы, что указывает на строгий отбор вариантов ориентировок при фазовом превращении. На селективность ориентировок при фазовом превращении пластически деформированного ПАЗ указывает Мале с соавторами [219]. Лю с соавторами [220] связывают селективность отбора с деформационной субструктурой, которая определяется ориентировкой деформируемого зерна. Таким образом, можно предположить, что не только большой размер ПАЗ стал причиной формирования структурной неоднородности, но и специфическая ориентировка, приводящая к ограничению вариантов ориентировок при фазовом превращении.

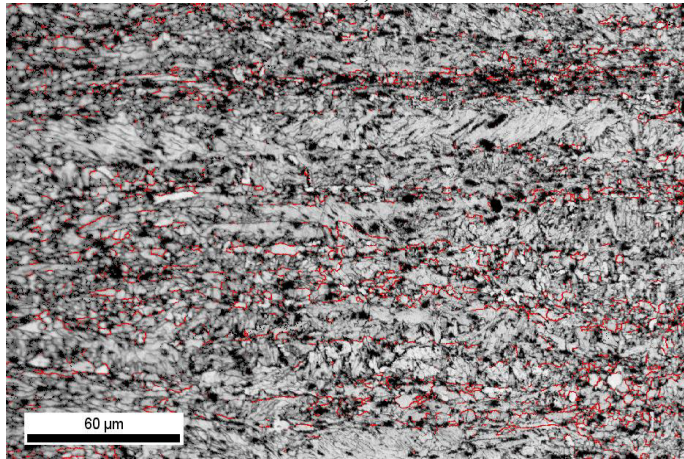
Кроме этого, следует отметить, что окружающие структурную неоднородность участки мелкозернистого бейнита сформировались из очень маленьких ПАЗ. На рисунках 3.23 а) и б) при большом увеличении отчетливо видна разница между плотностью распределения границ ПАЗ на участках мелко- и крупнозернистого бейнита. Такая характерная структура формируется в результате завершения процесса рекристаллизации на начальной стадии формирования зародышей зерен. По-видимому, накопленная на начальной стадии прокатки деформация, а также температура окончания первой стадии прокатки и выдержки заготовки (930°C) оказались недостаточны для завершения рекристаллизации.

ПФ и обратная полюсная фигура (ОПФ), построенные для исследуемого участка, содержащего неоднородность выявили наличие сильной текстуры α -железа. На рисунке 3.24 представлены ПФ для осей семейства $\langle 001 \rangle_\alpha$ и $\langle 110 \rangle_\alpha$, а также ОПФ для направления

прокатки [НП], построенные после выполнения гармонического анализа ориентировок с помощью программы OIM Analysis5.

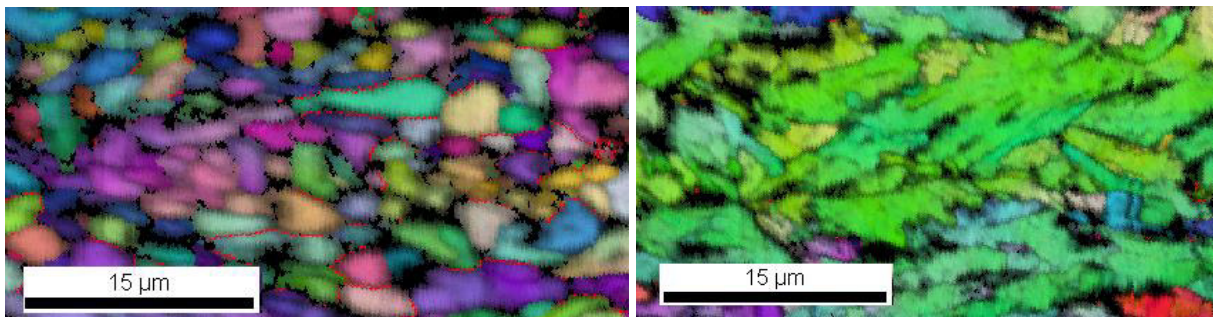


а)



б)

Рисунок 3.22 – Карта ориентировок – а) и карта «качества дифракции» - б), полученные после повторного сканирования участка, содержащего фрагмент структурной неоднородности в виде крупнозернистого бейнита, с нанесенными границами ПАЗ (красные линии).



а)

б)

Рисунок 3.23 – Укрупненные фрагменты карты ориентировок участка, представленного на рисунке 3.22, с нанесенными границами ПАЗ. Участок мелкозернистого бейнита, содержащий большое количество ПАЗ – а); участок крупнозернистого бейнита, представляющий собой фрагмент крупного ПАЗ – б).

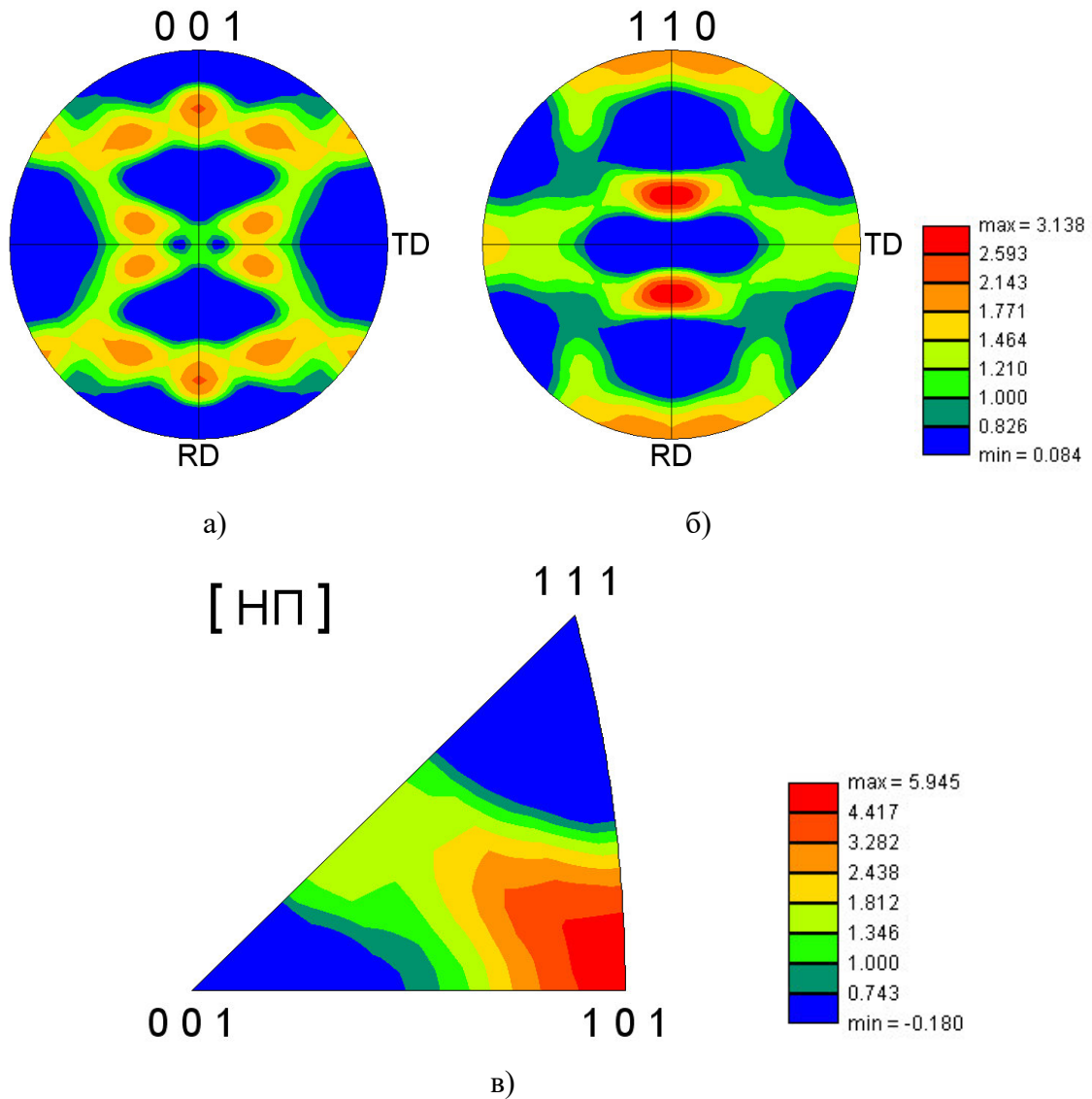


Рисунок 3.24 – ПФ для осей семейства $\langle 001 \rangle_\alpha$ и $\langle 110 \rangle_\alpha$, и ОПФ для направления прокатки [HP], построенные для участка, представленного на рисунке 3.22. Цветовые шкалы кодируют плотность вероятностей наблюдаемых ориентировок.

Даже поверхностный анализ полученных полюсных фигур позволяет сделать заключение о наличии интенсивной аксиальной текстуры $[110]_\alpha$. Вероятность совпадения одной из осей семейства $\langle 110 \rangle_\alpha$ с НП с точностью $\pm 10^\circ$ почти в шесть раз превышает вероятность любых других ориентировок. Более детальный анализ показывает, что основной компонентой наблюдаемой текстуры является текстура прокатки $\{112\} \langle 110 \rangle$, характерная для деформируемых материалов с ОЦК-структурой $[221]$. Следует отметить, что наблюдаемая текстура α -железа является унаследованной текстурой γ -железа в результате фазового превращения при охлаждении, протекающего со строгим ориентационным соотношением, близким к ОС Курдюмова-Закса. В свою очередь, текстура γ -железа сформировалась, очевидно, в результате второй низкотемпературной стадии прокатки. В связи с этим, для решения вопроса о происхождении структурных

неоднородностей в виде крупнозернистого бейнита, связанных с крупными сильно деформированными ПАЗ, необходимо рассмотреть текстурные особенности, сформировавшиеся выше точки фазового превращения. В первую очередь, необходимо решить вопрос об ориентировке ПАЗ, из которых образовались неоднородности структуры в виде крупнозернистого бейнита.

Для этого в соответствии с методологией, изложенной в разделе 3.1, с помощью опции «Стор» пакета OIM Analysis-5 вырезан наиболее крупный фрагмент, из представленных на рисунке 3.22 – б), оконтуренный границами в интервале $21 \div 47^\circ$. Для массива ориентировок в пределах вырезанного фрагмента (одного ПАЗ) построена ПФ для семейства осей $\langle 001 \rangle_\alpha$. По полученной ПФ можно заключить, что структура сильно искажена в результате наклепа на второй низкотемпературной стадии прокатки, в результате этого все наблюдаемые рефлекссы сильно размыты. Тем не менее по характерному расположению рефлекссов можно уверенно заключить, что область построения ПФ лежит в пределах одного ПАЗ, поскольку полученная ПФ подобна фигуре, представленной на рисунке 3.8-б), характерной для наклепанного ПАЗ. В пределах ПФ наблюдаются только 9 групп рефлекссов, относительное расположение которых близко к расположению 9 групп рефлекссов (по 8 рефлекссов в группе) для 24 вариантов ориентировок кристаллитов α -железа, сформировавшихся из одного ПАЗ при отсутствии заметных искажений кристаллической решетки, например, рисунок 3.8-а. Уровень наклепа (искажений кристаллической решетки) в пределах исследуемого с помощью ПФ ПАЗ настолько велик, что разориентировка рефлекссов, хаотически располагающихся в пределах группы, достигает $12 \div 15^\circ$, что не позволяет, не только различить отдельные рефлекссы в группе, но и по признакам формы выявить бейновские группы рефлекссов. Тем не менее по признаку взаимного расположения ортогональных осей кубической решетки аустенита ПАЗ наблюдаемые 9 групп можно разделить на 3 кластера по 3 группы (из которых одна бейновская). Опция «Highlights» пакета OIM Analysis-5 сильно упрощает определение кластеров, выделяя цветом на ПФ рефлекссы, имеющие относительную разориентировку в пределах заданного угла толерантности 7° , т.е. после клика «мышкой» в одну из групп рефлекссов будут выделяться цветом 3 группы, соответствующие расположению ортогональных осей. Следующей итерацией могут быть найдены бейновские группы рефлекссов в пределах каждого кластера, так как они также располагаются на ПФ в соответствии с симметрией ортогональных осей решетки аустенитного кристаллита. Алгоритм анализа представлен на рисунке 3.25.

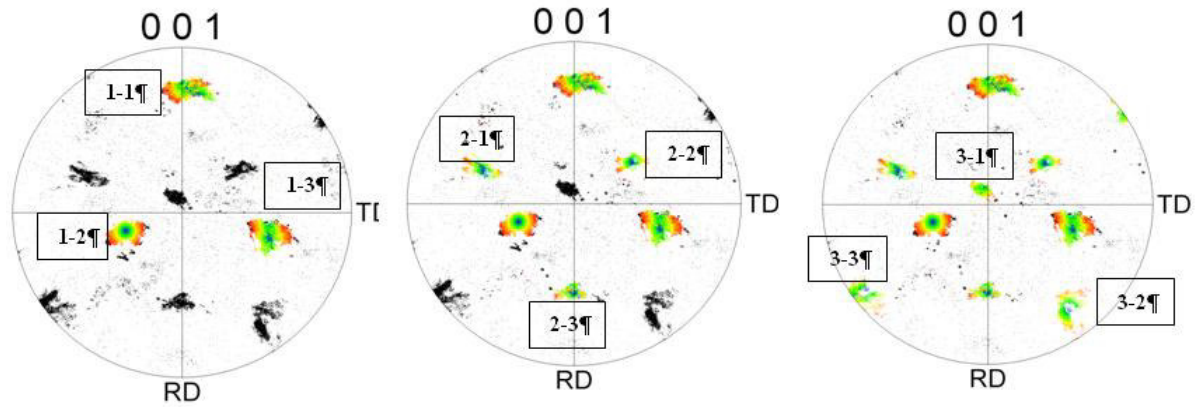


Рисунок 3.25 – Алгоритм определения ориентировки ПАЗ, из которого сформировалась структурная неоднородность в виде крупнозернистого бейнита.

Группы рефлексов 1-2, 2-2, 3-2 являются бейновскими, так как они располагаются на угловом расстоянии 90° друг от друга и принадлежат к различным кластерам. Для подтверждения правильности решения следует воспользоваться тестом, предложенным Абасси [123]. Вращение на $\pm 45^\circ$ вокруг потенциальной оси Бейна (базисной оси кристаллита аустенита) приводит к перекрыванию с позициями двух других потенциальных Бейновских осей. Если это так, то три рассматриваемые оси Бейна принадлежат к одному и тому же ПАЗ. После определения координат центров бейновских групп рефлексов по процедуре, описанной в разделе 3.3 и решения уравнений (3.2) и (3.3) определена ориентировка ПАЗ, из которой образовалась неоднородность структуры в виде крупнозернистого бейнита, в системе эйлеровских координат:

$$\varphi_1 = 27^\circ, \Phi = 45^\circ, \varphi_2 = 9^\circ,$$

что с точностью до 6° совпадает с идеальной ориентировкой $\{011\}[2-11]$, что, в свою очередь, соответствует основной текстурной компоненте «текстуры латуни» («текстуры сплава») - $\{110\}\langle 112 \rangle$ по работе [221]. Полученная ориентировка кристаллита ПАЗ и ПФ для семейства осей $\langle 001 \rangle_\gamma$ представлены на рисунке 3.26.

На рисунке 3.27 представлена ПФ для семейства осей $\langle 111 \rangle_\gamma$ для выявленной ориентировки ПАЗ, иллюстрирующая, что 2 плоскости семейства $\{111\}_\gamma$ расположены под небольшим углом к плоскости прокатки (обозначенные 1 и 2 на рисунке), одна плоскость (3) семейства $\{111\}_\gamma$ параллельна направлению прокатки, одна плоскость (4) лежит под небольшим углом к направлению TD, перпендикулярному направлению прокатки. В то же время 2 направления семейства $\langle 110 \rangle_\gamma$ практически параллельны направлению прокатки (они отмечены зелеными линиями на рисунке 3.26-в), а одно лежит в плоскости прокатки. При такой ориентировке относительно действующих напряжений должны легко

активироваться системы скольжений $\{111\}\langle 110\rangle$, приводящие к низкому сопротивлению деформации кристаллита ПАЗ в выявленной ориентировке.

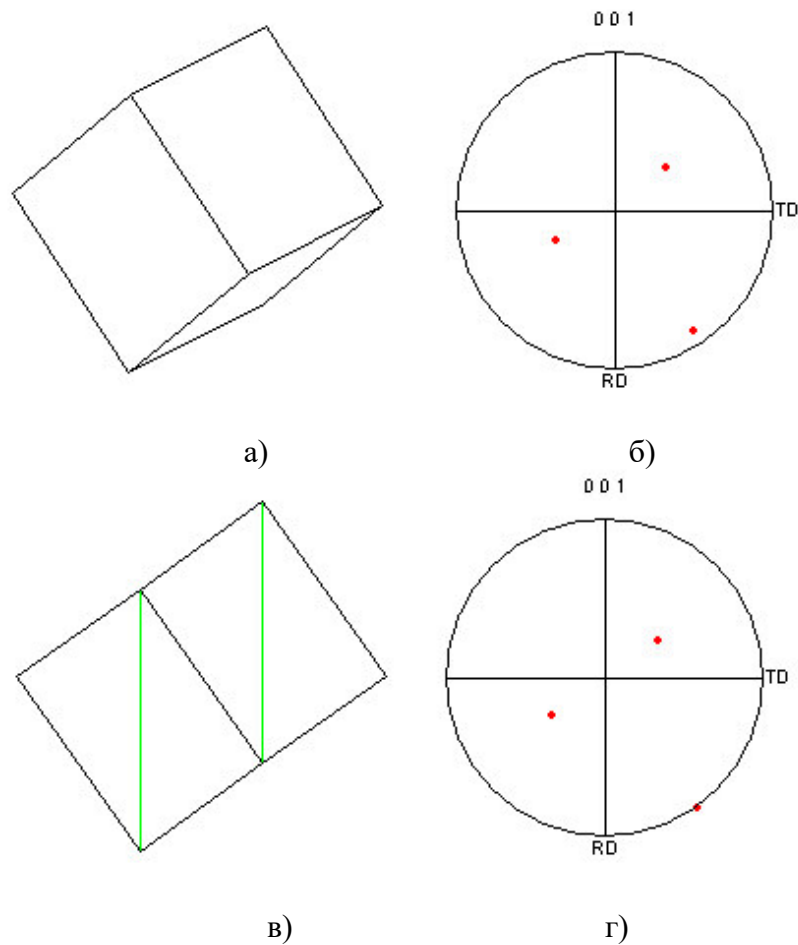


Рисунок 3.26 – Ориентировка кристаллита ПАЗ, из которого образовалась неоднородность структуры в виде крупнозернистого бейнита, - а), ПФ кристаллита ПАЗ для оси $[001]_{\gamma}$ – б), ориентировка $\{011\}[2-11]$ – в), ПФ для ориентировки $\{011\}[2-11]$ – г). Направление осей прокатки указано на ПФ. Зелеными линиями отмечены направления семейства $\langle 110\rangle_{\gamma}$.

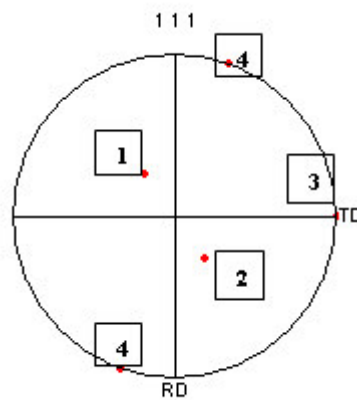


Рисунок 3.27 – ПФ для семейства осей $[111]_{\gamma}$ в ориентировке $\{011\}[2-11]$.

Выявленная ориентировка ПАЗ, в пределах которого сформировалась неоднородность в виде крупнозернистого бейнита, проверена исследованиями текстуры с помощью функции распределения ориентировок (ФРО). Для описания ориентировки кристаллитов использованы углы Эйлера в кодировке Бунге (ϕ_1 ; Φ ; ϕ_2) [222]. В результате весь набор ориентировок – ФРО – с учетом симметрии кубического кристалла располагается в пространстве Эйлера – кубе со сторонами ϕ_1 , Φ и ϕ_2 , значения которых изменяются в интервале от 0 до 90°, при этом наиболее информативным для описания текстуры прокатки является сечение куба плоскостью при значении $\phi_2 = 45^\circ$ [223]. На рисунке 3.28-а представлен вид пространства Эйлера с сечением плоскостью со значением $\phi_2 = 45^\circ$ [223]. На рисунке 3.28-б представлен вид сечения пространства Эйлера при $\phi_2 = 45^\circ$ с обозначением позиций основных текстурных компонент стального листового проката, прозрачными контурами обозначены позиции текстурных компонент меди (Cu) и латуни (Br), формирующиеся в структуре аустенита с ГЦК-решеткой, а соответствующие им серые и черные контура обозначают позиции, в которые текстурные компоненты аустенита перемещаются при фазовом превращении.

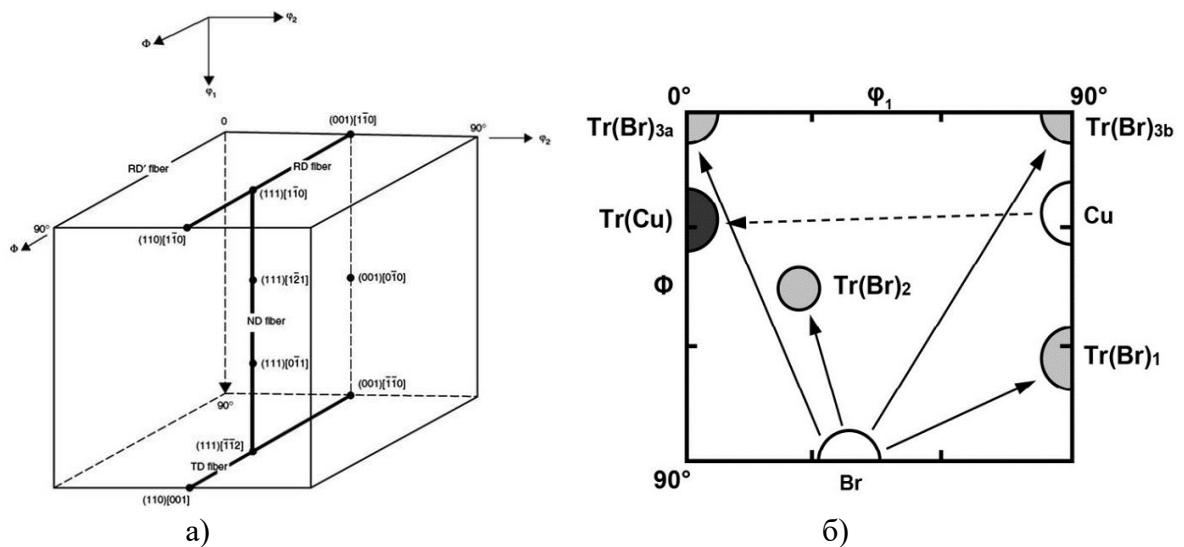


Рисунок 3.28 – Изображение пространства Эйлера в виде куба, координатные оси – углы Эйлера ϕ_1 , Φ и ϕ_2 и сечение его плоскостью $\phi_2 = 45^\circ$ - а) [223]; сечение пространства Эйлера при $\phi_2 = 45^\circ$ с обозначением позиций основных текстурных компонент аустенита до и после фазового превращения – б) [217].

На сечениях ФРО при $\phi_2 = 45^\circ$, построенных для различных участков в пределах ПАЗ – структурной неоднородности в виде крупнозернистого бейнита, выявлены различные компоненты превращенной текстуры латуни, рисунки 3.29 а-в. Аналогичное сечение ФРО для целого участка структурной неоднородности, рисунок 3.29-г), содержит все компоненты превращенной текстуры латуни, причем интенсивность компоненты

$\text{Tr}(\text{Br})_1 \{554\} \langle 225 \rangle$, более чем на порядок превышает интенсивность всех остальных компонентов превращенной текстуры латуни, что косвенно указывает на строгий отбор вариантов ориентировок при фазовом превращении.

Сечение ФРО всего исследуемого участка, представленного на рисунке 3.22, включающего как структурную неоднородность, так и окружающие ее участки со структурой мелкозернистого бейнита, содержит отчетливо выраженные текстурные компоненты и латуни – Br, и меди – Cu, рисунок 3.30, а также переходную область, содержащую S-компоненту β -волокна — S. Подобные текстуры формируются в микролегированных IF-сталях при сильных обжатиях при температуре окончания прокатки, слегка превышающей A_{r3} [223].

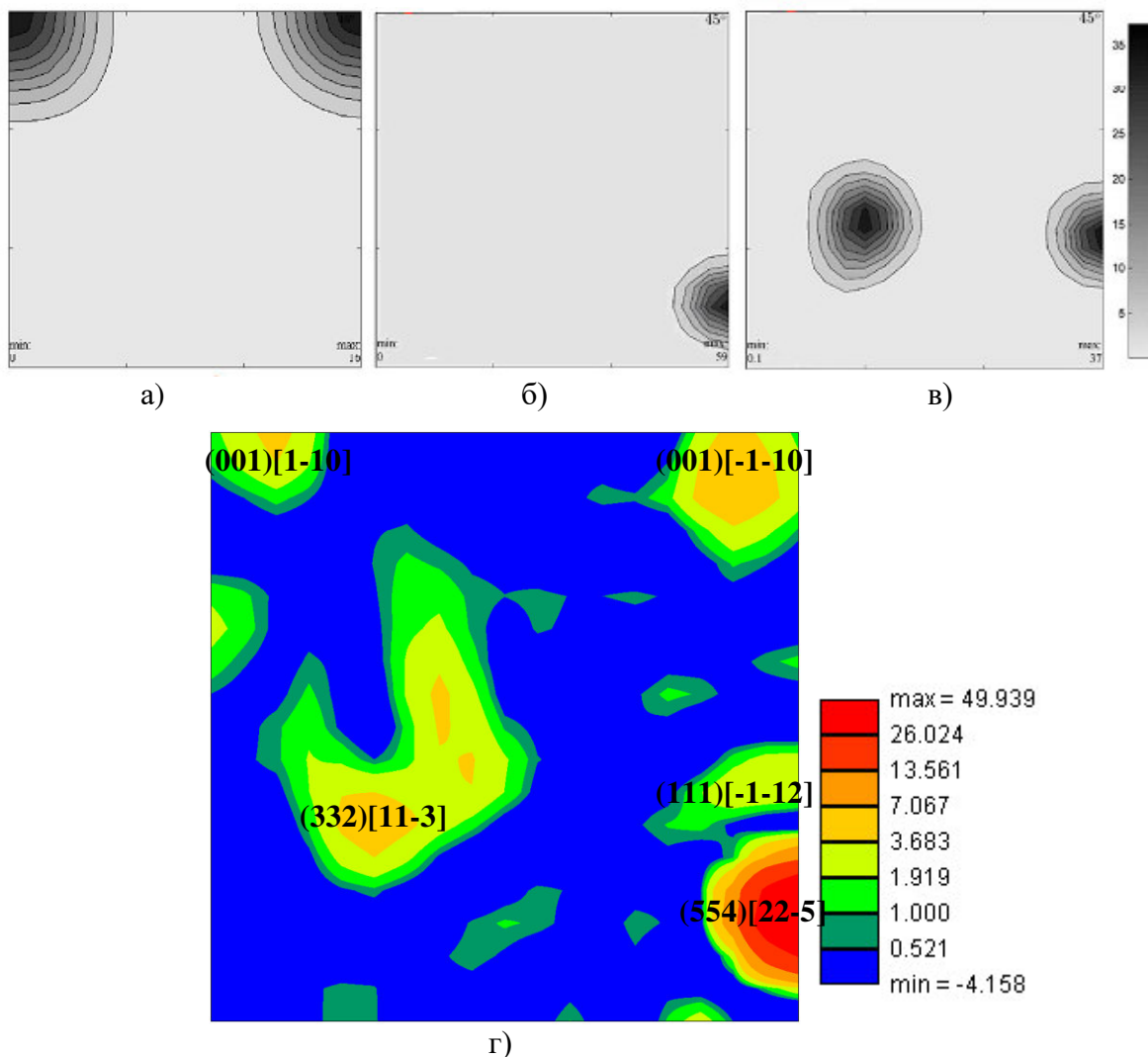


Рисунок 3.29 – Сечения пространства Эйлера при $\varphi_2 = 45^\circ$: для различных участков в пределах ПАЗ – структурной неоднородности в виде крупнозернистого бейнита - а), б), в) [217]; для целого ПАЗ – структурной неоднородности – г).

Для проверки выдвинутой гипотезы об ограничении вариантов ориентировок, образующихся при фазовом превращении, проведена обработка полученных ориентационных карт с использованием программы МТЕХ. Прежде всего, было получено ОС между α - θ γ - фазами на основе массива данных о разориентировках между кристаллитами α -фазы по процедуре, описанной в [213]. Было установлено, что угол между ПУП $\{111\}_\gamma$ и $\{110\}_\alpha$ лежит в пределах $2.2 \div 2.4^\circ$, а между ПУН $\langle 110 \rangle_\gamma$ и $\langle 111 \rangle_\alpha$ в пределах $2.7 \div 2.9^\circ$. На основании полученных данных об ОС, используя ранее установленные зависимости угловых отклонений ОС от температуры бейнитного превращения [113, 224], был установлен температурный интервал бейнитного превращения – $520 \div 540^\circ\text{C}$, соответствующий верхнему бейниту [225]. Этот вывод также подтверждается полученным для исследованного участка крупнозернистого бейнита, представленного на рисунке 3.22, спектром межвариантных разориентировок, характерных для верхнего бейнита. В спектре, полученном по методологии [226] преобладают варианты с малоугловыми границами - V1/V4, V1/V8 и V1/V11(V13), рисунок 3.31, Таблица 1.1, характерные для верхнего бейнита. Обозначение вариантов соответствует классификации, представленной в [112].

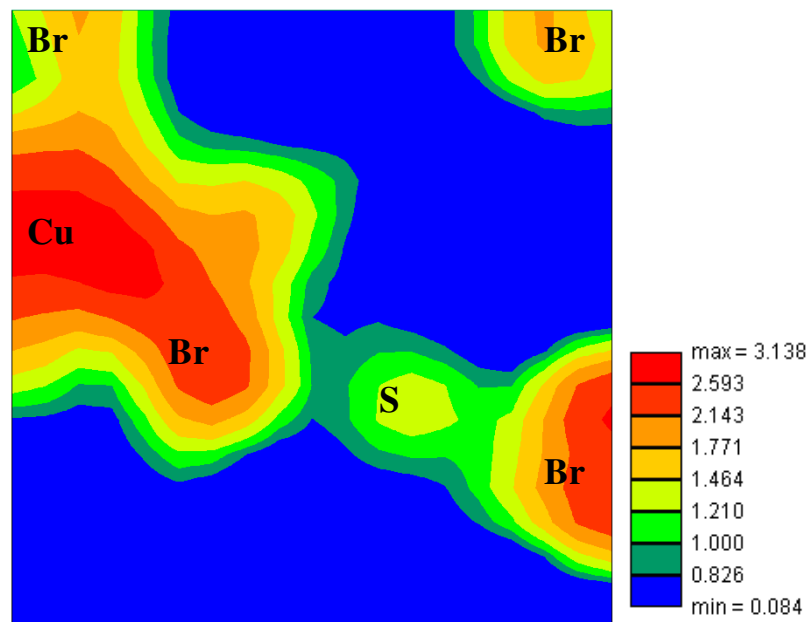


Рисунок 3.30 – Сечение пространства Эйлера при $\varphi_2 = 45^\circ$ для всего исследуемого участка, представленного на рисунке 3.22, включающего как структурную неоднородность, так и окружающие ее участки со структурой мелкозернистого бейнита.

Таким образом, проведенные исследования микротекстурных особенностей структурных неоднородностей в феррито-бейнитных сталях показывают, что описанный в разделах 3.1 и 3.3 метод выявления границ, совмещенный с определением ориентировки

ПАЗ, дает адекватные результаты при определении ориентировки. Несмотря на предельно неблагоприятные начальные условия из-за существенного наклепа вследствие окончания прокатки при температуре, приближающейся к значению A_{r3} , погрешность определения ориентировки не превысила 6° . Этот факт подтверждается наличием очень острой текстурной компоненты латуни (Br), унаследованной превращенной структурой α -железа в пределах границ исследованного ПАЗ (значение остроты текстурного максимума достигает 50). Определенная ориентировка ПАЗ весьма близка к $\{110\}[112]$, что соответствует ориентировке текстурной компоненты в аустенитных сталях – текстуре латуни (Br). Причиной возникновения структурных неоднородностей при завершении прокатки феррито-бейнитных сталей при температурах ниже температуры рекристаллизации является наличие сильно деформированных ПАЗ вследствие их специфической ориентировки, приближающейся к текстурной компоненте латуни. Деформационная структура таких зерен, формирующаяся при низкой температуре (несколько выше A_{r3}) приводит к жесткому отбору вариантов ориентировок при фазовом превращении и значительному увеличению размеров бейнитных пакетов. Формирование бейнитной структуры в верхне-бейнитной температурной области и ограниченный набор вариантов ориентировок превращенной структуры, в свою очередь, приводит к преобладанию малоугловых границ как внутри бейнитных пакетов, так и между ними.

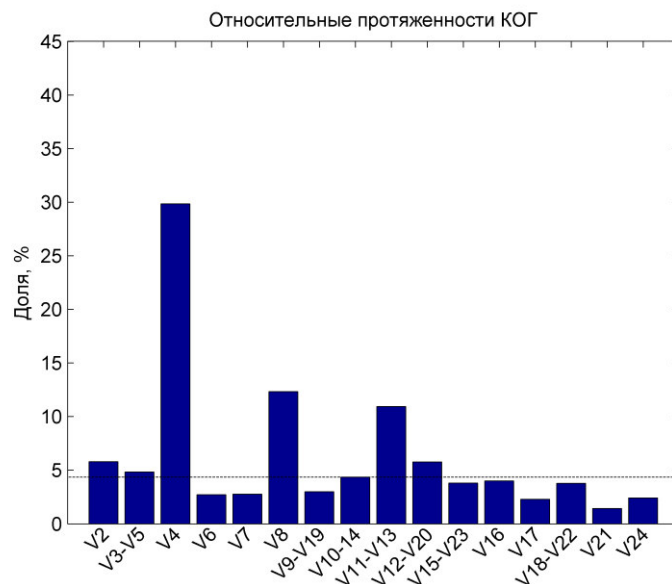


Рисунок 3.31 – Спектр межвариантных разориентировок (относительная протяженность КОГ), для участка, представленного на рисунке 3.22.

Выявленная в пределах исследованного ПАЗ острая текстурная компонента $Tr(Br)_1$, характерная для превращенной структуры α -железа, сформированной из текстурной

компоненты аустенита (111)[-1-12] в соответствии с работой [223], подтверждает правильность определения ориентировки ПАЗ и корректность выявления его границ.

3.6.2 Исследования структурных изменений, происходящих в износостойкой среднеуглеродистой стали при горячей деформации на молотовых штампах и последующей термической обработке

При отработке технологии штамповки заостренных, режущих грунт кромок и последующей термической обработки износостойких среднеуглеродистых сталей, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» для рабочих органов почвообрабатывающих машин, было необходимо сформировать высокодисперсную мартенситную структуру с высокой плотностью дислокаций, обеспечивающей твердость до 50 HRC. Придание необходимой формы режущей кромке изделия штамповкой должно минимизировать последующую механическую обработку изделия, в частности, исключить дорогостоящую и трудоемкую операцию фрезерования. После штамповки изделие подвергается закалке и отпуску при низких температурах для формирования конечной микроструктуры. Для оптимизации температурно-деформационных режимов на всех стадиях передела необходимо проследить структурные изменения, как ПАЗ, так и превращенной мартенситной структуры.

Исследования структуры проведены на образцах новой высокопрочной среднеуглеродистой стали марки Б1500, выплавленных в лабораторной индукционной печи и прокатанных до толщины 20 мм. Предварительными исследованиями было установлено, что при нагреве стали выше температуры 1200 °С происходит интенсивный рост размера зерна, в связи с чем была ограничена температура нагрева под штамповку. Моделирование горячей штамповки с использованием термомодеформационного симулятора Gleeble 3800 проводилось при температурах 1050 °С и 1150 °С. Проведенные исследования кинетики рекристаллизации новых сталей методом релаксации напряжений [227, 228] позволили установить время завершения статической рекристаллизации (СР) в установленном температурном интервале при скорости деформации 100 с⁻¹ и степени деформации 40 % и 60 %. Установлено, что СР завершается в течение 4÷8 с, динамическая рекристаллизация и динамический возврат при этом незначительны [229]. Полученный результат позволяет управлять процессом СР, изменяя время нахождения заготовки в горячем штампе и скорость ее охлаждения по окончании штамповки.

Для исследования микроструктурных изменений при последующей термообработке проводили моделирование штамповки с использованием деформационно-закалочного дилатометра при температуре 1100 °С, обеспечивающей протекание СР, и при температуре 950 °С, при которой СР не происходит. После деформирования заготовку охлаждали со скоростью 5 К/с до температуры 200 °С. Установлено, что после горячей деформации на 78 % при температуре 1100 °С с последующим охлаждением формируется реечный мартенсит со средним размером блока 2 мкм, рисунок 3.32, при определении границ ПАЗ в соответствии с методологией, описанной в разделе 3.1, установлено, что ПАЗ имеют равноосную форму, средний размер около 15 мкм, рисунок 3.32, что указывает на завершение процесса СР.

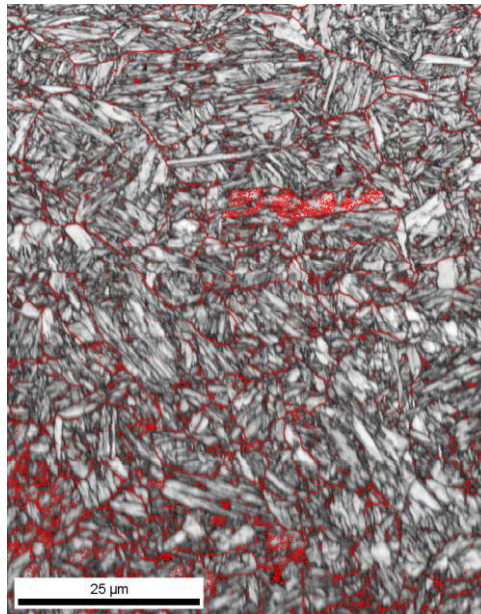


Рисунок 3.32 – Микроструктура стали Б1500 после моделирования штамповки при температуре 1100 °С. Карта «качества дифракции» с наложенными границами ПАЗ [229].

После моделирования операции штамповки при температуре 1100 °С и последующего охлаждения заготовки по указанным выше условиям проведен повторный нагрев до температуры 900 °С со скоростью 5 К/с, выдержка в течение 100 с и закалка со скоростью 30 К/с. При анализе микроструктуры стали Б1500 после закалки установлено, что средний размер блоков реечного мартенсита увеличился до 4 мкм, также значительно увеличился размер ПАЗ – до 40 мкм, рисунок 3.33. Увеличение размера ПАЗ, по-видимому, связано с продолжением рекристаллизации при нагреве под закалку вследствие значительного наклепа при штамповке.

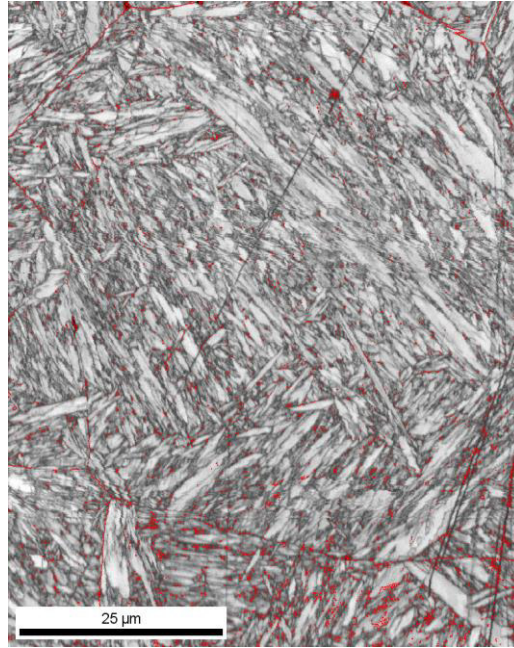


Рисунок 3.33 – Микроструктура стали Б1500 после горячей деформации при 1100 °С и закалки с температуры 900 °С со скоростью 30 К/с. Карта «качества дифракции» с наложенными границами ПАЗ [229].

Моделирование штамповки при температуре 950 °С, ниже температуры начала рекристаллизации, приводит к формированию дисперсной мартенситной структуры реечной морфологии со средним размером блока 1.5 мкм, рисунок 3.34. ПАЗ также имеют несколько меньший размер по сравнению с результатом, полученным при моделировании штамповки при температуре 1100 °С, — 8 мкм, рисунок 3.34. При этом значительная часть ПАЗ оказываются вытянутыми в направлении деформации, что указывает лишь на частичное протекание рекристаллизации.

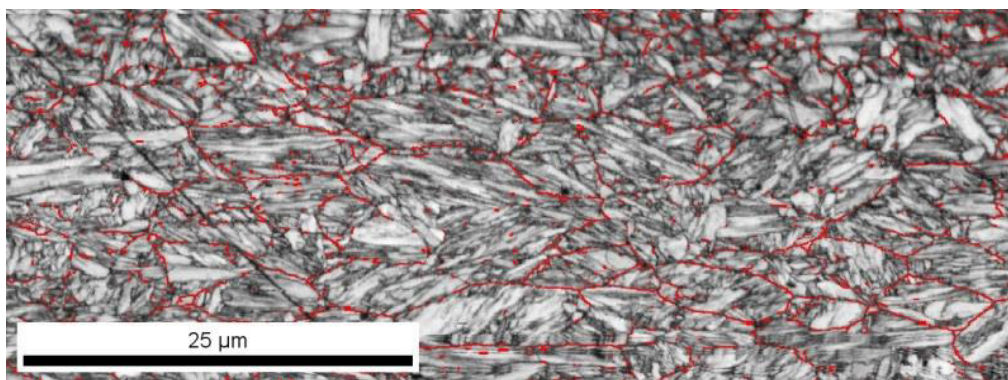


Рисунок 3.34 – Микроструктура стали Б1500 после моделирования штамповки при температуре 950 °С. Карта «качества дифракции» с наложенными границами ПАЗ [229].

В результате повторного нагрева до температуры 900 °С, выдержки в течении 100 с и закалки со скоростью 30 К/с размер мартенситных блоков увеличился до 2.5 мкм, а размер ПАЗ до 12 мкм, рисунок 3.35. ПАЗ также вытянуты вдоль направления деформации.

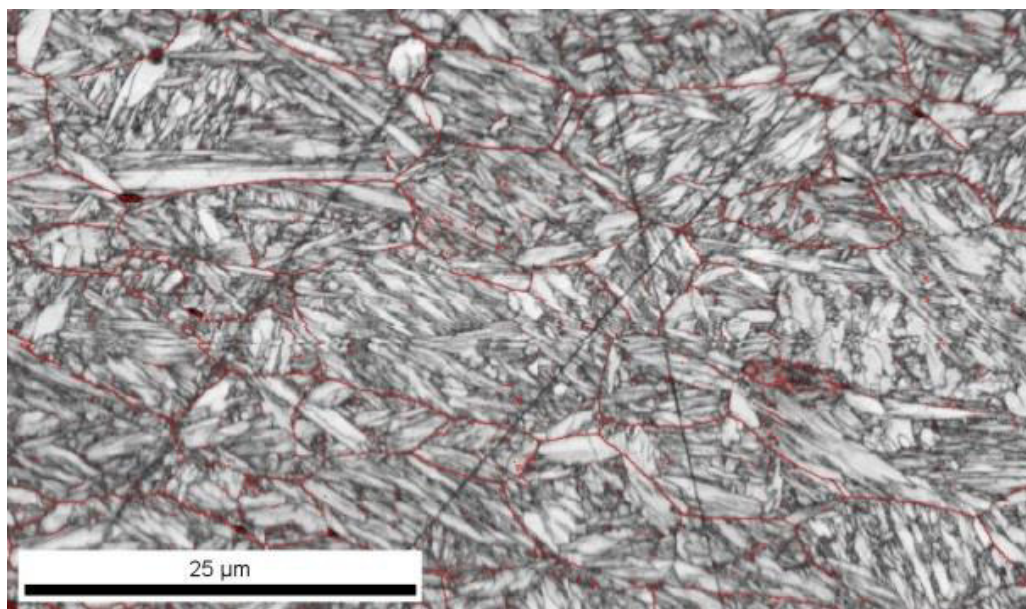


Рисунок 3.35 – Микроструктура стали Б1500 после горячей деформации при 950 °С и закалки с температуры 900 °С со скоростью 30 К/с. Карта «качества дифракции» с наложенными границами ПАЗ [229].

Анализ полученных данных свидетельствует о росте ПАЗ при нагреве под закалку после горячей деформации при температуре 1100 °С, а также о неполном протекании процессов рекристаллизации в случае горячей деформации при температуре 950 °С. В связи с этим было решено уменьшить температуру горячей деформации до 1070 °С, оставив неизменными остальные параметры термдеформационной обработки заготовок. В соответствие с выбранными параметрами проведена опытная ковка заготовок из стали Б1500 на молотовом штампе с последующей закалкой от температуры 900 °С. После закалки проводилась операция низкого отпуска.

В результате исследования микроструктуры после обработки заготовки по опытному режиму установлено, что средний размер блока мартенсита речной морфологии составляет примерно 3 мкм, средний размер ПАЗ – 13 мкм, рисунок 3.36. ПАЗ имеют преимущественно равноосную форму. Среднее значение твердости деформированной кромки заготовки превышает 50 HRC.

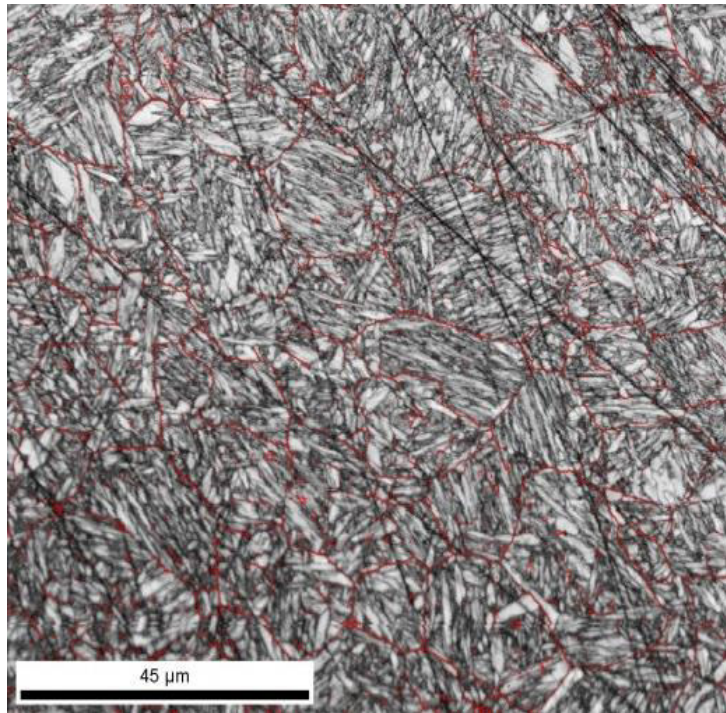


Рисунок 3.36 – Микроструктура стали Б1500 после обработки заготовки по опытному режиму. Карта «качества дифракции» с наложенными границами ПАЗ [225].

Таким образом, микроструктурные исследования и определения размеров ПАЗ позволили провести оптимизацию режимов горячей деформации (штамповки) заготовок из новой износостойкой среднеуглеродистой стали, обеспечивающих формирование дисперсной мартенситной структуры и высокую твердость деформированных режущих кромок, изготавливаемых из нее деталей для рабочих органов почвообрабатывающих машин.

3.6.3 Исследования причин снижения сопротивления хрупким разрушениям высокопрочной среднелегированной стали

Для высокопрочных сталей, используемых в строительстве крупногабаритных конструкций ответственного назначения, эксплуатирующихся в условиях Заполярья, значительное внимание уделяется способности материала сопротивляться хрупким разрушениям при статическом нагружении. При сертификационных испытаниях таких сталей наряду с механическими свойствами, определяющими способность материала выдерживать эксплуатационные нагрузки, определяются также параметры трещиностойкости, такие как критические значения коэффициента интенсивности

напряжений — K_{Ic} , J -интеграла — J_c , раскрытия трещины — δ_c . Однозначная взаимосвязь этих параметров со структурным состоянием листового проката высокопрочных сталей в настоящее время неочевидна. Ряд авторов [230] связывает трещиностойкость с размерами зерна, однако для мартенситных сталей сложно определить какой структурный уровень отвечает за трещиностойкость: рейка, блок, пакет или ПАЗ. Другие научные школы полагают, что трещиностойкость во многом определяется прочностью карбидов, поверхности раздела карбид – матрица или других инициаторов, на которых зарождаются микротрещины скола [231]. Следует отметить, что определить этот параметр экспериментально, вряд ли представляется возможным, особенно для высокопрочных сталей с мартенситной структурой, в которых после отпуска достигается очень высокая объемная плотность карбидных выделений. Работы других авторов [232, 233], касающиеся проблем трещиностойкости мартенситных сталей, взаимосвязь этого параметра со структурным состоянием материала рассматривают исключительно на качественном уровне.

При исследовании статической трещиностойкости листового проката высокопрочной среднелегированной стали с пределом текучести более 900 МПа были выявлены значительные различия значений сопротивления хрупким разрушениям для образцов сталей одной композиции легирования и близкого структурного состояния, имеющих с близкие значения прочности и пластичности при испытаниях на растяжение [234]. Серийные кривые, иллюстрирующие изменение значений параметров трещиностойкости с понижением температуры испытаний, для 3 образцов толстолистового проката исследуемых сталей представлены на рисунке 3.37.

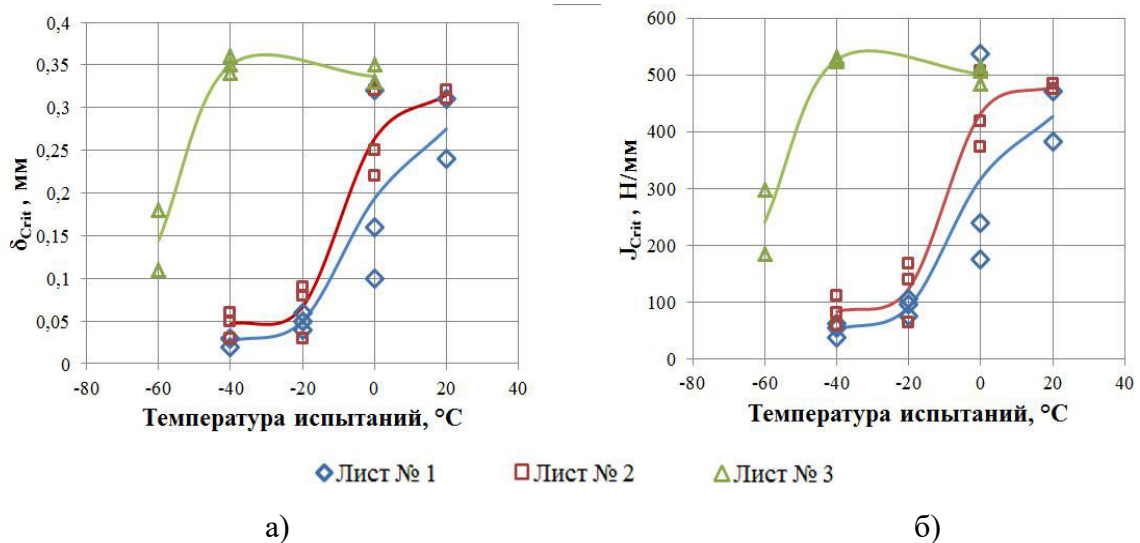


Рисунок 3.37 – Результаты испытаний на трещиностойкость: а) серийные кривые значений δ_{crit} ; б) серийные кривые значений J_{crit} . [234].

Анализ представленных кривых показывает, что в металле листа №1 хрупкие разрушения начинаются при температуре 0 °С, значения трещиностойкости этого материала самые низкие из исследованных. В металле листа № 2 хрупкие разрушения наблюдаются начиная с температуры –20 °С, тогда как в металле листа № 3, имеющем самую высокую трещиностойкость хрупкие разрушения зарегистрированы только при температуре –60 °С. В связи со значительной разницей в трещиностойкости металлопроката, практически не различающемся по химическому составу и механическим свойствам, имеющем одинаковую микроструктуру отпущенного мартенсита реечной морфологии, представляется важным провести количественные структурные исследования и выявить структурный параметр, определяющий различия трещиностойкости.

Исследования с использованием ОМ не выявили значимых различий загрязненности неметаллическими включениями и качественных различий микроструктуры. При количественном анализе размеров структурных элементов, разделенных границами повышенной травимости – пакетов, обнаружена корреляция среднего размера пакета и трещиностойкости. С увеличением среднего размера пакета трещиностойкость снижается. Кроме того, анализ полученных гистограмм распределения размеров пакетов показал, что образец, полученный из листа № 3, помимо минимального среднего размера пакета имеет и наиболее узкое распределение пакетов по размеру.

Количественный анализ тонкой структуры, выполненный на приготовленных фольгах с использованием ПЭМ, не выявил существенных различий в плотности дислокаций, их значения варьируются от $2,3 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ до $4,4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (в зависимости от компонента структуры). Также не выявлено существенных различий в размерах и объемной плотности карбидной фазы, можно лишь отметить, что размеры специальных карбидов в листе №1 несколько меньше по сравнению с другими образцами, тогда как их объемная плотность несколько больше (детализированные результаты представлены в Таблице 3.2). В качестве выявленных различий микроструктуры следует отметить, что в образцах №1 и № 2 с малой трещиностойкостью суммарное содержание реечного и высокотемпературного мартенсита выше, чем в образце № 3. Вместе с тем наибольшее содержание бейнита наблюдается в образце № 3 с максимальной трещиностойкостью. Тем не менее принимать столь незначительную разницу в содержании компонентов микроструктуры, полученную в пределах очень небольшого участка на приготовленной тонкой фольге, за основополагающее различие вряд ли стоит.

Таблица 3.2 – Результаты количественного анализа параметров тонкой структуры методом ПЭМ

Лист	Характеристика компонентов		Компоненты структуры		
			Реечный мартенсит РМ	Высокотемпературный мартенсит (самоотпуска) МС	Пластины мартенсита и реечный бейнит РБ
№1	Объёмная доля, %		60	10	30
	Размер реек (фрагментов), мкм		0,12	2,23	0,43
	Плотность дислокаций, $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$		5,4	2,3	6,9
	Карбиды на границах, нм		-	188	157
	Карбиды внутри зёрен	Размер, нм	9,1	70	9,1
Об. плотн., $\times 10^{20} \text{ м}^{-3}$		-	1,10	1,35	
№2	Объёмная доля, %		65	25	10
	Размер реек (фрагментов), мкм		0,12	2,23	0,43
	Плотность дислокаций, $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$		3,9	2,6	6,9
	Карбиды на границах, нм		-	188	105
	Карбиды внутри зёрен	Размер, нм	30	75	-
Об. плотн., $\times 10^{20} \text{ м}^{-3}$		-	0,77	-	
№3	Объёмная доля, %		75	15	10
	Размер реек (фрагментов), мкм		0,20	1,05	0,43
	Плотность дислокаций, $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$		3,5	3,8	6,9
	Карбиды на границах, нм		75	87	100
	Карбиды внутри зёрен	Размер, нм	-	70	-
Об. плотн., $\times 10^{20} \text{ м}^{-3}$		-	0,45	-	

Количественный анализ параметров структуры, проведенный с использованием метода ДОЭ, на участке размерами 100x100 мкм не выявил каких-либо качественных различий микроструктуры, а также значимых различий в размере мартенситных блоков и значениях разориентировок на границах зёрен. При исследовании СРЗ (блока) была лишь отмечена тенденция к снижению его среднего значения с увеличением номера образца и

повышения трещиностойкости, от 0.77° для образца № 1 до 0.73° для образца № 3. Однако полученные различия не превышают неопределенности, обусловленной методом определения этого параметра.

Анализ размеров ПАЗ, проведенный с использованием методики, изложенной в разделе 3.1, выявил отчетливую корреляцию размеров ПАЗ с трещиностойкостью. Максимальные значения среднего размера ПАЗ получены для образца № 1, имеющем наименьшее значение трещиностойкости, а минимальные – для образца № 3 с самой большой трещиностойкостью. На рисунке 3.38 представлены карты «качества дифракции» исследованных образцов с наложенными на них границами в интервале от 21° до 47° , отмечающими большую часть контуров ПАЗ.

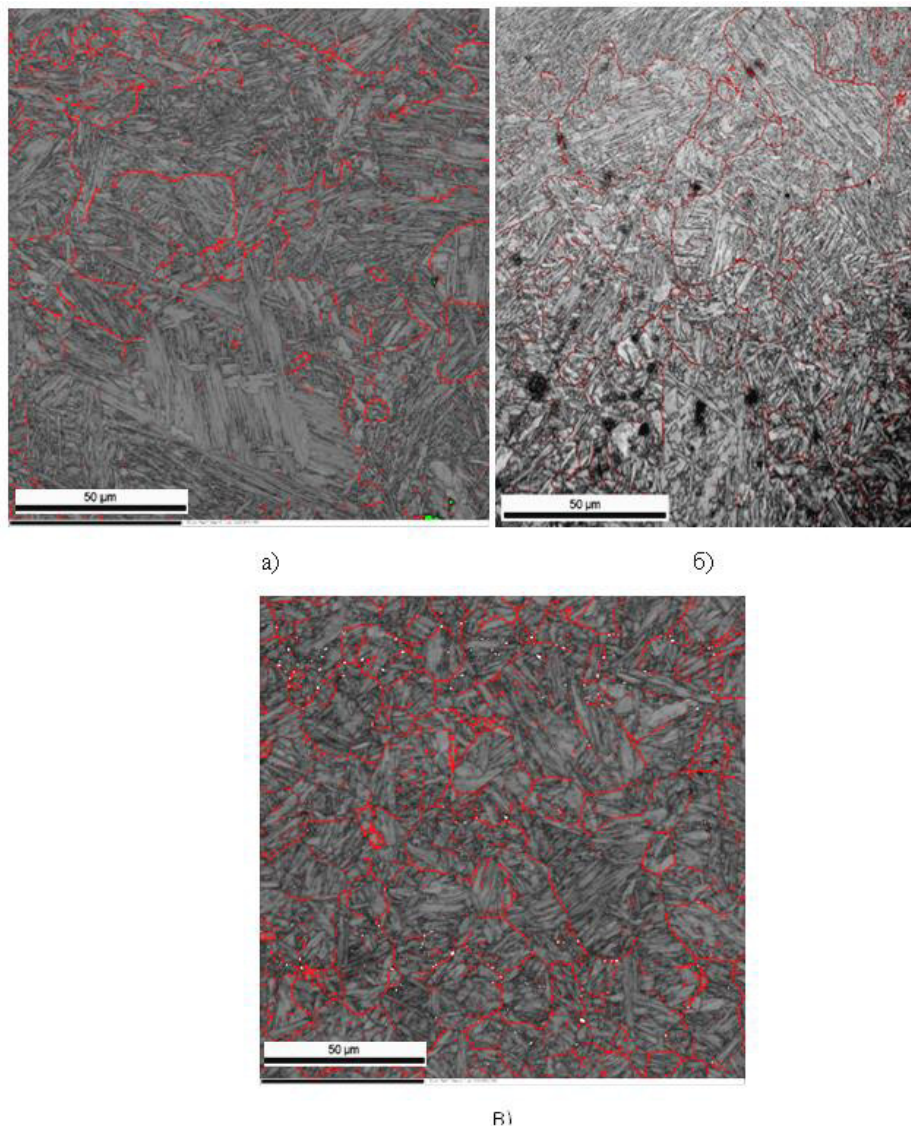


Рисунок 3.38 – Карты «качества дифракции» с нанесенными контурами границ ПАЗ, выявленных по критерию угла разориентировки в диапазоне $21 \div 47^\circ$.

Полученный результат подтверждается анализом поверхностей разрушения гладких разрывных образцов, испытанных при температуре $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Средний размер фасеток квазискола коррелирует с размерами ПАЗ. Следует отметить, что на фактуре образца листа № 3 отмечено наличие небольшого количества участков вязкого транскристаллитного разрушения, что может быть связано с большим содержанием в нем гранулярного бейнита, обнаруженного при исследованиях методом ПЭМ. Полученный результат согласуется с выявленными с помощью ОМ различиями в размерах пакетов. Как правило, ПАЗ состоит из 3-4 пакетов, поэтому вполне естественно, что с изменением средних размеров ПАЗ синбатно будет изменяться и средний размер пакетов.

Таким образом, исследования размеров ПАЗ позволили выявить корреляцию этого параметра с трещиностойкостью, а также с размером фасетки квазискола, наблюдаемой на поверхности излома при температуре $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Предложенный экспресс-метод выявления границ ПАЗ в низколегированных сталях мартенситного и бейнитного класса на основе выделения диапазона углов разориентировок $21\div 47\text{ }^{\circ}$ на границах зерен превращенной структуры позволяет выявить значительную долю границ ПАЗ с использованием стандартного ПО для отображения информации о локальных ориентировках кристаллитов, накапливаемой при исследованиях методом ДОЭ. Оставшиеся разрывы контуров ПАЗ могут быть замкнуты по границам кристаллитов превращенной структуры с контролем правильности восстановления контура по ориентировке бейновских рефлексов на ПФ для семейства осей $\langle 001 \rangle_{\alpha}$, построенной в пределах выявленного контура ПАЗ.

2. Разработан автоматизированный метод реконструкции границ ПАЗ с помощью специализированного ПО на основе исключения всех границ кристаллитов превращенной структуры, лежащих вне пределов межвариантных разориентировок кристаллитов, сформировавшихся из одного ПАЗ, и последующего замыкания разрывов контуров по границам блоков превращенной структуры при последовательном уменьшении угла толерантности по алгоритму, исключающему многократное ветвление границ на тройных стыках блочной структуры.

3. Показано практически полное совпадение границ ПАЗ для стали мартенситно-бейнитного класса, выявленных с использованием критерия углов разориентировок $21\div 47\text{ }^{\circ}$ на границах зерен превращенной структуры и путем исключения

границ превращенной структуры, лежащих в пределах межвариантных разориентировок кристаллитов, сформировавшихся из одного ПАЗ.

4. Предложен метод расчета ориентировки ПАЗ по координатам базисных осей $\langle 001 \rangle_\gamma$ в системе координат макроосей образца, определяемым по ПФ для семейства осей $\langle 001 \rangle_\alpha$, построенной в пределах выявленного контура ПАЗ. По координатам осей $\langle 001 \rangle_\gamma$ рассчитывается матрица косинусов.

5. На примере построения карты ориентировок остаточного аустенита показана достоверность определяемых границ ПАЗ по критерию разориентировки границ зерен превращенной структуры от 21° до 47° , изменение ориентировки кристаллитов остаточного аустенита соответствует положению контуров границ ПАЗ.

6. Проведена верификация метода выявления границ ПАЗ с использованием вакуумного травления. Показано, что положение вытравленных канавок, образовавшихся на границах кристаллитов аустенита при выдержке в вакууме при температуре выше A_{c3} , соответствует положению границ ПАЗ, определенных с использованием диапазона углов разориентировок $21\div 47^\circ$. При этом установлено, что вакуумное травление в аустенитной области не позволяет достоверно выявить границы ПАЗ в сталях мартенситного класса, так как при повторном $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении происходит измельчение ПАЗ вследствие образования большого количества зародышей аустенитных кристаллов.

7. Адекватность определения ориентировок ПАЗ верифицирована с использованием микротекстурных исследований неоднородностей бейнитной структуры в трубных сталях. Показано, что установленная с использованием предложенного метода ориентировка ПАЗ, в пределах которого сформировалась острая текстурная компонента превращенной структуры (554)[22-5], с точностью до нескольких градусов соответствует ориентировке аустенитных зерен $\{110\}[112]$, для которых характерно формирование именно такой текстуры (554)[22-5] в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения.

8. Показано, что использование предложенного метода выявления границ ПАЗ эффективно при оптимизации режимов горячей деформации (штамповки) заготовок из износостойкой среднеуглеродистой стали, а также при исследованиях причин различия трещиностойкости листового проката высокопрочных мартенситных сталей.

**ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ α -ФАЗЫ
(ФЕРРИТА, БЕЙНИТА, МАРТЕНСИТА) В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ
ФЕРРИТО-БЕЙНИТНОГО И БЕЙНИТНО-МАРТЕНСИТНОГО КЛАССОВ НА
ОСНОВЕ ДАННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНИХ РАЗОРИЕНТИРОВОК В
ПРЕДЕЛАХ ЗЕРНА**

Обзор методов идентификации форм существования α -железа в низколегированных сталях различных классов, проведенный в разделе 1.3 литературного обзора, выявил с одной стороны значительный интерес различных групп исследователей к этой проблеме, с другой стороны показал, что не существует универсального подхода, позволяющего окончательно решить эту проблему. Было установлено, что методы, основанные на анализе спектров межвариантных разориентировок и анализе угловых отклонений от идеального ОС Курдюмова-Закса, требуют специального программного обеспечения и не могут быть использованы для экспресс-анализа, однако их использование может оказаться весьма эффективным для верификации методик. Проведенный анализ показал, что весьма эффективным для заявленной цели может оказаться использование СРЗ.

**4.1 Обоснование возможности использования СРЗ, рассчитываемой с помощью
стандартного ПО для обработки данных ДОЭ, для идентификации и
дифференциации форм существования α -железа в сталях**

Параметр СРЗ является короткодействующим, так как в основу его расчета положены различия ориентировок ближайших пикселов, рисунок 1.15, что делает его весьма чувствительным к кривизне кристаллической решетки. При накоплении карт 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 СРЗ чувствительна к плотности дислокаций в исследуемом материале, но ее значение также во многом определяется шагом сканирования. С другой стороны, усреднение значений разориентировок всех соседних пикселов в пределах зерна дает характеристику зерна как целого, что, несомненно, полезно для дифференциации различных форм существования α -железа. Как уже было отмечено в разделе 1.3.1, мартенсит, имеющий значительную кривизну кристаллической решетки и максимальную плотность дислокаций, имеет максимальные значения СРЗ, и, наоборот, полигональный феррит, кристаллическая

решетка которого содержит значительно меньше дислокаций, будет иметь минимальные значения СРЗ. Бейнит занимает промежуточное положение в ряду значений СРЗ сталей различных классов. Наличие такой дифференциации значений СРЗ, а также возможность расчета этого параметра с использованием стандартного ПО для обработки экспериментальных данных о локальных ориентировках кристаллитов в структурах исследуемых высокопрочных сталей позволяют предложить метод расчета СРЗ как основу для оперативной дифференциации различных форм существования α -железа и оценки их объемных долей, а также для определения их формы, размеров и взаимного расположения. Эти параметры во многом определяют комплекс эксплуатационных свойств высокопрочных сталей.

4.1.1 Обоснование диапазонов шкалы значений СРЗ для дифференциации форм существования α -железа

Предварительные исследования показали, что диапазон изменения значений СРЗ при переходе от полигонального феррита, имеющего минимальные значения кривизны кристаллической решетки, к закаленному мартенситу, имеющему максимальную кривизну кристаллической решетки, вполне достаточны для достоверной дифференциации различных форм существования α -железа. Значения неопределенности СРЗ вполне позволяют проводить качественную дифференциацию, более того чувствительность изменения значений СРЗ позволяет достоверно различать бейнитные и мартенситные структурные составляющие, имеющие различный уровень кривизны кристаллической решетки. Однако, для задач количественного структурного анализа необходимо провести градуировку непрерывного диапазона вариации значений СРЗ, создать шкалу значений, по которой тот или иной наблюдаемый структурный элемент можно надежно отнести к той или иной форме существования α -железа.

Для этого на ряде образцов различных структурных состояний сталей проведены исследования распределения значений СРЗ, а также определен уровень минимально различимых значений, определяемый, в основном, погрешностью определения значений локальной ориентировки кристаллитов. Было установлено, что значения СРЗ для конструкционных сталей, в основном, лежат в достаточно узком диапазоне, и для закаленных мартенситных структур, как правило, не превышают значения 1.2° . Погрешность определения локальной ориентировки кристаллитов была оценена при

сканировании участка монокристалла карбида кремния (SiC, тип кристаллической решетки - 6H). Эти монокристаллы с минимальной кривизной кристаллической решетки используются для полупроводниковых элементов микроэлектроники, выращиваются осаждением из газовой фазы, обеспечивающем минимальную деформацию роста, так как наличие дислокационной структуры катастрофически сказывается на их эксплуатационных характеристиках. Кроме того, высокая твердость карбида кремния обеспечивает отсутствие поверхностного наклепа при полировке поверхности пластины, вырезанной из монокристалла. При обработке массива данных из нескольких десятков тысяч значений локальной ориентировки кристаллита, получено значение среднеквадратичного отклонения от среднего значения 0.17° . Это значение и было принято за минимально достоверное различие определенных значений СРЗ.

Далее, для определения начального уровня градации шкалы определено значение СРЗ, полученной при сканировании участка шлифа автомобильной ферритной стали с содержанием углерода на уровне 0.01 %, подвергнутой термообработке при температуре 1100°C в течение 300 с, а затем охлажденной со скоростью 0.5 К/с. Структура стали представляет собой полигональный феррит. На исследуемом участке получено очень узкое распределение значений параметра СРЗ в интервале от 0.25° до 0.35° . Для образца трубной стали марки X80 структура полигонального феррита была также получена после охлаждения от температуры 1100°C со скоростью 1 К/с. На рисунке 4.1 представлены изображения микроструктуры исследованного участка, полученные в режиме «карта качества дифракции», карта СРЗ, а также распределение значений СРЗ на исследованном участке. На основании полученных результатов можно заключить, что минимальные значения шкалы, позволяющей идентифицировать наличие различных форм существования α -железа (первая ступень, позволяющая дифференцировать полигональный феррит), не должно превышать 0.4° . Основываясь на экспериментально полученных данных, учитывая минимальные достоверно различимые значения, представляется логичным разбить диапазон значений СРЗ для низколегированных высокопрочных малоуглеродистых сталей на 5 градаций. Для удобства расчетов значения минимального достоверного различия СРЗ округлены до 0.15° :

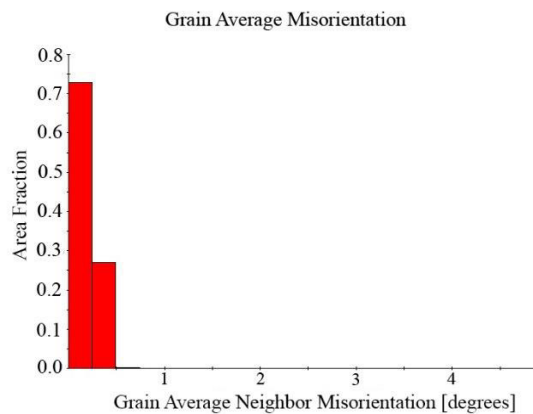
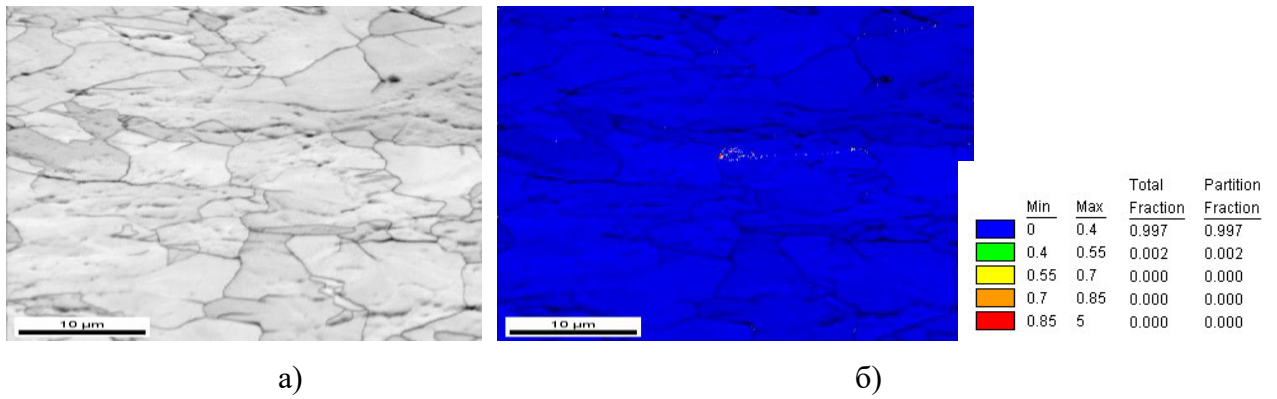
от 0° до 0.4° ;

от 0.4° до 0.55° ;

от 0.55° до 0.7° ;

от 0.7° до 0.85° ;

от 0.85° до 5° .



в)

Рисунок 4.1 – Полигональный феррит в стали X80 после охлаждения из аустенитной области со скоростью 1 К/с. Карта «качества дифракции» – а), карта СРЗ – б), распределение значений СРЗ – в).

4.1.2 Калибровка предлагаемой шкалы значений СРЗ для идентификации и дифференциации бейнитной и мартенситной составляющей в речных структурах высокопрочных низколегированных сталей

Для установления значений СРЗ, типичных для бейнитного и мартенситного состояния высокопрочных сталей исследованы две стали марки 09ХН2МД и 09ХН4МДФ, относимые к бейнитно-мартенситному и мартенситному классам соответственно [235]. Цилиндрические образцы сталей Ø 5 мм и длиной 10 мм нагревали до 950 °С со скоростью 5 К/с в вакуумной камере деформационно-закалочного dilatометра Dil 805 A/D фирмы «Bahg», выдерживали при этой температуре 300 с, а затем охлаждали с различными скоростями:

- сталь 09ХН2МД – 30 К/с и 5 К/с;
- сталь 09ХН4МДФ – 15 К/с и 0.5 К/с.

Для исследуемых сталей на основании многократно проведенных микроструктурных исследований известно, что при медленной скорости охлаждения, 5 К/с и меньше, в стали 09ХН2МД формируется чисто бейнитная структура, тогда как в стали 09ХН4МДФ при скорости охлаждения 15 К/с и больше – чисто мартенситная. Увеличение скорости охлаждения стали 09ХН2МД до 30 К/с приводит к появлению в ее структуре мартенситных структурных составляющих, тогда как снижение скорости охлаждения мартенситной стали 09ХН4МДФ приводит к появлению в ее структуре некоторого количества бейнита. После проведения термической обработки образцов по указанным режимам были изготовлены шлифы в плоскости, параллельной оси цилиндра. На последней стадии полировки использовали коллоидные абразивы для удаления наклепанного слоя с поверхности.

Дилатограммы, полученные при охлаждении образцов, а также изображения микроструктуры исследованного участка, полученные в режиме «карта качества дифракции» использовали для верификации исследуемого структурного состояния сталей и градуировки шкалы значений СРЗ. На рисунке 4.2 представлены дилатограммы, полученные при охлаждении образцов стали 09ХН2МД со скоростью 30 К/с и 5 К/с.

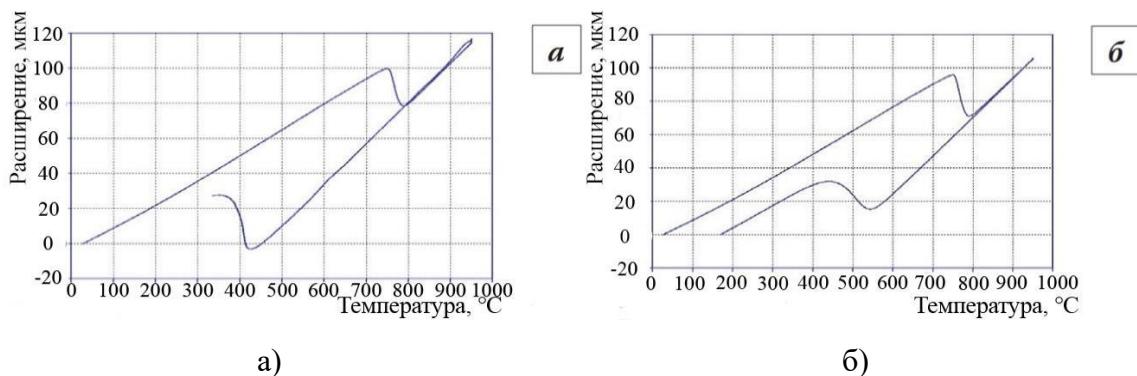
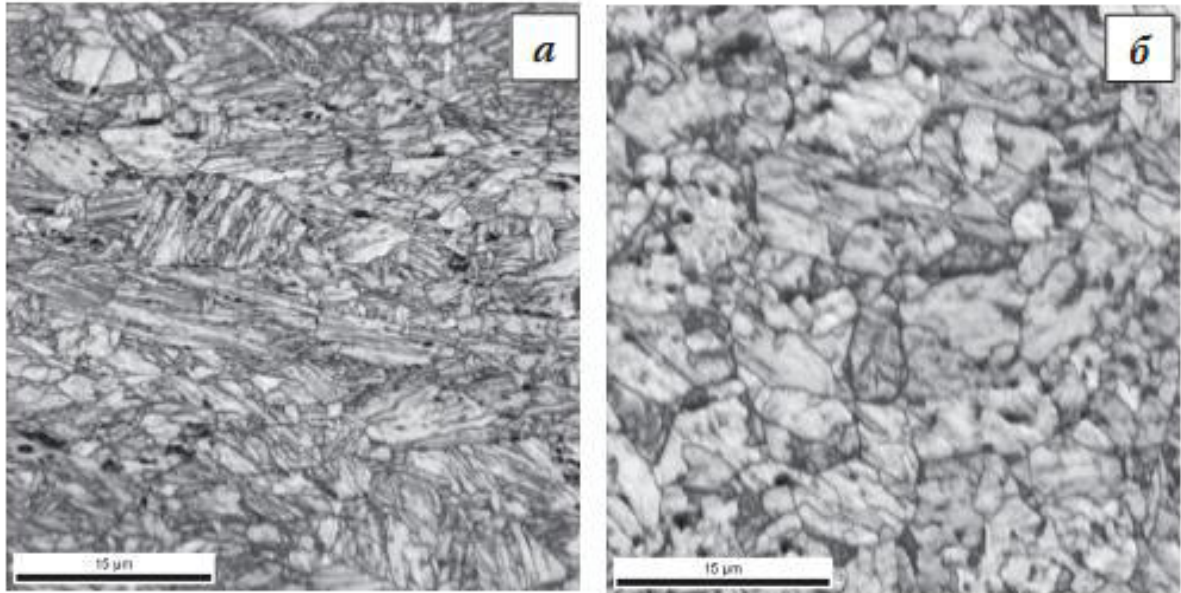


Рисунок 4.2 – Дилатограммы, полученные при нагреве образца стали 09ХН2МД со скоростью 5 К/с до температуры 950 °С и последующем охлаждении со скоростью 30 К/с – а), 5 К/с – б). [235].

Температура мартенситного превращения для этой стали составляет 410 °С. Анализ кривых охлаждения позволяет ориентировочно оценить относительное содержание бейнита и мартенсита по значениям температуры начала и конца полиморфного превращения. Так, при скорости охлаждения 5 К/с (рисунок 4.2-б) превращение начинается при температуре 570 °С и практически полностью завершается в бейнитном интервале температур, что позволяет заключить, что в полученной структуре доля мартенситной составляющей не будет превышать нескольких процентов. На основании значительного количества структурных исследований, выполненных ранее для стали

09ХН2МД, можно также заключить, что доля ферритной составляющей при рассматриваемой скорости охлаждения не может быть значительной. Этот вывод подтверждается анализом полученного изображения микроструктуры в режиме «карта качества дифракции» (рисунок 4.3 - б), на котором отчетливо видно, что микроструктура сформирована преимущественно блоками гранулярного бейнита.



а) б)
Рисунок 4.3 – Изображения микроструктуры образцов стали 09ХН2МД, полученные методом ДОЭ в режиме «карта качества дифракции» после охлаждения со скоростью 30 К/с – а), 5 К/с – б). [235].

По дилатограмме, полученной при скорости охлаждения 30 К/с, видно, что полиморфное превращение начинается в бейнитной области, примерно на 15 °С выше температуры мартенситного превращения, а заканчивается уже в мартенситной области. Анализ степени превращения при температуре 410 °С позволяет заключить, что полученная структура стали при рассматриваемой скорости превращения должна содержать сопоставимые количества бейнита и мартенсита. На изображении микроструктуры в режиме «карта качества дифракции» (рисунок 4.3 - а), наблюдается значительная доля реечных структур и относительно небольшая доля гранулярного бейнита. К сожалению, дифференцировать реечный бейнит и реечный мартенсит по изображению микроструктуры, полученному в режиме «карты качества дифракции», также, как и по изображению травленого микрошлифа с использованием ОМ, весьма затруднительно. Можно лишь сделать вывод о преобладании реечных структурных составляющих.

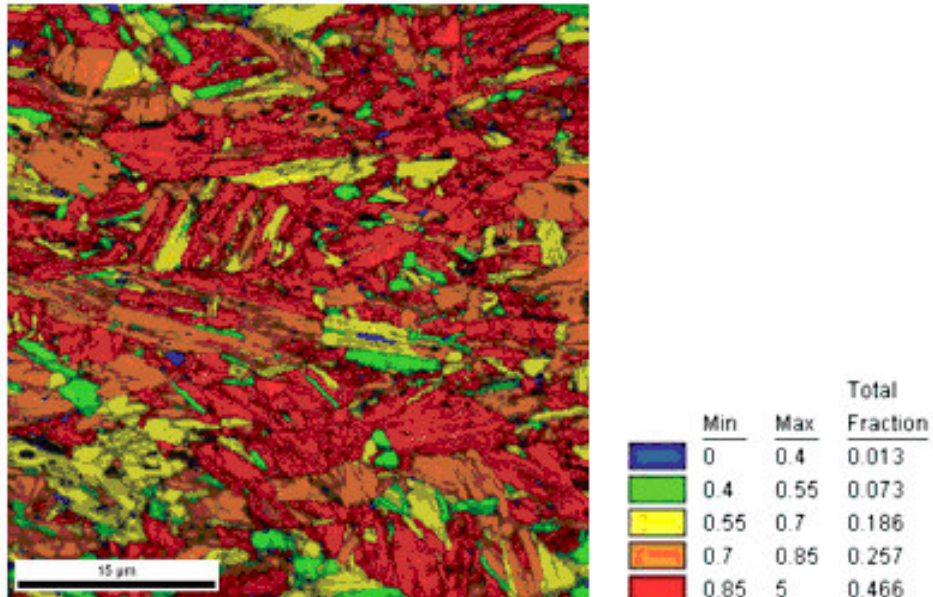
На рисунке 4.4 представлены карты распределения СРЗ для исследованных состояний стали 09ХН2МД, построенные с учетом предложенных выше градаций. При этом для отображения значений СРЗ принята «тепловая шкала», в которой синий «холодный» цвет соответствует минимальным значениям, а красный «горячий» – максимальным. Увеличение значений СРЗ от минимального к максимальному кодируется постепенным переходом от промежуточных «холодных» цветов к более «горячим»: зеленый – желтый – оранжевый.

Анализ карты СРЗ для «чисто» бейнитной структуры, полученной при скорости охлаждения 5 К/с, показывает, что для гранулярного бейнита стали 09ХН2МД характерны зеленый, желтый и оранжевый цвета по предложенной шкале, причем преобладают зеленый и желтый. Незначительное количество красных островков, соответствующих мартенситной структуре не превышает 5 %. Незначительное количество синих островков, соответствующих ферритным структурам (около 1 %), находится в пределах ошибки метода. Таким образом, основываясь на результатах дилатометрического анализа и полученных изображениях структуры, можно заключить, что в соответствии с градациями выбранной цветовой шкалы бейнитной структуре стали 09ХН2МД соответствуют зеленый, желтый и оранжевый цвета, т.е. диапазон значений СРЗ от 0.40 ° до 0.85 °.

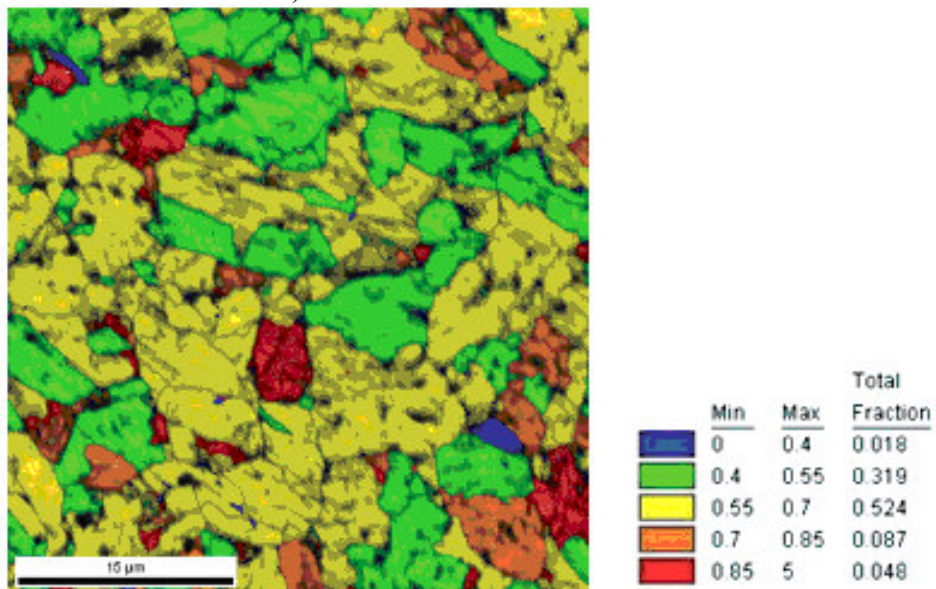
Напротив, в структуре, полученной после охлаждения со скоростью 30 К/с, преобладает красный цвет, занимающий практически половину площади исследованного участка (46.6 %), что весьма близко к оценке доли мартенсита, полученной на основании анализа кинетики превращения по кривой охлаждения (рисунок 4.2 –а). Практически столько же (44.5 %) приходится на бейнитную составляющую, выявленную в соответствии с проведенной калибровкой по «чисто» бейнитной структуре.

Для стали мартенситного класса 09ХН4МДФ, температура мартенситного превращения которой составляет $M_s = 400$ °С, дилатометрические кривые охлаждения при скоростях 15 К/с и 0.5 К/с представлены на рисунке 4.5. При скорости охлаждения 15 К/с превращение начинается при температуре, незначительно превышающей M_s , однако в большей степени протекает при температуре ниже точки M_s . При скорости охлаждения 0.5 К/с превращение начинается при температуре около 480 °С и практически полностью заканчивается выше температуры мартенситного превращения. На основании полученных данных по температурам начала и конца превращения, а также, основываясь на многочисленных микроструктурных исследованиях, выполненных при разработке и совершенствовании технологии производства исследуемой стали, можно полагать, что

при скорости охлаждения 15 К/с будет получена преимущественно мартенситная структура, а при скорости охлаждения 0.5 К/с преимущественно бейнитная.



а)



б)

Рисунок 4.4 – Карты распределения CR3 и объемные доли для каждой градации значений CR3 образцов стали 09XN2MD после охлаждения со скоростью 30 К/с – а), 5 К/с – б). [235].

На рисунке 4.6 представлены изображения микроструктуры участков исследуемой стали, построенные по дифракционным данным в виде «карты качества дифракции». Видно, что оба участка имеют выраженную речную морфологию, однако дифференцировать бейнитную и мартенситную составляющую по изображениям

микроструктуры при относительно небольшом увеличении весьма затруднительно. Карты распределения СРЗ, построенные по описанной выше схеме представлены на рисунке 4.7.

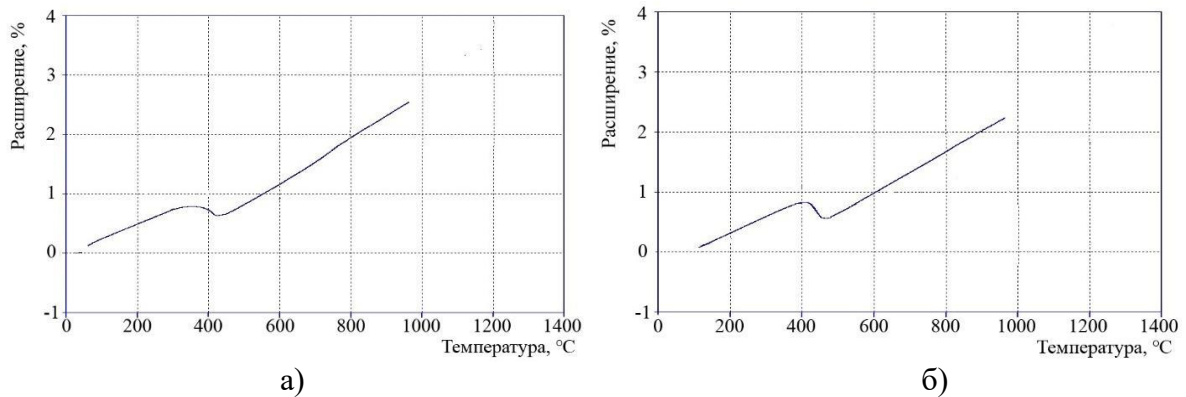


Рисунок 4.5 – Дилатометрические кривые охлаждения образцов стали 09XN4MDФ от температуры 950 °С со скоростью 15 К/с – а), 0.5 К/с – б).

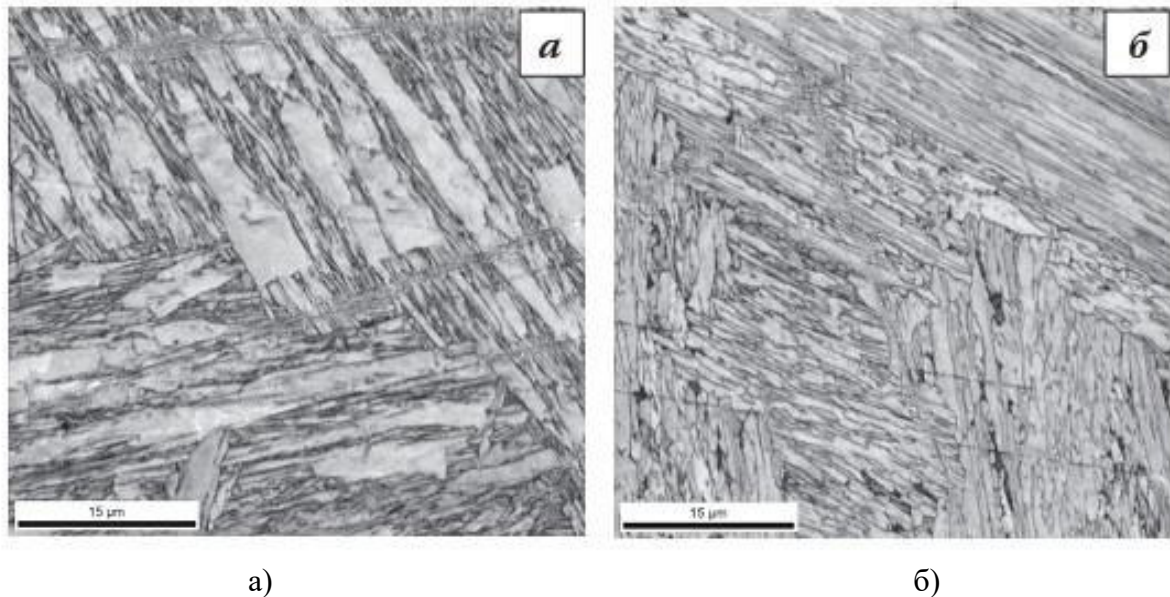
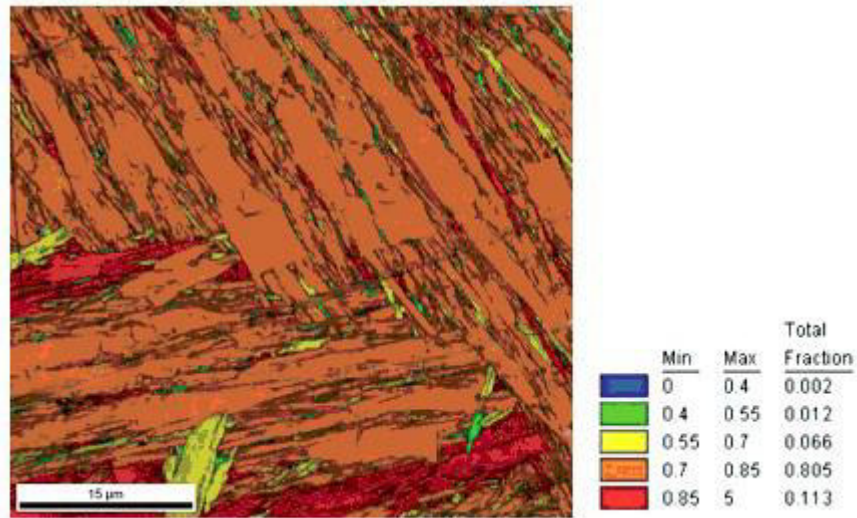


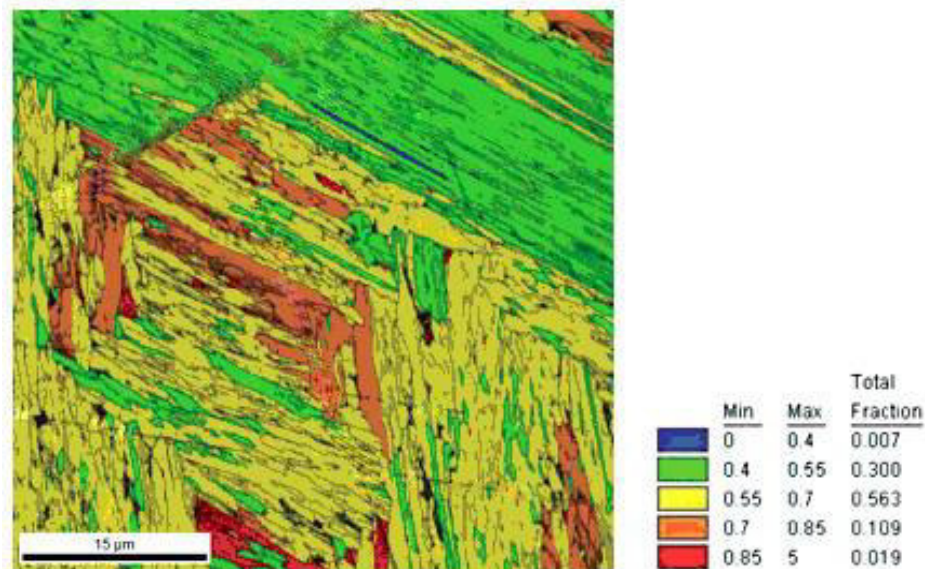
Рисунок 4.6 – Изображения микроструктуры образцов стали 09XN4MDФ, полученные методом ДОЭ в режиме «карта качества дифракции» после охлаждения со скоростью 15 К/с – а), 0.5 К/с – б). [235].

В отличие от изображений микроструктуры в режиме «карта качества дифракции» цветные карты распределения СРЗ демонстрируют принципиальные различия. На карте участка стали, охлажденной со скоростью 0.5 К/с (рисунок 4.7-б), как и ожидалось, преобладают градации цвета, характеризующие бейнитную структуру: зеленый и желтый в соответствии с предложенной шкалой значений СРЗ. В то же время преимущественно оранжевый цвет карты (соответствующий интервал значений параметра СРЗ - $0,70^\circ < \Delta < 0,85^\circ$) для участка стали, охлажденной со скоростью 15 К/с (рисунок 4.7-а) выглядит достаточно неожиданно. Для мартенситной структуры в стали 09XN2МД на

карте распределения СРЗ (рисунок 4.4-а) преобладает красный цвет (значения параметра СРЗ более $0,85^\circ$). Тем не менее температурный интервал превращения, лежащий ниже точки мартенситного превращения и многолетние микроструктурные исследования сталей этого класса, в том числе и методом ПЭМ, обеспечивающие достоверную дифференциацию структурных составляющих по морфологическим особенностям тонкой структуры, не позволяют усомниться в преобладании мартенситной составляющей в структуре высокопрочной стали, закаленной со скоростью 15 К/с.



а)



б)

Рисунок 4.7 – Карты распределения СРЗ и объемные доли для каждой градации значений СРЗ образцов стали 09ХН4МДФ после охлаждения со скоростью 15 К/с – а), 0.5 К/с – б). [235].

По-видимому, диапазон значений СРЗ, характерный для структуры закаленного мартенсита стали 09ХН4МДФ, несколько отличается от диапазона значений, наблюдаемых в стали 09ХН2МД. Вероятно, различия градаций бейнита и мартенсита по

значениям СРЗ для высокопрочных сталей разной степени легирования обусловлены значительно большим сопротивлением деформации при температуре превращения, характерным для более легированной стали. 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. Параметр СРЗ по своему физическому смыслу коррелирует именно с деформационными искажениями кристаллитов, а не с действующими решеточными напряжениями фазового превращения, вследствие чего шкалу его значений, используемую для дифференциации элементов структуры низколегированных сталей, необходимо калибровать для каждого типа стали. С учетом изменения градации шкалы СРЗ для высокопрочной стали 09ХН4МДФ при скорости закалки 15 К/с в структуре присутствует 92 % мартенситной составляющей, а при скорости закалки 0.5 К/с – около 13 %.

Предложенный подход к определению форм существования α -железа в высокопрочных конструкционных сталях на основе расчета значений СРЗ по данным о локальных ориентировках, позволяет не только эффективно различать бейнитные и мартенситные составляющие в структурах речного типа, что весьма затруднительно сделать по морфологическим признакам, но и открывает возможность для проведения количественных оценок их содержания на представительных участках исследуемых образцов. Ранее достоверная идентификация проводилась только с использованием ПЭМ по морфологическим особенностям тонкой структуры, что представляет собой весьма трудоемкий процесс. При этом объект для исследования приготавливается в случайно выбранном участке, и размеры анализируемой области достаточно малы. Использование метода ДОЭ позволяет исследовать представительные участки приготовленных шлифов в автоматическом режиме. Кроме того, совместное использование ОМ и ДОЭ позволяет выявить как характерные участки структуры, так и локализованные особенности на травленном шлифе большой площади, зафиксировать их положение с помощью реперов, а затем после приготовления шлифа с удаленным с поверхности наклепанным слоем провести исследования отмеченных объектов с использованием ДОЭ.

4.2 Верификация метода идентификации бейнита и мартенсита в речных структурах высокопрочных низколегированных сталей

Для проверки достоверности идентификации бейнитной и мартенситной составляющей в закаленной стали 09ХН2МД по значению параметра СРЗ (менее 0.85° -

бейнит, более 0.85° - мартенсит) использованы данные Н.Ю. Золоторевского. С помощью программы MTEX рассчитаны относительные протяженности межвариантных границ для исследованных участков, представленных на рисунке 4.4 (методология расчета представлена в работе [226]). Гистограммы относительной протяженности межвариантных границ представлены на рисунке 4.8.

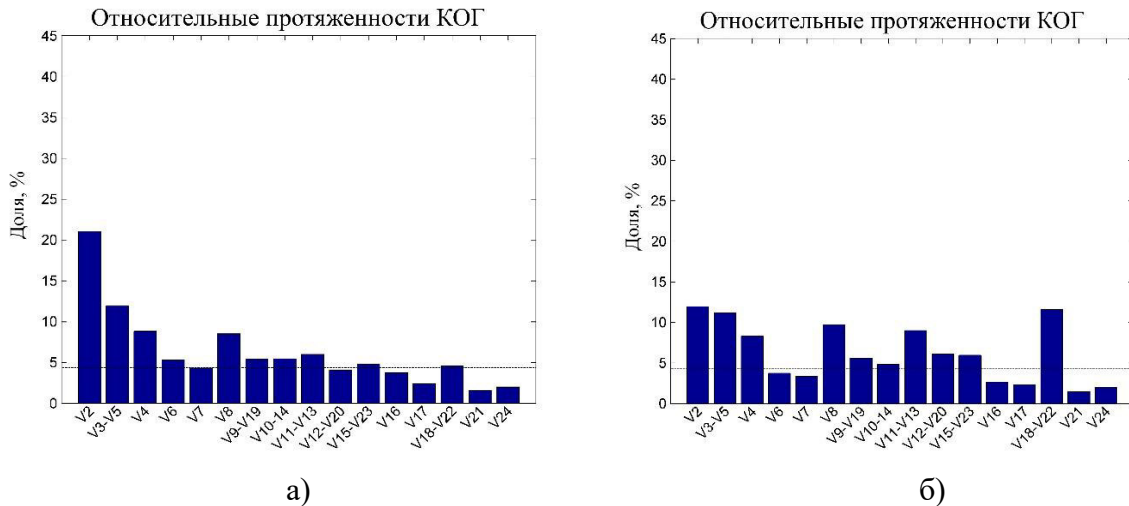


Рисунок 4.8 – Гистограммы относительной протяженности межвариантных границ, рассчитанные: а) - для участка образца стали 09ХН2МД, охлажденного со скоростью 30 К/с, представленного на рисунке 4.3-а и 4.4-а, б) - для участка образца стали 09ХН2МД, охлажденного со скоростью 5 К/с, представленного на рисунке 4.3-б и 4.4-б. Данные предоставлены Н.Ю. Золоторевским.

На гистограмме, полученной для участка образца, охлажденного со скоростью 30 К/с (рисунок 4.8-а), выявляются отчетливые особенности характеризующие нижний бейнит, а именно, значительная протяженность границ вариантов V2 и V3-V5, V8 и V11-V13, а также протяженность границ вариантов V6 и V8, превышающая среднее значение [112]. В то же время на этой гистограмме на характерные признаки бейнитной структуры накладываются особенности, характеризующие структуру мартенсита, а именно, повышенная протяженность границ вариантов V4 [112]. Таким образом, анализ гистограммы распределения относительной протяженности межвариантных границ подтверждает присутствие мартенситной и бейнитной составляющих микроструктуры, что и было продемонстрировано при построении карты CPЗ (рисунок 4.4-а).

На гистограмме, полученной для участка образца, охлажденного со скоростью 5 К/с (рисунок 4.8-б) проявляются признаки, характерные для среднетемпературного и верхнего бейнита. Высокую протяженность имеют границы вариантов V8 и V11-V13, протяженность границ вариантов V2 и V3-V5 значительно меньше по сравнению с нижним бейнитом [112]. Относительно высокая интенсивность варианта V4 обусловлена

присутствием в структуре верхнего бейнита. Таким образом, данные относительной протяженности межвариантных границ также согласуются с построенной картой СРЗ, на которой бейнитная составляющая, идентифицированная по предложенной шкале, занимает более 90 % площади.

Проверка достоверности определения граничного значения СРЗ для стали 09ХН4МДФ, разделяющего бейнит и мартенсит, при 0.7° также проведена с использованием относительной протяженности межвариантных границ. На рисунке 4.9 представлены соответствующие гистограммы, рассчитанные по данным ДОЭ, полученным для участков стали, представленных на рисунках 4.6 и 4.7. Гистограмма (рисунок 4.9-а), полученная для участка стали после охлаждения со скоростью 15 К/с имеет типичный для мартенситной структуры вид. Интенсивность пиков V2 и V3-V5 различается незначительно и существенно превышает равновероятное значение при случайном распределении вариантов, высота пиков V4, V6 и V8 несколько больше равновероятного значения [112]. В свою очередь, вид гистограммы для участка стали, охлажденной со скоростью 0.5 К/с, характерен для нижнего бейнита. Преобладают варианты V2 и V3-V5, но высота пика V2 в несколько раз превышает высоту пика V3-V5, высота пиков V4 и V8 значительно ниже равновероятного значения [112]. Таким образом, данные об относительной протяженности межвариантных границ подтверждают преобладание мартенситной структуры после закалки со скоростью 15 К/с и структуры низкотемпературного бейнита после закалки со скоростью 0.5 К/с.

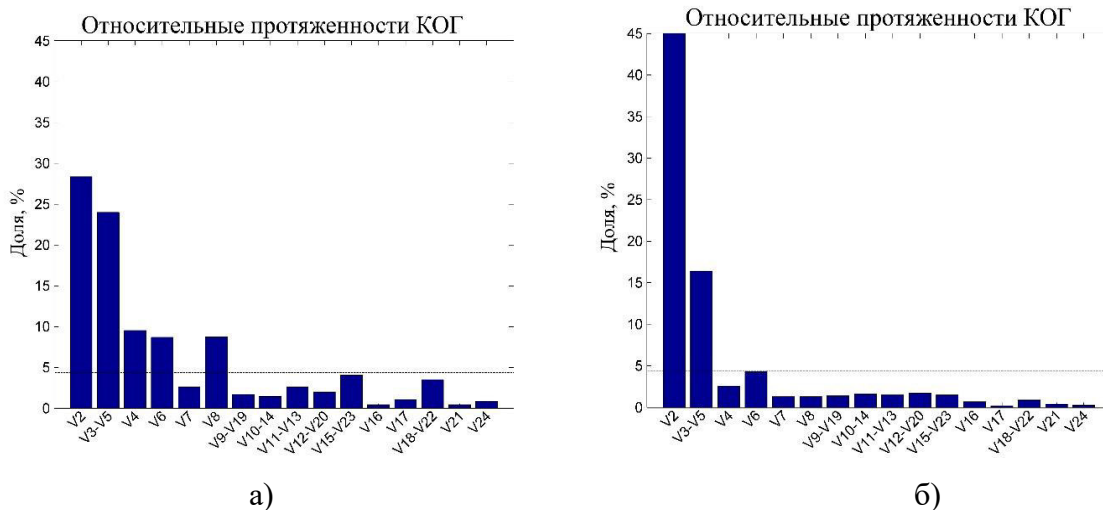


Рисунок 4.9 – Гистограммы относительной протяженности межвариантных границ, рассчитанные: а) - для участка образца стали 09ХН4МДФ, охлажденного со скоростью 15 К/с, представленного на рисунках 4.6-а и 4.7-а, б) - для участка образца стали 09ХН4МДФ, охлажденного со скоростью 0.5 К/с, представленного на рисунках 4.6-б и 4.7-б. Данные предоставлены Н.Ю. Золоторевским.

На основании проведенной калибровки шкалы значений СРЗ с использованием данных по температурам начала и конца превращения, морфологическим особенностям микроструктуры, многолетнему опыту структурных исследований, а также данных об относительной протяженности межвариантных границ можно заключить, что для стали 09ХН2МД в закаленном состоянии характерный интервал значений для бейнитной составляющей лежит в пределах от 0.4° до 0.85° , а мартенситная составляющая имеет значения СРЗ более 0.85° . Для стали 09ХН4МДФ в закаленном состоянии граница между бейнитной и мартенситной составляющей несколько сдвигается. Характерный интервал значений для бейнитной составляющей лежит в пределах от 0.4° до 0.70° , а мартенситная составляющая имеет значения СРЗ выше 0.70° . Необходимо отметить, что для достоверной идентификации и дифференциации необходимо проводить калибровку шкалы СРЗ для каждого типа стали, несмотря на сходный характер изменения значений СРЗ с изменением типа структурных составляющих низколегированных сталей.

4.3 Использование карт распределения СРЗ для дифференциации и идентификации ферритной и бейнитной составляющей в трубных сталях

Предложенная шкала дифференциации различных форм существования α -железа успешно работает и в случае разделения бейнитной и ферритной структурной составляющей в трубных сталях класса прочности Х80 и Х100. На рисунке 4.10 представлены карты «качества дифракции», ориентировок и СРЗ на участке шлифа трубной стали категории прочности Х80 после нагрева образца листового проката до температуры 950°C , охлаждения со скоростью 5 К/с до температуры 750°C , деформации при этой температуре на 30 % со скоростью 0.5 с^{-1} с последующим охлаждением со скоростью 15 К/с.

Образец трубной стали на представленных картах имеет выраженную ферритно-бейнитную структуру. На карте СРЗ участки дисперсного, частично фрагментированного верхнего бейнита попадают в область зеленой цветовой градации со значениями СРЗ от 0.4° до 0.55° , небольшой участок нижнего бейнита, попавший в градацию желтого цвета с более высоким значением СРЗ имеет достаточно острые неровные края. Ориентировка этого участка свидетельствует, что он представляет собой достаточно крупный кристаллит α -железа, по-видимому, образовавшийся при более низкой температуре из ПАЗ, края которого уже затронуты кристаллитами феррита, прорастающими из соседних аустенитных зерен. Ряд достаточно крупных кристаллитов, попавших в синюю область

градации СРЗ со значениями менее 0.4° имеет сильно вытянутую форму, нехарактерную для зерен полигонального феррита, морфологически напоминающую структуры реечного бейнита. Тем не менее, значения СРЗ отчетливо указывают на весьма высокую степень совершенства кристаллической решетки этих кристаллитов. По мнению экспертов в области структуры высокопрочных и трубных сталей эти участки представляют собой видманштеттовый феррит, сформировавшийся при деформации трубной стали в межкритическом температурном интервале.

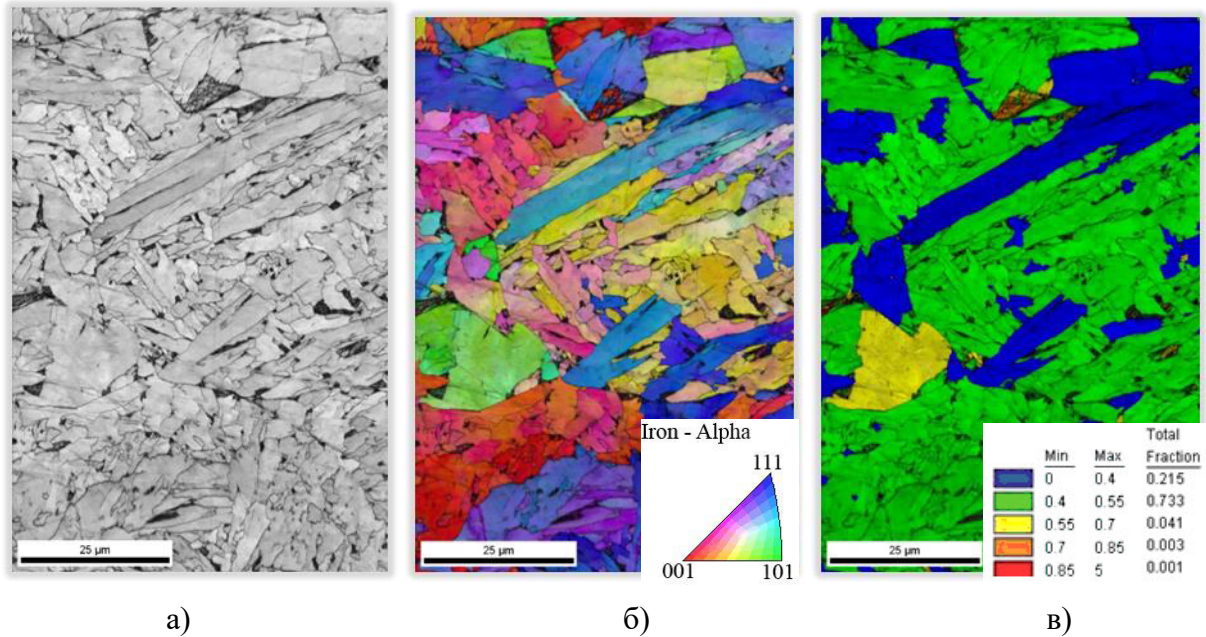


Рисунок 4.10 – Карта «качества дифракции» -а), карта ориентировок – б), карта СРЗ - в) для участка трубной стали категории прочности Х80 после закалки со скоростью 15 К/с.

Представленный пример показывает, что обоснованная шкала значений СРЗ позволяет эффективно различать и ферритные, и бейнитные составляющие трубных сталей. В отдельных случаях она позволяет не только дифференцировать различные структурные составляющие, но и давать информацию о нюансах протекания фазового превращения в трубных сталях, подвергнутых деформации и последующей закалке.

4.4 Уточнение ориентационных соотношений для бейнитного и мартенситного превращения высокопрочных низкоуглеродистых сталей

Вследствие ряда недостатков, присущих методам установления ОС в низкоуглеродистых сталях, предложенных в ранее выполненных работах, а именно, необходимость реконструкции ПАЗ для установления ОС [111, 120, 236], в результате

чего ОС может быть определено только для ограниченного количества ПАЗ, предложен более простой метод установления ОС [213]. Этот метод не требует реконструкции ПАЗ и использует весь массив ориентировок, полученных с исследуемого участка, что существенно повышает статистическую достоверность установления ОС. Метод основан только на исследовании межзеренных разориентировок, и на его достоверность не влияют градиенты ориентировок в деформированных ПАЗ. Логично предположить, что значительно большая часть межблочных границ в бейнитных и мартенситных структурах расположены внутри границ ПАЗ, и только их незначительная часть совпадает с границами ПАЗ. В пределах ПАЗ в соответствии с ОС Курдюмова-Закса формируется 24 варианта ориентировок кристаллитов превращенной структуры. Вследствие того, что межвариантные разориентировки на границах блоков задаются ОС, оно может быть определено при наличии достаточного массива данных о межблочных разориентировках. Для определения ОС необходимо найти его параметры, которые давали бы минимальное квадратичное отклонение Δ между экспериментально определенным массивом данных межблочных разориентировок и рассчитанным с использованием ОС. Для поиска минимального значения Δ использована итерационная процедура, основанная на следующем:

$$M_i, i = 1, n \quad (4.1),$$

где M_i – массив разориентировок между всеми пикселями i , разделенными границами с заданным углом толерантности ϵ , n – общее количество пар разориентировок. Массив межвариантных разориентировок для 24 вариантов j рассчитанный по заданному ОС:

$$(\varphi_1^{OR}, \Phi^{OR}, \varphi_2^{OR}) \quad (4.2)$$

имеет вид:

$$V_j = V_j(\varphi_1^{OR}, \Phi^{OR}, \varphi_2^{OR}), j = 1, 24 \quad (4.3).$$

Отклонение между экспериментально измеренными разориентировками и рассчитанными по заданному ОС имеет вид:

$$\delta_i(\varphi_1^{OR}, \Phi^{OR}, \varphi_2^{OR}) = \min_{j=1,24} (\delta_{ij}(M_i, V_j)), \quad (4.4),$$

где δ_{ij} – угловое отклонение между M_i и V_j .

Далее, следуя итерационной процедуре необходимо найти значение ОС, обеспечивающее минимальное отклонение между экспериментально определенным массивом данных межблочных разориентировок и рассчитанным с использованием ОС.

$$\Delta(\varphi_1^{OR}, \Phi^{OR}, \varphi_2^{OR}) = \min \quad (4.5).$$

При этом используют следующее допущение: рассматривая весь массив межпиксельных разориентировок, исключают из расчета разориентировки, имеющие значения меньше, чем $\theta < 2^\circ$, а затем оптимизируют значение угла толерантности, таким образом, чтобы при исключении значений разориентировок меньших, чем значение угла толерантности

$$(\bar{\delta}_k = [\delta_i < \varepsilon]) \quad (4.6)$$

суммарная длина границ, для которых выполняется ОС была более 90 %.

Затем для остального массива из m разориентировок рассчитывают оптимальное ОС:

$$\Delta(\varphi_1^{OR}, \Phi^{OR}, \varphi_2^{OR}) = \sum_{k=1}^m (\bar{\delta}_k)^2 / m \quad (4.7).$$

Для сокращения времени расчета поиск оптимального ОС проводят в две стадии. На первой задают достаточно большой шаг изменения углов ОС, а затем, обнаружив максимум, проводят оптимизацию с малыми изменениям углов ОС для поиска оптимального значения. На рисунке 4.11 представлены зависимости суммарной длины границ от значения угла толерантности для двух состояний высокопрочной стали, закаленной на мартенсит со скоростью 30 К/с, различающихся средним размером ПАЗ, составляющим для стали M_f 80 мкм, а для стали M_c 160 мкм. Для сравнения представлены зависимости, рассчитанные для этих сталей по оптимизированному ОС – (Opt) и по идеальному ОС Курдюмова-Закса – (KS).

Отчетливо видно, что для оптимизированного ОС доля границ, соответствующих ОС, превышает 90 % уже при значении угла толерантности 5° , тогда как для идеального ОС Курдюмова-Закса только при значении 8° , то есть ОС Курдюмова-Закса выполняется только для достаточно больших межблочных разориентировок. При этом также отчетливо видно, что уменьшение размеров ПАЗ в два раза лишь незначительно изменяет долю межблочных границ, соответствующих ОС, то есть влияние размера ПАЗ на полученные значения ОС незначительно.

Для проверки адекватности предложенного метода авторами проведены сопоставительные расчеты ОС по данным ДОЭ, полученным не менее чем для 3 участков образцов двух высокопрочных сталей после различных вариантов термомеханической обработки. В качестве объекта исследования использованы стали 09ХН2МД и 09ХН4МДФ, для стали 09ХН4МДФ исследовано 2 исходных состояния, различающихся размером ПАЗ. Режимы термомеханической обработки представлены в Таблице 4.1.

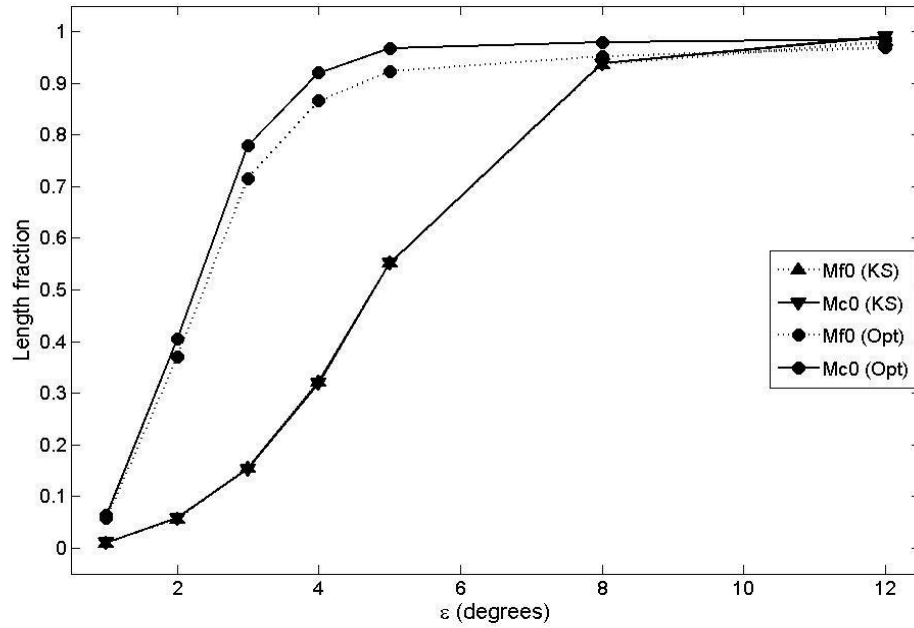


Рисунок 4.11 – Доля межблочных границ, близких к межвариантным, в зависимости от угла толерантности ϵ , для двух мартенситных сталей, различающихся размером ПАЗ, рассчитанная по оптимизированному ОС и по идеальному ОС Курдюмова-Закса [213].

Таблица 4.1.

Режимы термомеханической обработки исследуемых сталей

Образец	Размер аустенитного зерна d_γ , мкм	Степень деформации ϵ	Скорость охлаждения v , К/с
09ХН4МДФ - Mf0	80	0	30
09ХН4МДФ - Mf30	80	0.36	30
09ХН4МДФ - Mf50	80	0.69	30
09ХН4МДФ - Mc0	160	0	30
09ХН4МДФ - Mc30	160	0.36	30
09ХН4МДФ - Mc50	160	0.69	30
09ХН2МД - B5	47	0	5
09ХН2МД - B50	47	0	50
09ХН2МД - B50a	47	0.36	50

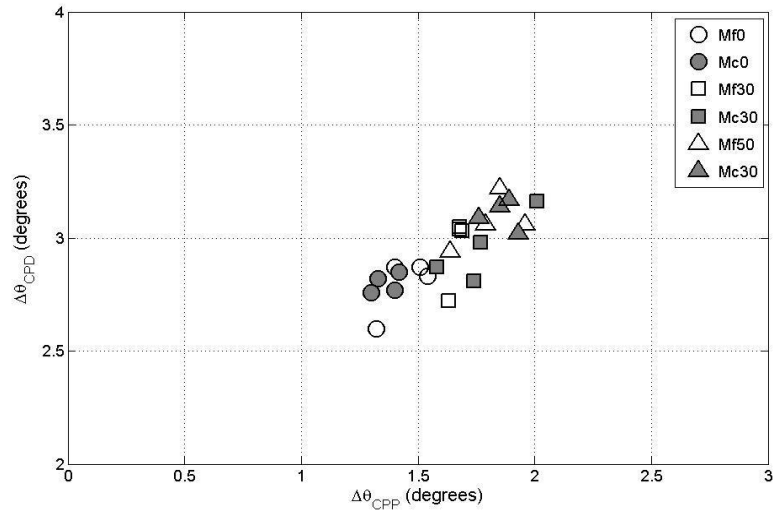
Деформация образцов проведена при температуре 850 °С для исследования ее влияния на ОС. При этом образцы, вырезанные из листового проката, были нагреты до 1100 °С, выдержаны в течение 5 минут, затем охлаждены до температуры деформации со скоростью 5 К/с, продеформированы до заданной степени со скоростью 1 с⁻¹, а затем охлаждены со скоростью, указанной в Таблице 4.1. Сопоставление значений ОС,

полученных на различных участках одного и того же образца, показало, что угловое отклонение не превышает 0.3° , что свидетельствует о высокой воспроизводимости проведенных расчетов. Показано, что изменение средних размеров ПАЗ от 80 до 160 мкм в стали «М» практически не влияет на ОС. Деформация при температуре 850°C повышает угловое отклонение от идеального ОС и для ПУП, и для ПУН, как для бейнитной, так и для мартенситной структуры (рисунок 4.12 а) и б)). Сопоставление представленных зависимостей отчетливо показывает, что диапазон угловых отклонений от идеального ОС для бейнитных структур значительно больше и в большей степени, чем для мартенситных структур зависит от условий превращения:

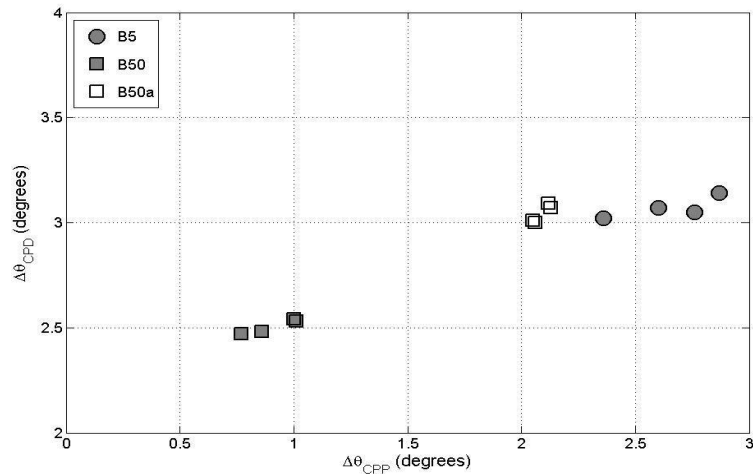
- скорости охлаждения;
- температуры превращения;
- деформации аустенита перед превращением.

При этом наличие широкого интервала угловых отклонений ОС позволяет на основе экспериментально полученных данных об ориентировках с высокой достоверностью определять температуру превращения и скорость охлаждения, что может оказаться весьма полезным при исследованиях толстолистового проката высокопрочных сталей.

Анализ усредненных значений угловых отклонений от идеального ОС, показал, что низкотемпературный бейнит, полученный в образце В50, имеет минимальные угловые отклонения ПУП и ПУН в ряду исследованных образцов и по этим параметрам приближается к ОС Гренингера-Трояно. Напротив, образец В5, претерпевающий превращение в широком интервале температур от 590°C до 410°C , имеет максимальные значения угловых отклонений, заметно превышающие значения, полученные для мартенситных структур. Этот факт связан с особенностями самоаккомодации деформации превращения в бейнитных и мартенситных структурах, в первую очередь, с пластичностью аустенита при более высоких температурах превращения. Сопоставление полученных результатов с опубликованными данными по изотермическому превращению в широком интервале временных выдержек [118] показывает, что полученные значения угловых отклонений для бейнитного превращения без деформации близки к значениям, полученным для изотермического превращения, и выстраиваются в отчетливую температурную зависимость, демонстрирующую рост угловых отклонений ПУН с повышением температуры превращения (рисунок 4.13). Деформация, как уже было отмечено, повышает угловые отклонения и ПУП, и ПУН, и, вероятно, угловые отклонения для бейнитных превращений деформированного аустенита, могут иметь также отчетливую температурную зависимость.



а)



б)

Рисунок 4.12 – ОС в исследованных образцах, представленные в виде зависимости углового отклонения ПУН от углового отклонения ПУП для мартенситных структур – а) и для бейнитных структур – б) [213].

Таким образом, показана принципиальная возможность достоверного определения ОС как для деформированного, так и для недеформированного аустенита, без выявления границ ПАЗ, что в более ранних работах других авторов вызывало серьезные проблемы при исследованиях превращений в условиях деформации. Этого удалось добиться за счет того, что расчеты ОС проводятся по большому массиву данных о разориентировках на границах блоков, а не по усредненной ориентировке единственного ПАЗ. Горячая деформация создает значительную неоднородность ориентировки в пределах ПАЗ, что заметно искажает рассчитанные значения ОС в случае использования средней ориентировки ПАЗ, однако, лишь незначительно сказывается на значениях ОС при расчете по близлежащим блокам превращенной структуры. В результате проведенных исследований [213] подтверждена температурная зависимость значений угловых

отклонений ОС, выявленная в работе [118] для бейнитного превращения, и расширен диапазон значений, на котором она отчетливо прослеживается. Это открывает возможность определения температуры бейнитного превращения на локальных участках толстолистового проката высокопрочных сталей.

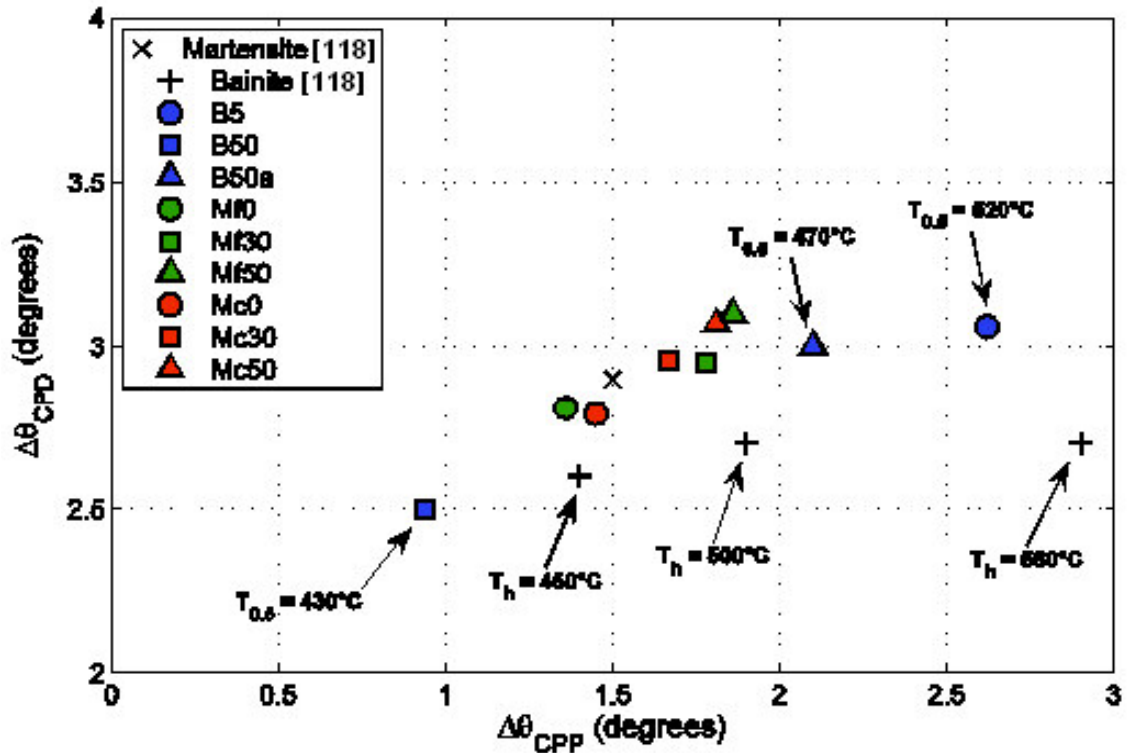


Рисунок 4.13 – Усредненные ОС в исследованных образцах, представленные в виде зависимости углового отклонения ПУН от углового отклонения ПУП для мартенситных структур [213]. Сравнение результатами, опубликованными в [118].

Таким образом, методы, обеспечивающие анализ угловых отклонений от идеального ОС Курдюмова-Закса, весьма эффективно могут оценивать температуру бейнитного превращения, а также судить о наличии значительной деформации аустенита при температуре ниже температуры рекристаллизации. Однако используемые для этого методы расчета требуют специального ПО и проведения длительных расчетов, в связи с чем могут быть использованы для дифференциации форм существования α -железа лишь ограниченно. В частности, их использование может быть весьма эффективным для верификации разрабатываемых оперативных процедур дифференциации форм существования α -железа.

4.5 Влияние деформации в температурном интервале ниже температуры рекристаллизации на формирование неоднородностей в микроструктуре трубных сталей

CPЗ находится в корреляционной зависимости от плотности дислокаций. Мартенсит, имеющий максимальные значения плотности дислокаций характеризуется максимальными значениями CPЗ. Со снижением плотности дислокаций в бейните снижаются и значения CPЗ. Минимальные значения плотности дислокаций в полигональном феррите соответствуют минимальным значениям CPЗ – менее 0.4° . В связи с этим деформация в низкотемпературном интервале, сопровождающаяся повышением плотности дислокаций, будет приводить к увеличению значений CPЗ и неадекватной идентификации структурных составляющих.

При исследованиях микроструктурных неоднородностей в низкоуглеродистой микролегированной трубной стали $0.06C-1.7Mn-0.2Si-0.2Mo-0.1(V+Nb+Ti)$, подвергнутой деформации при температуре $750\pm 40^\circ C$ до значения истинной накопленной деформации 1.6, были построены карты CPЗ. Исследуемая сталь характеризуется феррито-бейнитной структурой, выявленные в ней микроструктурные неоднородности представляют собой протяженные области крупнозернистого бейнита речной морфологии, внутри которых отсутствуют большеугловые границы [225]. В разделе 3.6.1 показано, что микроструктурные неоднородности представляют собой сильно деформированные ПАЗ специфической ориентировки. На рисунке 4.14 представлены карты «качества дифракции», ориентировок и CPЗ для участка исследуемой стали, содержащего микроструктурную неоднородность. На карте CPЗ видно, что участки, расположенные вне микроструктурной неоднородности, имеющие преимущественно полигональную дисперсную морфологию, в соответствии с обоснованной ранее шкалой CPЗ окрашены преимущественно в синие и зеленые цвета и могут быть охарактеризованы как феррито-бейнитная структура. В то же время участки микронеоднородности окрашены в красный цвет и в соответствии с принятой шкалой должны быть отнесены к мартенситу, что выглядит достаточно странным, поскольку скорость охлаждения после завершения прокатки не превышала 10 К/с, а для исследуемой стали при такой скорости охлаждения мартенситная структура нехарактерна. Для того чтобы разрешить это противоречие, по данным ДОЭ, полученным от исследуемого участка стали, были рассчитаны ОС и относительная длина межвариантных границ. Основываясь на данных Миямото [118] по рассчитанному ОС удалось оценить температуру бейнитного превращения при

непрерывном охлаждении. Температура превращения лежит в области от 520 °С до 540 °С, что характерно для верхнего бейнита, рисунок 4.15-а. Кроме того, относительная длина межвариантных границ, рассчитанная для представленного на рисунке 4.14 участка, имеет вид характерный для среднетемпературного бейнита, рисунок 4.15-б в соответствии с данными Такаямы [112].

Таким образом, и рассчитанное ОС, и преобладание межвариантных границ V1/V4, V1/V8, V1/V11-13 указывают на то, что представленный участок имеет микроструктуру, характерную для среднетемпературного бейнита, что позволяет сделать вывод о том, что отнесение наблюдаемой микроструктуры по полученным значениям СРЗ к мартенситу является ошибочным и обусловлено накоплением внутризеренных разориентировок в результате деформации, проведенной в низкотемпературной области. При этом наличие на исследованном участке типичной феррито-бейнитной структуры указывает на то, что деформация была сосредоточена преимущественно на участках микронеоднородностей, а именно, в ПАЗ специфической ориентировки близкой к (110)[1-12], раздел 3.6.1.

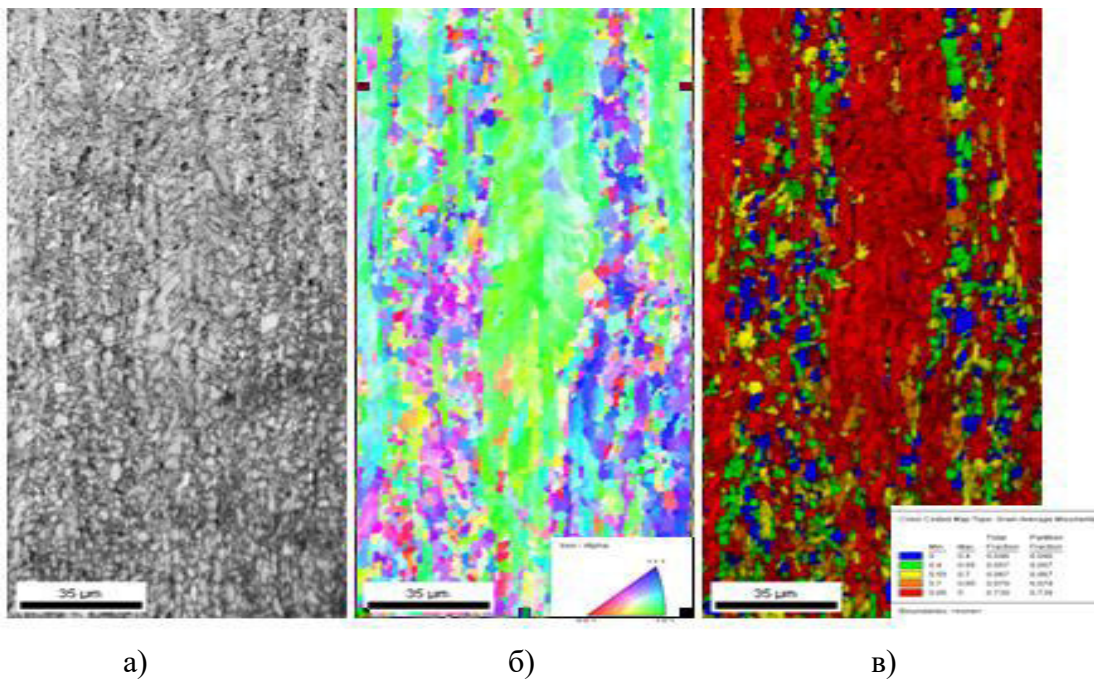


Рисунок 4.14 – Карты «качества дифракции» - а), ориентировок – б), СРЗ – в) для участка трубной микрولهгированной стали, продеформированной при температуре 750 °С.

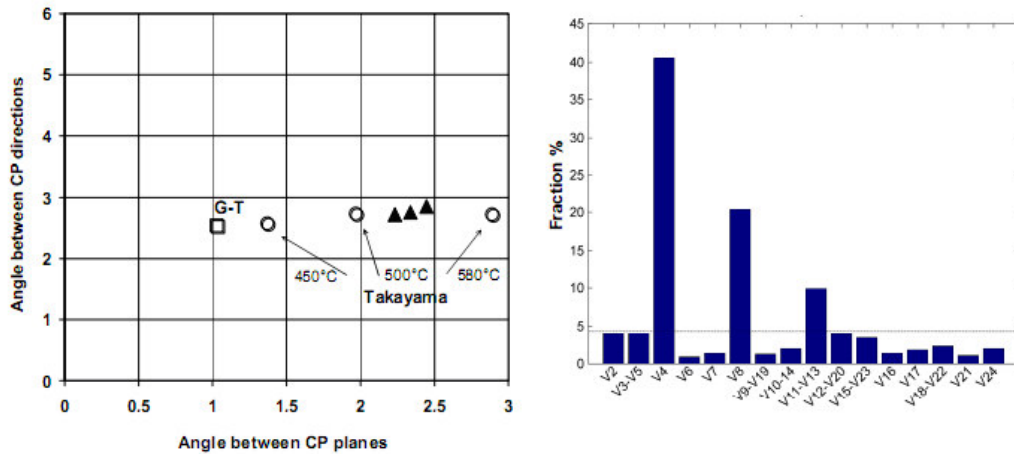


Рисунок 4.15 – ОС для участка, представленного на рисунке 4.14 в виде зависимости углового отклонения ПУН от углового отклонения ПУП. Для сравнения представлены ОС Гренингера-Трояно и ОС, полученные Такаямой для изотермического бейнитного превращения [112, 225] – а), относительная длина межвариантных границ - б).

Таким образом, деформация при температурах ниже температуры рекристаллизации может приводить к ошибочной идентификации структурных составляющих низколегированных сталей по значениям СРЗ. При этом наблюдаемые завышенные значения СРЗ позволяют выявить участки сосредоточенной деформации.

Несмотря на то, что в большинстве случаев распределение значений СРЗ имеет мономодальный непрерывный вид, выбор шкалы, обеспечивающий значимое различие значений при переходе через одну градацию, а также калибровка значений по температурам $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения бейнитно-мартенситных сталей и определение граничного значения СРЗ между бейнитной и мартенситной составляющими позволяет использовать карты распределения СРЗ для дифференциации форм существования α -железа (феррита, бейнита, мартенсита) в низколегированных сталях, а также проводить количественные оценки объемного содержания структурных составляющих на представительных участках исследуемой стали. При этом настройку шкалы для дифференциации по значениям СРЗ необходимо корректировать для каждой марки стали. Деформация при температуре ниже температуры рекристаллизации (аусформинг) приводит к завышению значений СРЗ соответствующих структурных составляющих. При этом величина отклонения позволяет выявить участки сосредоточенной деформации.

4.6 Использование СРЗ для исследований процессов отпуска высокопрочных малоуглеродистых сталей

Количественный анализ изменений структурного состояния сталей в результате проведения отпуска является весьма важной и по настоящее время до конца нерешенной

проблемой. Дело в том, что для исследования эволюции карбидных фаз и изменений дислокационной плотности в результате отпуска необходимы высокоразрешающие методы структурного анализа, в первую очередь, ПЭМ, либо бурно развивающийся последнее время метод томографического атомного зонда [237]. Однако оба этих метода вследствие своей экстремально высокой разрешающей способности оперируют лишь с крайне малыми объемами исследуемого материала. В связи с этим использование этих методов для количественного анализа изменения плотности дислокаций и распределения карбидов по размерам в результате отпуска возможно, но эти результаты нельзя признать представительными. Традиционная ОМ не чувствительна к изменению плотности дислокаций и размеров карбидов в нанометровом диапазоне, а морфология сталей в результате отпуска, как правило, не изменяется. Образовавшаяся лагуна может быть заполнена с помощью ДОЭ. ДОЭ позволяет строить панорамные карты ориентировок и получать изображения микроструктуры в режиме «качества дифракции» с высоким разрешением (до 20÷50 нм) на представительных участках исследуемого объекта. При этом разрешения метода недостаточно для эффективного распознавания частиц карбидной фазы или отдельных дислокаций, однако, по дополнительным дифракционным параметрам, в частности по кривизне кристаллической решетки, характеризуемой распределением (спектром) СРЗ можно получить информацию о неоднородности распределения дефектов кристаллической решетки. Так, например, Зисманом с сотрудниками [238] предложен метод градиентной матрицы, позволяющий выявлять дислокационные границы со значением угла разориентировки на уровне 0.5° с использованием ДОЭ. В литературе последнее время также активно обсуждается возможность исследования деформационных структур и очагов рекристаллизации с использованием параметров КАМ и СРЗ [239-241]. В разделах 4.1, 4.3 обосновано и продемонстрировано на ряде примеров использование СРЗ для дифференциации и количественной оценки содержания разновидностей α -фазы (феррита, бейнита, мартенсита). В основе предложенного подхода лежит чувствительность СРЗ к плотности дислокаций в разделяемых формах α -железа. Это свойство СРЗ может быть использовано при исследованиях процессов, происходящих при отпуске, поскольку отпуск в значительной степени связан со снижением плотности дислокаций. Однако исследования отпуска с использованием СРЗ осложнены рядом факторов, которые необходимо иметь в виду при анализе получаемой информации. Во-первых, отпущенный мартенсит приближается по уровню кривизны решетки, а, следовательно, и по значению СРЗ, к бейниту. Во-вторых, скорости снижения плотности дислокаций не одинаковы для

различных структурных составляющих. Кроме того, величина фазовых напряжений зависит от морфологии структурного элемента, и, как показано в разделе 4.1, а также в работе [235] значения СРЗ могут оказаться одинаковыми для мартенсита более легированной стали и бейнита менее легированной, несмотря на то, что плотность дислокаций в этих структурных составляющих различается, по крайней мере, на порядок. В связи с имеющимися трудностями представляется целесообразным несколько изменить подход к анализу значений СРЗ, развитый для целей идентификации структурных форм α -железа. В первую очередь, предполагается анализировать не абсолютные значения СРЗ и распределение его градаций по площади в пределах накопленной карты ориентировок, а изменения распределения его значений (спектра) в пределах накопленного участка. Во-вторых, представляется необходимым дополнительно использовать анализ спектра межвариантных разориентировок, успешно зарекомендовавший себя как при идентификации структурных составляющих, так и при анализе специфического влияния деформации на формирование структурных неоднородностей в трубных сталях, разделы 4.2, 4.5.

4.6.1 Использование анализа распределения значений СРЗ для исследования структурных особенностей продуктов фазового превращения в высокопрочных сталях

Для проверки адекватности отображения структурных изменений с использованием анализа распределения значений СРЗ проведены сопоставительные исследования стали 09ХН4МД после закалки со скоростью 1 К/с и 30 К/с. На дилатометрической кривой охлаждения со скоростью 1 К/с начало $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения зафиксировано при температуре 440 °С, а окончание превращения при температуре 340 °С, рисунок 4.16-а. С учетом положения точки мартенситного превращения для этой стали при температуре 390 °С в полученной при этой скорости охлаждения микроструктуре должна преобладать бейнитная составляющая при относительно небольшой доле мартенсита. Напротив, при скорости охлаждения 30 К/с должна преобладать мартенситная структура, так как начало превращения зафиксировано при температуре 400 °С, а окончание при 290 °С, рисунок 4.16-б. Соответственно, карты распределения СРЗ, представленные на рисунках 4.17-а и 4.17-б, для скорости закалки 1 К/с содержат 75 % бейнита и 23 % мартенсита, а для скорости закалки 30 К/с – 20 %

бейнита и 80 % мартенсита. Идентификация проведена по значениям СРЗ в соответствии со шкалой, обоснованной в разделе 4.1.

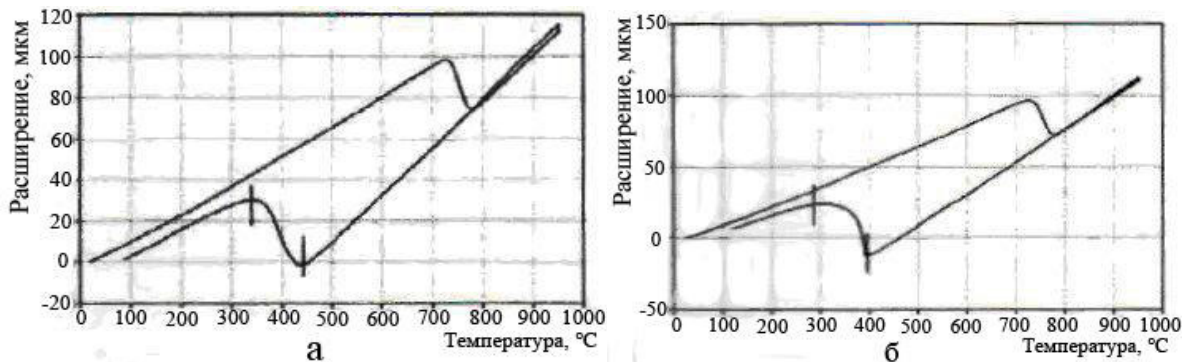


Рисунок 4.16 – Дилатограммы для стали 09XN4MD, при скорости охлаждения 1 К/с — а), 30 К/с — б). [242].

Распределение значений СРЗ в пределах исследованных участков приготовленных шлифов представлено на рисунке 4.18, на котором отчетливо видно, что при скорости закалки 1 К/с распределение СРЗ представлено одним неразделяемым пиком. Вероятно, раннее начало фазового превращения и его малая скорость приводит к формированию не только бейнита, но и мартенсита самоотпуска, имеющего относительно небольшую плотность дислокаций, весьма близкую к значениям плотности, характерным для речного бейнита. Наблюдаемый для этой скорости закалки пик может быть аппроксимирован асимметричной гауссианой, что может быть обусловлено наложением двух пиков структурных составляющих, бейнита и мартенсита. При этом максимум наблюдаемого пика – 0.62° лежит в области значений СРЗ, характерных для бейнита.

При увеличении скорости охлаждения до 30 К/с максимум пика распределения значений СРЗ смещается вправо до 0.81° в область значений, характерных для мартенсита в соответствии с принятой шкалой. Помимо главного максимума в распределении СРЗ намечаются еще два локальных максимума, их позиции могут быть связаны с присутствием на исследованном участке речного мартенсита с сильно искаженной при быстром фазовом превращении кристаллической решеткой, мартенсита самоотпуска и речного бейнита.

Таким образом, совместное использование построения карт распределения СРЗ по исследуемому участку шлифа и анализ его распределения позволяют не только проводить количественную аттестацию структур высокопрочных бейнитно-мартенситных сталей, но и исследовать структурные особенности продуктов фазового превращения. Представляется целесообразным использовать эти возможности для исследования

кинетики отпуска низкоуглеродистой мартенситной стали, в которой скорости разупрочнения (снижения плотности дислокаций) оказываются не одинаковы для различных структурных составляющих. Кроме того, анализ распределения СРЗ открывает возможность решения обратной задачи, по наблюдаемым особенностям распределения оценивать температуру начала фазового превращения и скорость охлаждения на различных участках крупногабаритного изделия, листа или поковки, из высокопрочной стали. Для этого на модельных образцах с использованием закалочного дилатометра для ряда реальных скоростей охлаждения должны быть получены образцы с контролируемой скоростью закалки и для них построены характерные распределения СРЗ.

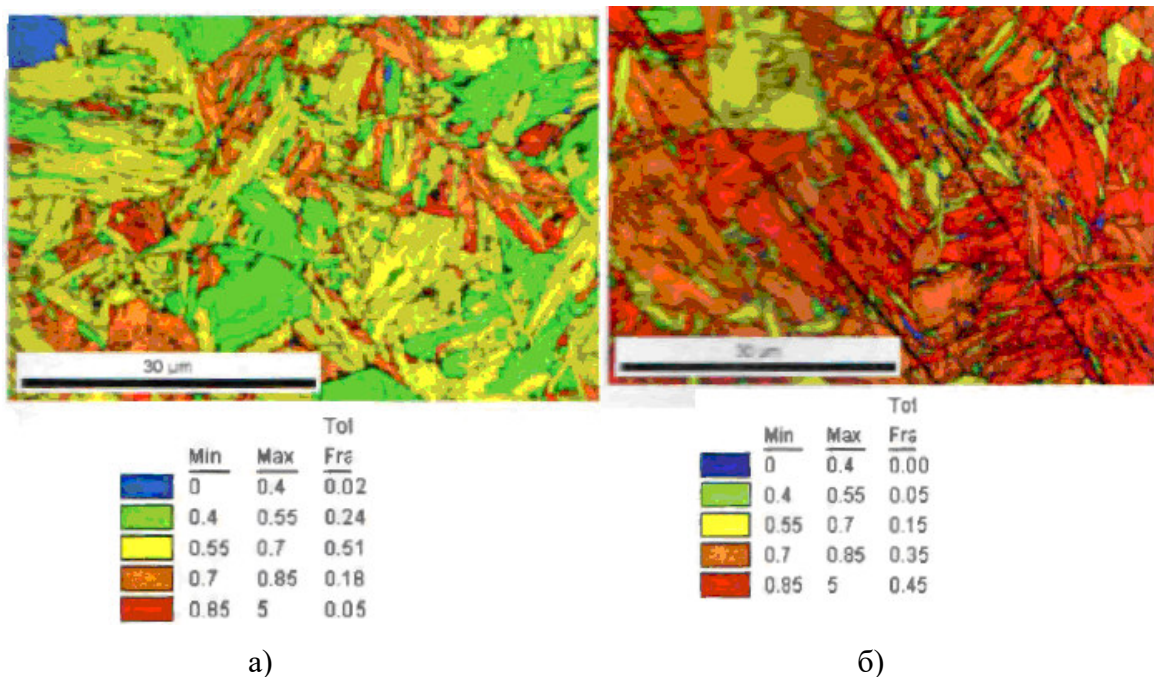


Рисунок 4.17 – Карта распределения параметра СРЗ для участков шлифа образцов после закалки со скоростью 1 К/с – а), 30 К/с – б). [242].

Так, например, для трех образцов, вырезанных из промышленного листового проката стали 09ХН4МДФ с использованием закалочного дилатометра проведена термообработка по следующему режиму: нагрев до температуры 1000 °С, выдержка 300 с, охлаждение со скоростью 50 К/с до температуры 920 °С, выдержка 300 с, затем охлаждение со скоростью 15 К/с, 5 К/с и 0.5 К/с. Таким образом, для сравниваемых образцов менялась только скорость охлаждения, а предварительный нагрев и выдержка при высокой температуре должны были привести закаливаемые образцы к единому структурному состоянию. На рисунке 4.19 представлены распределения СРЗ, полученные на участках шлифов, приготовленных из образцов, закаленных с разной скоростью.

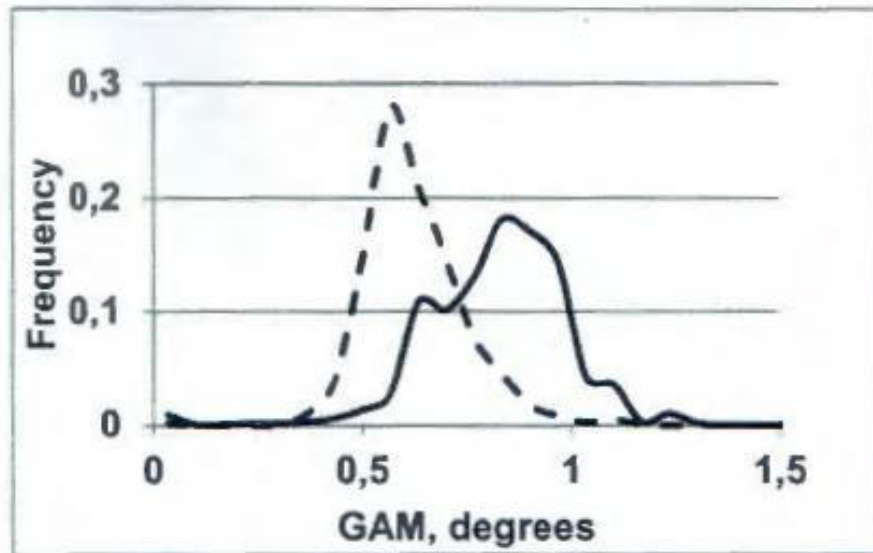


Рисунок 4.18 – Распределение параметра CP3 для участков шлифов, представленных на рисунке 4.17. Пунктирная линия соответствует участку на рис. 3.24 –а), охлажденному со скоростью 1 К/с, сплошная линия – участку на рис. 3.24 –б), охлажденному со скоростью 30 К/с). [242].

Сравнение распределений показывает, что при скорости охлаждения 15 К/с в соответствии с принятой шкалой основная часть структурных составляющих по значению CP3 лежит в мартенситной области ($CP3 > 0.7^\circ$) и лишь относительно небольшая доля соответствует бейнитной составляющей, вид распределения может быть аппроксимирован симметричной гауссианой. При уменьшении скорости охлаждения до 5 К/с практически не происходит сдвига максимума распределения в сторону меньших значений, средневзвешенное значение CP3 сохраняется на уровне $0.75 \div 0.76^\circ$, однако, появляется заметная асимметричность аппроксимирующей гауссианы со смещением в область более низких значений CP3, что отчетливо указывает на бимодальный характер распределения с появлением второго пика в области значений, соответствующих бейнитной составляющей. При дальнейшем уменьшении скорости охлаждения до 0.5 К/с максимум распределения сдвигается в область бейнитных значений и средневзвешенное значение параметра CP3 становится равным 0.60° , при этом лишь незначительная доля элементов структуры лежит в области значений CP3, характерных для мартенсита.

Аналогичные исследования выполнены для 4 образцов из листового проката стали 09ХН2МДФ, для которых был использован следующий режим термообработки: нагрев до температуры 950°C , выдержка 300 с и затем охлаждение от этой температуры со скоростями 60 К/с, 30 К/с, 1 К/с и 0.5 К/с. На рисунке 4.20 представлены распределения

СРЗ, полученные на участках шлифов, приготовленных из образцов стали 09ХН2МДФ, закаленных с разной скоростью.

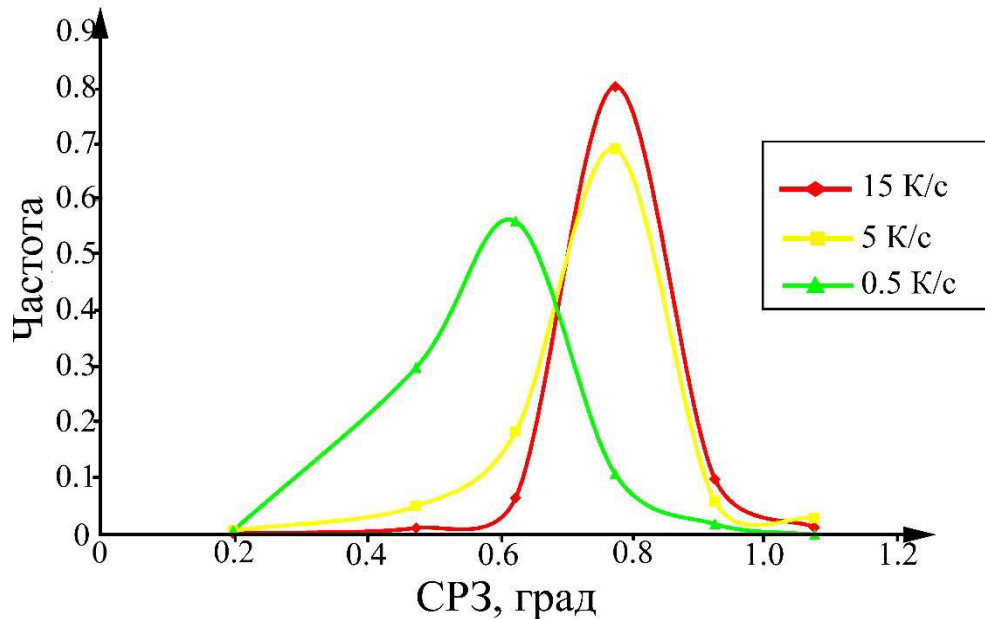


Рисунок 4.19 – Распределение значений параметра СРЗ для образцов стали 09ХН4МДФ, закаленных от 920 °С с различными скоростями.

Из представленных данных отчетливо видно, что уменьшение скорости охлаждения от 60 К/с до 30 К/с практически не изменяет вида распределения СРЗ, пик распределения располагается в мартенситной области, которая в соответствии с обоснованной шкалой для стали типа 09ХН2МД располагается при значениях СРЗ более 0.85 °. Следует отметить, что средневзвешенные значения СРЗ для скоростей закалки, приводящих к образованию смешанной бейнитно-мартенситной структуры, для скоростей 60 К/с и 30 К/с – 0.83 ° и 0.81 °, несколько больше по сравнению с соответствующими значениями, полученными для стали 09ХН4МДФ, для которой при скорости закалки 15 К/с получено значение 0.76 °. По-видимому, это связано с более высокими прочностными свойствами высокотемпературного аустенита более легированной стали 09ХН4МДФ и соответственно большим сопротивлением деформации при температуре превращения. Вследствие этого напряжения, возникающие при мартенситном превращении более легированной стали, приводят к меньшим значениям разворота кристаллитов и субблоков, и, следовательно, к меньшей кривизне кристаллической решетки превращенной структуры.

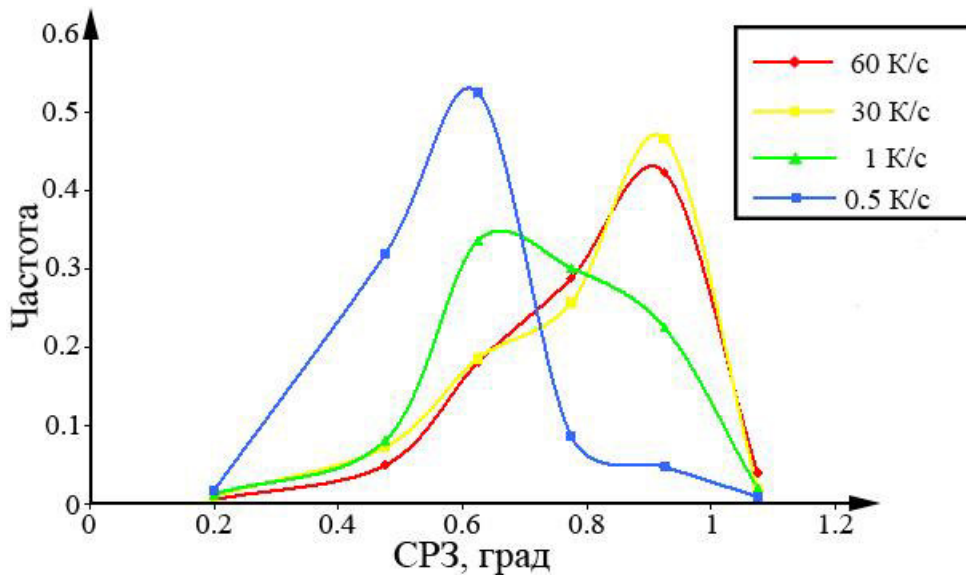


Рисунок 4.20 – Распределение значений CR3 для образцов стали 09ХН2МД, закаленных от 950 °С с различными скоростями.

Уменьшение скорости охлаждения стали 09ХН2МДФ от 1 К/с до 0.5 К/с приводит к принципиальным изменениям распределения CR3. При скорости охлаждения 1 К/с весьма заметная доля значений CR3 лежит в мартенситной области, что соответствует полученным на дилатограммах точкам начала и конца превращения при 550 °С и 425 °С, т.е. превращение заканчивается уже в мартенситной области. При скорости охлаждения 0.5 К/с значения CR3 лежат преимущественно в бейнитной области, доля площади исследованного участка, отнесенного по значению CR3 к мартенситу не превышает 5 %. Полученные с использованием ДОО результаты подтверждаются дилатометрическими данными, дающими значения температур начала и конца превращения 570 °С и 445 °С соответственно, т.е. превращение завершилось при температуре, превышающей точку мартенситного превращения, которая для стали 09ХН2МДФ составляет 430 °С. Соответственно, с этим связано и принципиальное различие полученных распределений CR3 при относительно небольшом изменении скорости охлаждения.

Таким образом, исследование вида распределения значений CR3 дает богатую информацию об особенностях структуры исследованного участка. Приведенный пример подтверждает выдвинутый ранее тезис о возможности определения температуры начала фазового превращения и оценки скорости охлаждения в зоне вырезки образцов из крупногабаритных изделий по виду распределения CR3, полученном с использованием данных ДОО.

4.6.2 Исследования кинетики отпуска высокопрочных сталей

Для исследования кинетики отпуска высокопрочных сталей использованы образцы листового промышленного проката низкоуглеродистой мартенситной стали 09ХН4МДФ, содержащей после закалки некоторую долю бейнита, а также образцы листового проката этой же стали после промышленного отпуска при температуре $620\div 630$ °С в течение 8.0÷8.5 часов. Кроме того, образцы, вырезанные из закаленного листового проката, были подвергнуты лабораторному отпуску при температуре 660 °С в течение 1 и 6 часов. Изготовление шлифов образцов, вырезанных в области половины толщины листового проката, выполнено в плоскости перпендикулярной поперечному направлению прокатки «ТД».

На рисунке 4.21 представлены карты распределения СРЗ для образцов промышленного листового проката в закаленном состоянии, рисунок 4.21-а, и после промышленного отпуска при температуре $620\div 630$ °С в течение 8.0÷8.5 часов, рисунок 4.21-б. Шкала СРЗ принята в соответствии с обоснованной в разделе 4.1. По расцветке представленных карт отчетливо видно, что в закаленном состоянии преобладает мартенсит с незначительной долей бейнитной составляющей, тогда как в отпущенном состоянии значительную долю площади занимают зерна, по значению СРЗ соответствующие бейниту, доля мартенсита невелика. При этом следует отметить общеизвестный факт, что при отпуске в температурном интервале ниже точки A_{C1} морфология мартенсита не изменяется, однако уровень кривизны кристаллической решетки и дислокационная плотность существенно снижаются, в связи с этим по этим параметрам отпущенный мартенсит становится невозможно отличить от бейнита в закаленном состоянии, для которого и была обоснована шкала градаций СРЗ.

Гистограммы распределения СРЗ для закаленного и отпущенного состояния представлены на рисунке 4.22. В закаленном состоянии преобладает мартенситный пик с относительно небольшим максимумом, соответствующим небольшому количеству бейнита, что отчетливо видно на карте СРЗ, представленной на рисунке 4.21–а, желтые и зеленые участки занимают не более 10 % площади. При отпуске происходит не только ожидаемое общее снижение значений СРЗ, но и существенное изменение характера распределения, а именно, широкий пик мартенсита, наблюдаемый в закаленном состоянии, расщепляется на два достаточно узких, имеющих форму практически симметричной гауссианы, пика. Это позволило предложить схематическую модель

изменений СРЗ при отпуске высокопрочных низкоуглеродистых сталей, представленную на рисунке 4.23.

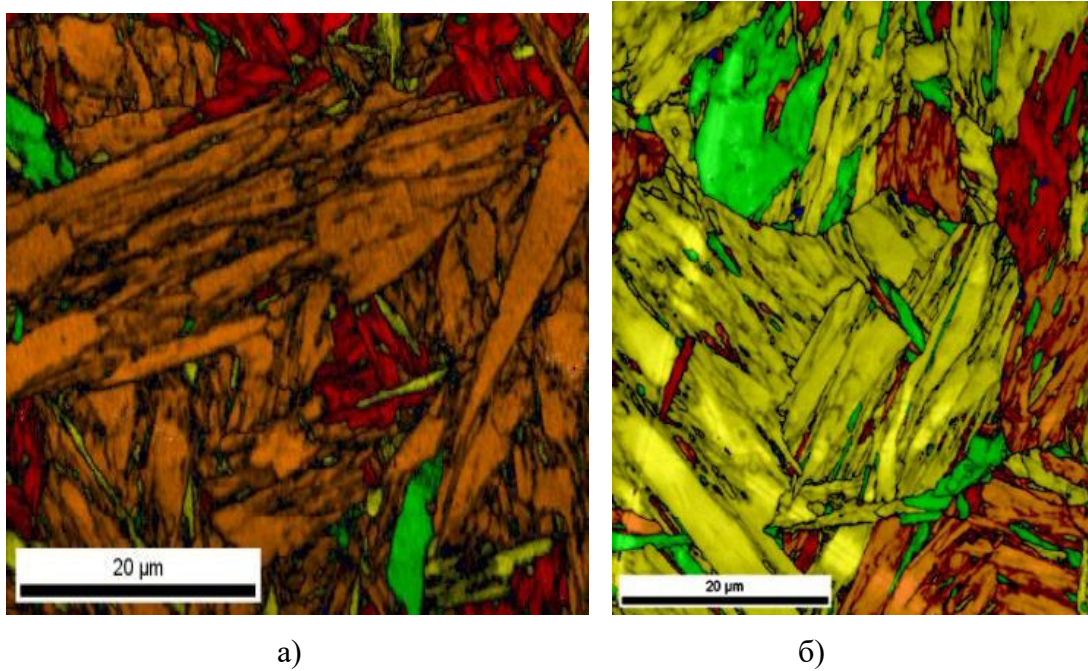


Рисунок 4.21 – Карты распределения СРЗ для образцов промышленного листового проката стали 09ХН4МДФ в состоянии после закалки – а), после отпуска – б).

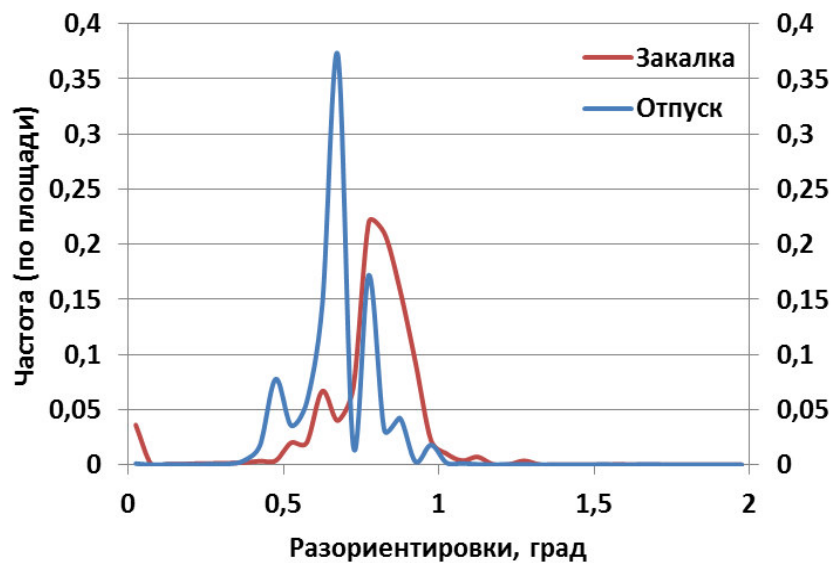


Рисунок 4.22 – Гистограммы распределения СРЗ для участков, представленных на рисунке 4.21, в закаленном и отпущенном состояниях [243].

Суть процесса заключается в следующем: мартенситный пик (в отличие от бейнитного) расщепляется из-за более медленного смещения его правой части M_2 , которой отвечает наибольшая плотность дислокаций. На первый взгляд, это может показаться странным, так как в соответствующих областях мартенсита максимальна плотность накопленной упругой энергии, то есть движущая сила для структурной

эволюции. В то же время с кинетической точки зрения указанный эффект вполне закономерен, поскольку при чрезмерной плотности дислокаций затрудняется их перестроение с постепенной аннигиляцией [243]. Вместе с этим наблюдаемый эффект более слабой чувствительности к отпуску части мартенсита может иметь и морфологическое объяснение, он может быть связан с различной толщиной мартенситных реек, поскольку границы реек могут тормозить перестроение дислокационной структуры.

Для оценки чувствительности распределения СРЗ к условиям термической обработки проведен лабораторный отпуск образцов стали 09ХН4МДФ при более высокой температуре 660 °С в течение 1 и 6 часов. Полученные в результате отпуска микроструктуры образцов и распределения СРЗ представлены на рисунках 4.24 и 4.25.

Сравнение кривых распределения СРЗ для промышленного отпуска при температуре 620÷630 °С в течение 8.0÷8.5 часов и лабораторного при более высокой температуре 660 °С в течение 1 часа дает практически подобный результат в части расположения отпускостойчивого пика M_2 . В остальном распределения несколько отличаются: в результате отпуска при более высокой температуре ослабляется пик, отнесенный к отпущенному бейниту, рисунок 4.22, в связи с чем происходит его перекрывание с пиком M_1 мартенсита. При увеличении длительности высокотемпературного отпуска пик M_2 заметно снижает значение максимума и начинает частично перекрываться с пиком M_1 мартенсита с менее искаженной кристаллической решеткой, рисунок 4.25.

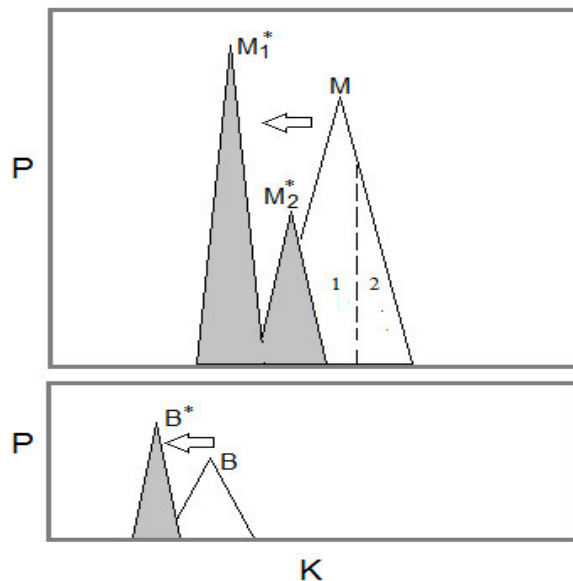


Рисунок 4.23 – Схема эволюции мартенситной (М) и бейнитной (В) составляющих спектра. К – значение СРЗ, Р – доля площади [243].

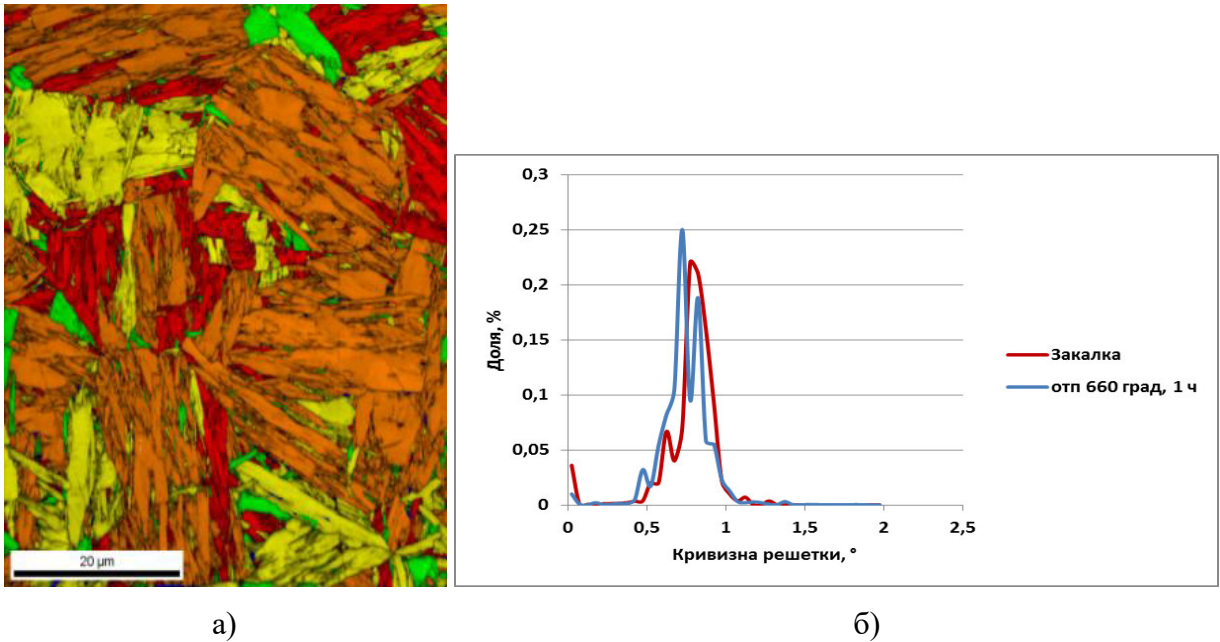


Рисунок 4.24 – Карта – а) и распределение – б) СРЗ стали 09ХН4МДФ после лабораторного отпуска при температуре 660 °С в течение 1 часа. [243].

ОС, определенное для высокоотпущенного состояния в соответствии с [213] характеризуется углами Эйлера ($27,89^\circ; 8,81^\circ; 18,25^\circ$) для разворота кристаллической решетки при фазовом $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении. При этом угловые отклонения ПУП и ПУН составляют $1,59^\circ$ и $2,58^\circ$ соответственно, что лежит несколько ниже установленного ранее тренда для мартенситного превращения, и по значению приближается к результатам, полученным при закалке бейнитных сталей, рисунок 4.12-а. На рисунке 4.26 представлены данные рисунка 4.12-а с нанесенным красным пятиугольником положением углового отклонения ПУП и ПУН для высокоотпущенного мартенсита.

Приведенные сопоставления показывают, что по характеристикам кривизны кристаллической решетки отпущенный мартенсит стали 09ХН4МДФ приближается к бейнитным структурам, получаемым при закалке. Значения СРЗ для отпущенного мартенсита стали 09ХН4МДФ также лежат в области, характерной для бейнита.

Как было отмечено в разделе 1.3.2, мартенситные или бейнитные структуры надежно определяются по спектру межвариантных разориентировок согласно [112, 146]. Более того, этим способом удастся различить между собой специфические типы бейнита, сформированные в разных температурных диапазонах. Однако несмотря на чувствительность и статистическую значимость таких спектров применительно к закаленному состоянию стали, для исследования кинетики отпуска они ранее не использовались. Действительно, существует распространенное мнение, что отпуск приводит только к снижению дислокационной плотности и/или перераспределению углерода, но ориентации кристаллов (реек или блоков) мартенсита при этом остаются

неизменными, стало быть, и изменений в спектрах межвариантных разориентировок наблюдаться не должно. Для проверки справедливости такого предположения анализ состояния α -фазы в стали 09ХН4МДФ методом ДОЭ проводился с шагом сканирования 0.1мкм, в пять раз меньшем, чем в оригинальных исследованиях [112, 146] для того, чтобы не упустить мелких деталей микроструктуры, характерных для реечного мартенсита.

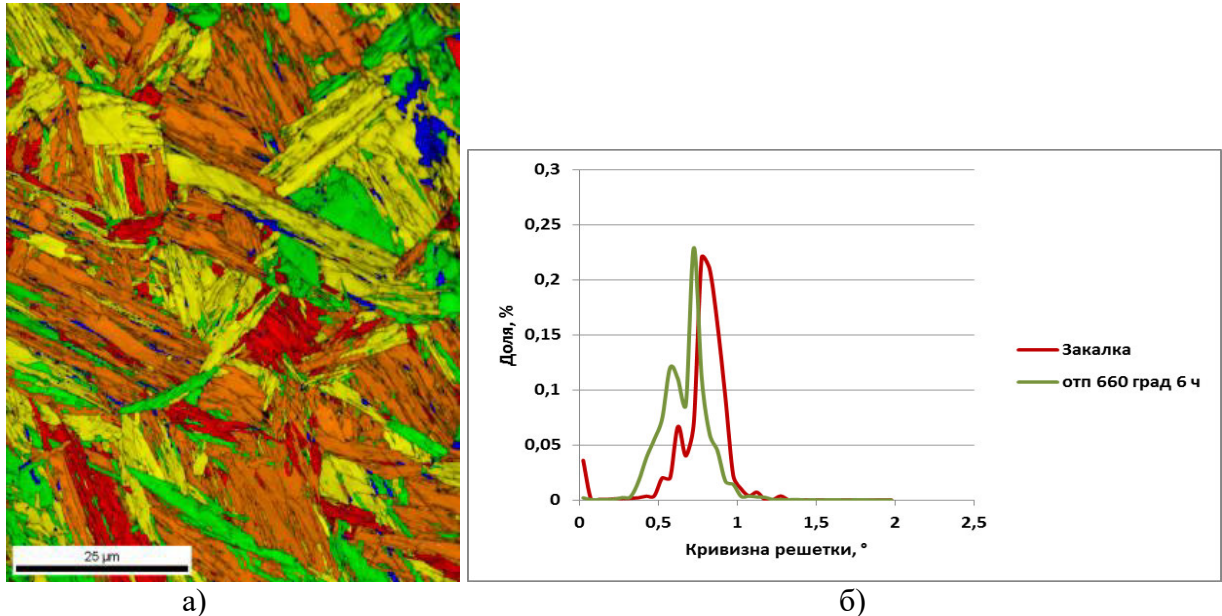


Рисунок 4.25 – Карта – а) и распределение – б) СРЗ стали 09ХН4МДФ после лабораторного отпуска при температуре 660 °С в течение 6 часов. [243].

Для образца промышленного листового проката в состоянии после закалки получен типичный для закаленного мартенсита спектр межвариантных разориентировок, рисунок 4.27–а, аналогичный приведенным в оригинальных работах [112, 146]. При этом уменьшение шага сканирования практически не отразилось на полученном результате. Отпуск привел к неожиданно сильной эволюции спектра, то есть росту кристаллов (реек или блоков) α -фазы определенной ориентировки за счет других. В первую очередь, следует отметить неуклонный рост доли варианта V1/V2 при увеличении температуры и времени отпуска. При этом в результате промышленного отпуска при температуре 620÷630 °С в течение 8.0÷8.5 часов рост, в основном, происходит за счет уменьшения доли варианта V1/V8, рисунки 4.27-а и 4.27-б. При увеличении температуры до 660 °С начинает уменьшаться доля варианта V1/V4, при увеличении длительности отпуска при этой температуре до 6 часов доли вариантов V1/V4 и V1/V8 снижаются более, чем в 2 раза, а доля варианта V1/V2 растет более, чем в 3 раза по сравнению с закаленным состоянием, рисунки 4.27-а и 4.27-г. При этом вид спектра приближается к виду, характерному для спектра межвариантных разориентировок низкотемпературного

бейнита закаленной стали, приведенного в оригинальной работе [112] для участка стали при шаге сканирования 0.5 мкм.

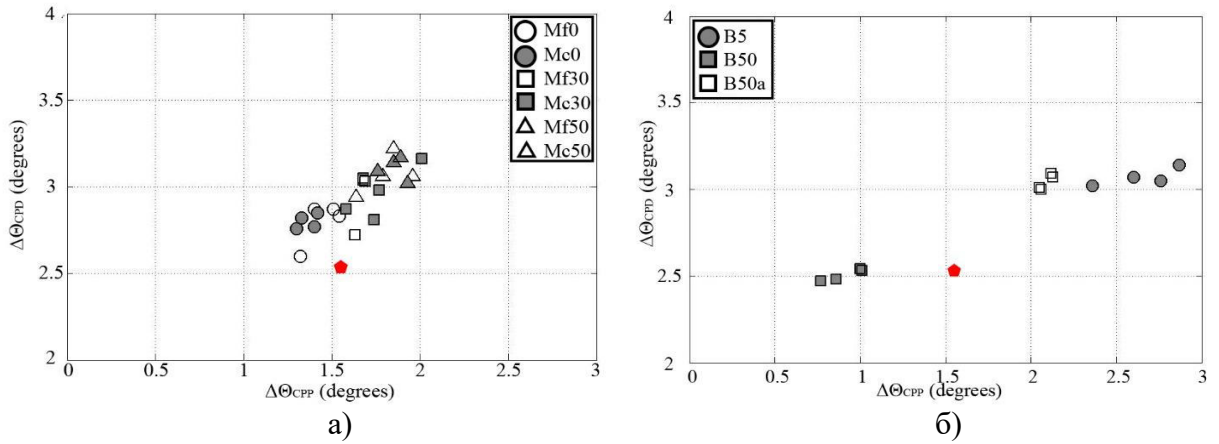


Рисунок 4.26 – ОС, представленные в виде зависимости углового отклонения ПУН от углового отклонения ПУП для мартенситных структур – а), для бейнитных структур – б).

Данные рисунка 4.12 с нанесенным синим ромбом значениями, полученными для высокоотпущенного мартенсита. $\Delta\Theta_{срп}$

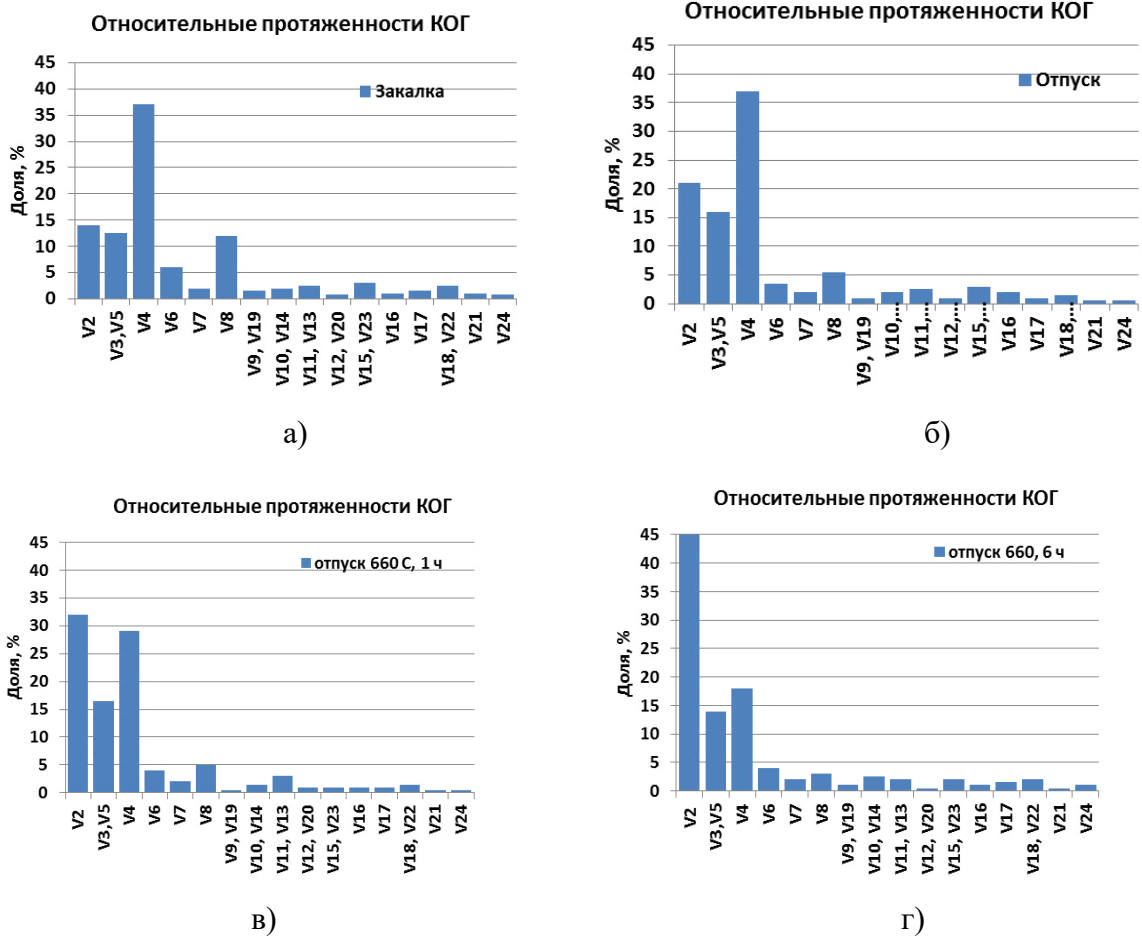


Рисунок 4.27 – Спектры межвариантных разориентировок в закаленной стали 09ХН4МДФ – а), а также после ее отпуска в промышленных условиях – б) и после лабораторных отпусков при 660 °С продолжительностью один час – в) и шесть часов – г) [243].

Таким образом, анализ спектров межвариантных разориентировок показывает, что, несмотря на отсутствие видимых изменений микроструктуры при высокотемпературном отпуске на границах зерен происходит зарождение и рост новых кристаллитов α -железа определенной ориентировки. Для правильного понимания этого факта необходимо отметить, что определяемые доли межвариантных разориентировок относятся к протяженности границ раздела, а не к объемной доле кристаллитов той или иной ориентировки. Таким образом, тонкие кристаллиты, растущие вдоль границы раздела в реечной структуре, могут оказать заметное влияние на вид спектра межвариантных разориентировок, оставаясь не обнаруженными при традиционных методах исследования микроструктуры и даже при исследовании методом ДОЭ в варианте ориентационной микроскопии при толщине подобных кристаллитов, приближающейся к шагу сканирования.

Для проверки выдвинутой гипотезы построены спектры межвариантных разориентировок для состояния стали после отпуска при температуре 660 °С в течение 1 часа после сканирования с изменяющимся шагом 0.1, 0.2, 0.4 и 0.8 мкм. Полученные спектры представлены на рисунке 4.28. Как видно из представленных спектров, доля варианта V1/V2 неуклонно убывает при увеличении шага сканирования от 0.1 мкм до 0.4 мкм, рисунки 4.28-а и 4.28-в, а при шаге сканирования 0.4 и 0.8 мкм, рисунки 4.28-в и 4.28-г, вид спектра практически не изменяется. Это позволяет заключить, что толщина вновь образующихся при отпуске кристаллитов α -железа на границах раздела лежит в пределах $0.2 \div 0.6$ мкм. Для получения прямого доказательства роста новых кристаллитов, ориентация которых отвечает разориентировке вариантов V1/V2, на ориентационных картах, полученных с шагом сканирования 0.1 мкм, были выделены замкнутые области, соответствующие указанной разориентировке. На рисунке 4.29 представлены карты границ для стали в закаленном состоянии и после отпуска при температуре 660 °С в течение 1 и 6 часов, на которых границы вариантов V1/V2 обозначены синим цветом, а все остальные черным.

Полученные изображения доказывают, что в процессе отпуска происходит увеличение количества кристаллитов с разориентировкой на границах V1/V2 даже без точного количественного анализа протяженности границ. При этом их толщина лежит в субмикронном диапазоне размеров. Не исключено, что небольшое количество реек, соответствующих разориентировке V1/V2, наблюдаемое в закаленном состоянии, обусловлено их малым размером, при котором они не выявляются как замкнутые контура, отделенные границей с углом разориентировки более пяти градусов, даже при шаге

сканирования 0.1 мкм. В работе [113] отмечено, что в низкоуглеродистых сталях с понижением температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения начинают преобладать большеугловые разориентировки, причем с понижением температуры превращения их количество возрастает. Авторы связали повышение количества большеугловых границ с увеличением количества двойниково-связанных пар в результате разворота вокруг оси $\langle 011 \rangle_\alpha$ на 70.5° (V1-V2, V3-V4, V5-V6). Эти варианты начинают доминировать при значительном переохлаждении, «при увеличении движущей силы превращения», и наиболее эффективны при самоаккомодации возникающих внутренних напряжений. Эффект доминирования вариантов V1/V2 при низкой температуре превращения отмечен также в работе [112].

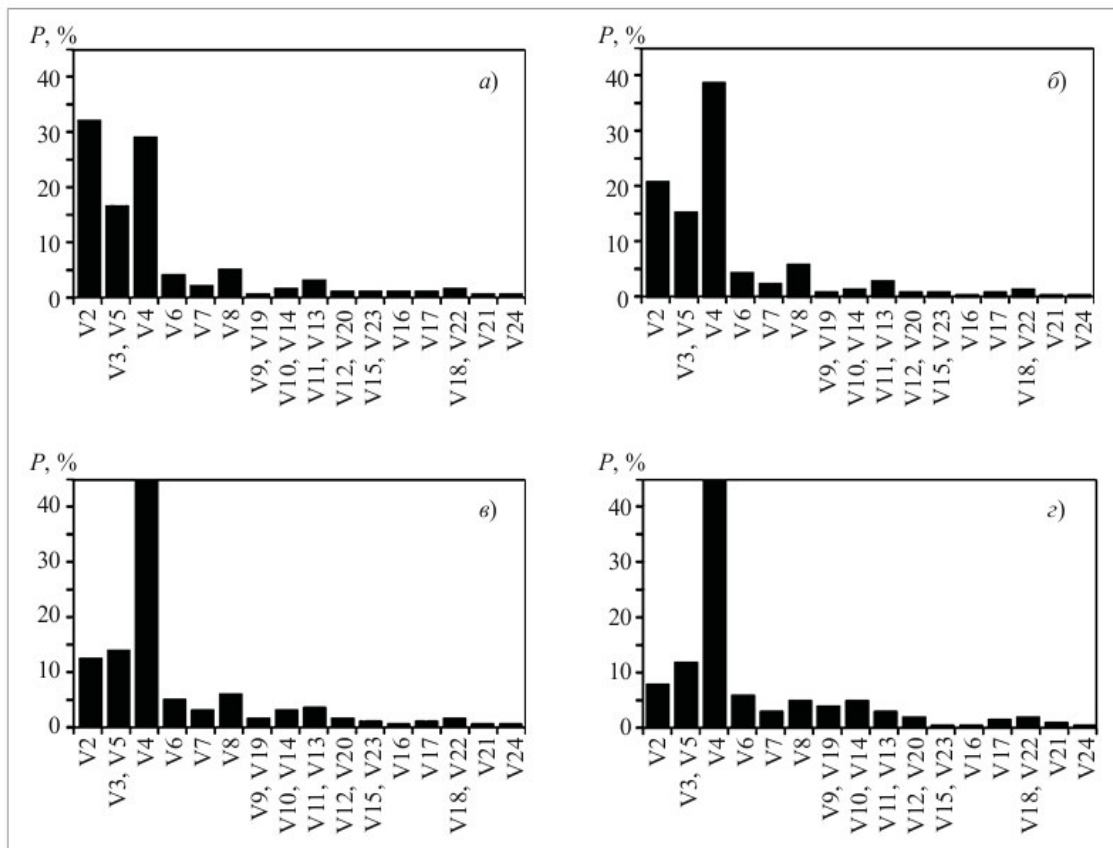


Рисунок 4.28 – Спектры межвариантных разориентировок после отпуска при температуре 660°C в течение 1 часа при шаге сканирования 0.1 мкм - (а), 0.2 мкм - (б), 0.4 мкм - (в) и 0.8 мкм - (г). [243].

Таким образом, 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 сохраняются внутренние напряжения в мартенсите, то при достижении температуры, обеспечивающей миграционную подвижность

большееугловых границ, становится возможной самоаккомодация за счет увеличения протяженности двойниково-связанных пар. Сопоставление спектров межвариантных разориентировок, рисунок 4.27, для закаленного и отпущенного при температуре $620\div 630\text{ }^{\circ}\text{C}$ состояния, а также для закаленного и отпущенного при $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ состояния показывают, что увеличение температуры отпуска на $20\div 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ резко увеличивает количество двойниково-связанных вариантов V1/V2, что отчетливо указывает на значимость термической активации процесса. Также следует отметить, что отмеченный при высокотемпературном отпуске рост достаточно тонких структурных элементов и увеличение удельной протяженности большеугловых границ отчасти компенсируют разупрочнение стали за счет снижения плотности дислокаций в отпущенном металле. Факт изменения спектра межвариантных разориентировок в результате проведения отпуска косвенно подтверждается ранее проведенными исследованиями китайских ученых [151-153], обнаружившими уменьшение количества вариантов ориентировок мартенсита при анализе ПФ, построенных в пределах одного ПАЗ, в закаленном состоянии и после отпуска, без конкретизации исчезнувших вариантов. По-видимому, рост вариантов V1/V2, выявленный по спектрам межвариантных разориентировок, может приводить к уменьшению интенсивности рефлексов других вариантов до величин, не позволяющих обнаружить их на ПФ. Сравнение спектров межвариантных разориентировок в закаленном состоянии и при температуре $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, представленных на рисунке 4.27, свидетельствует о двукратном снижении протяженности границ всех вариантов за исключением V1/V2 и V1/V3-V5 в результате высокотемпературного отпуска.

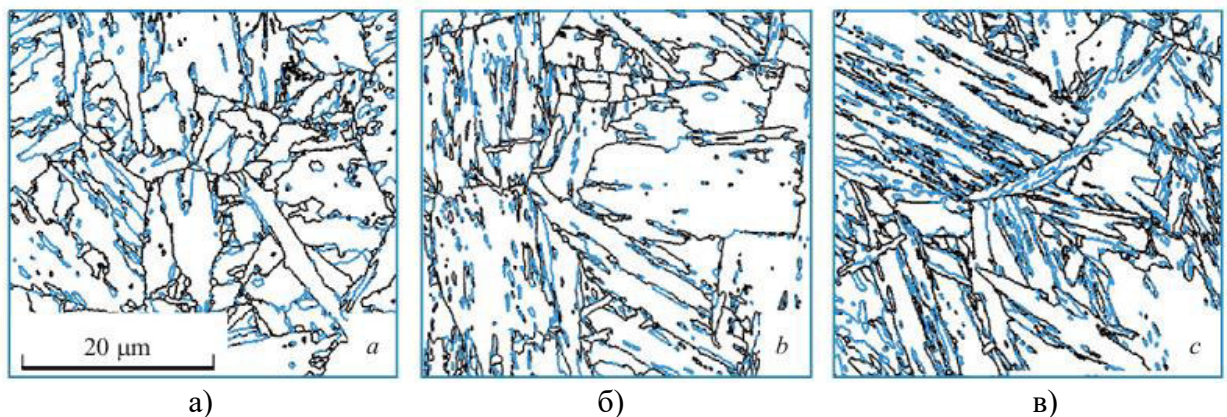


Рисунок 4.29 – Рейки мартенсита (синие границы), отвечающие разориентировкам V1/V2, в закаленном состоянии – а) и после отпуска в течение одного – б) и шести – в) часов при температуре $660\text{ }^{\circ}\text{C}$. Черным цветом выделены все остальные границы с разориентировками более 5 ° .

Таким образом, исследование спектров распределения СРЗ совместно со спектрами межвариантных разориентировок позволило 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 отпуска при температуре 660 °С.

4.6.3 Визуализация отпускостойчивых структурных составляющих и оценка их объемной доли с использованием распределения СРЗ

Установленный факт различной чувствительности элементов структуры к отпуску [243], приводящий к расщеплению мартенситного пика на распределении СРЗ при незавершенности процесса отпуска, создает возможность для визуализации и количественной оценки отпускостойчивых структурных составляющих. В разделе 4.6.2 было показано, что при проведении промышленного, а также лабораторного отпуска при температуре 660 °С в течение 1 часа в структуре сохранились отпускостойчивые составляющие, что привело к расщеплению пика на распределении СРЗ. Наличие расщепленного пика на распределении СРЗ позволяет построить двухцветную карту, где определяющим параметром для дифференциации должно быть значение СРЗ, соответствующее ложбине между двумя пиками, наблюдаемыми на распределении после отпуска. На рисунке 4.30 представлено распределение СРЗ для состояния стали 09ХН4МДФ после отпуска в течение 1 часа при температуре 660 °С с вертикальной линией, соответствующей значению СРЗ 0.77 °, разделяющей отпущенные и неотпущенные составляющие структуры.

Значение 0.77 °, соответствующее положению ложбины между пиками отпущенной и неотпущенной структуры, определило цветовую кодировку карты, визуализирующей неотпущенные участки структуры. На рисунке 4.31 представлены карта ориентировок для участка стали 09ХН4МДФ после отпуска в течение 1 часа при температуре 660 °С и двухцветная карта параметра СРЗ, на которой синим цветом отображены отпущенные участки структуры, а красным – отпускостойчивые.

На представленной карте видно, что границы между отпущенными и отпускостойчивыми структурными составляющими проходят преимущественно по границам пакетов. Помимо визуализации отпускостойчивых элементов структуры построение карты позволяет оценить ее объемную долю. Подсчет доли пикселей,

окрашенных в красный цвет, показывает, что на исследованном участке объемная доля отпускостойчивой структуры составляет примерно 43 %.

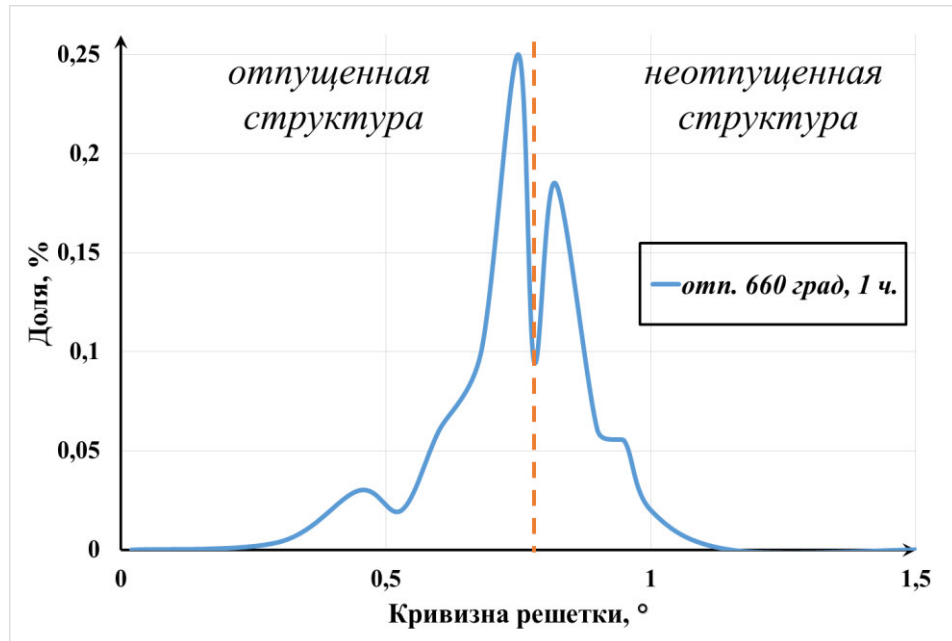


Рисунок 4.30 – Распределение СРЗ на участке стали 09ХН4МДФ после отпуска в течение 1 часа при температуре 660 °С. Вертикальная линия, соответствующая значению СРЗ 0.77 °, служит критерием для выявления отпускостойчивых структурных составляющих.

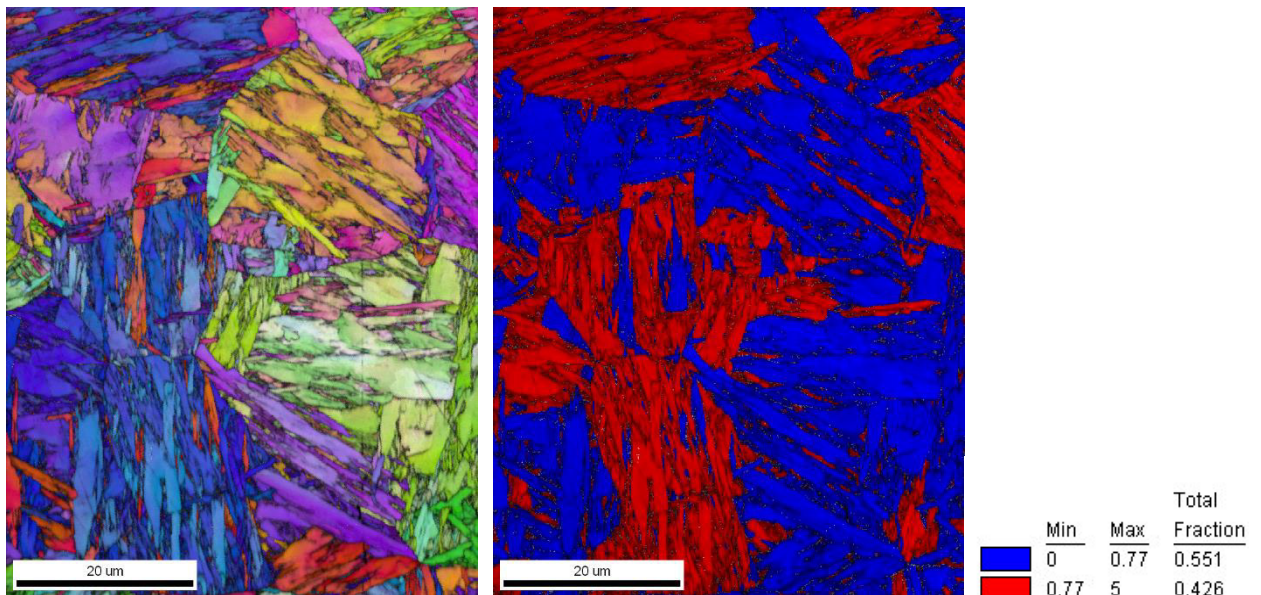


Рисунок 4.31. Участок стали 09ХН4МДФ после отпуска в течение 1 часа при температуре 660 °С. Карта ориентировок – а), карта, визуализирующая отпускостойчивые структурные составляющие.

Таким образом, анализ значений СРЗ позволяет не только дифференцировать различные формы α -железа и определять их объемные доли, но и проводить исследования

кинетики и структурных изменений при отпуске низколегированных сталей, а также визуализировать и оценивать объемную долю отпускоустойчивых структурных составляющих.

4.7 Использование CPЗ для исследования процессов рекристаллизации

Значения CPЗ обусловлены степенью совершенства кристаллической решетки исследуемого зерна или, иными словами, кривизной кристаллической решетки. В предыдущих разделах настоящей главы было показано, что с использованием CPЗ может быть проведена идентификация форм существования α -железа: мартенсита, бейнита, феррита. Также была показана эффективность использования CPЗ для исследования кинетики отпуска. Универсальность использования CPЗ для выявления структурных составляющих с различной кривизной кристаллической решетки особенно ярко проявляется при исследованиях деформационных структур, в которых проходят процессы рекристаллизации. Возможности ДОЭ для выявления рекристаллизованных структурных составляющих привлекают внимание исследований с первых шагов становления метода [244]. В современном ПО для обработки данных ДОЭ присутствует целый набор инструментов для расчетов и визуализации разориентировок кристаллита: не только CPЗ, но и KAM, GOS (эти методы подробно рассмотрены в разделе 1.3.1), а также GROD (grain reference orientation deviation – отклонение от средней (опорной) ориентировки зерна), LAM (Local Average Misorientation – средняя разориентировка в пределах заданного количества координационных сфер), LOS (Local orientation spread – ориентировка относительно центрального пиксела, расположенного в центре координационных сфер) [138]. Все они могут быть использованы для выявления рекристаллизованных структурных составляющих, современный обзор возможностей методов анализа разориентировок по данным ДОЭ представлен в [245]. Однако только CPЗ, GOS и отчасти GROD рассматривают зерно как единый массив информации, остальные методы оценки разориентировки эффективны для выявления очагов локализованной деформации, но не дают оценки разориентировки в пределах зерна. Для выявления рекристаллизованных структурных составляющих наиболее широко используется GOS [246, 247]. Алви и Роллетт [248] сделали вывод об эффективности использования для этих целей также и CPЗ, предложив критерии для дифференциации деформированных и рекристаллизованных структур: для GOS – 3° , для CPЗ – 1° . Последнее значение представляется слишком загрубленным. В разделе 4.1.1 дана оценка значения CPЗ,

характеризующая кристаллиты с минимальной кривизной решетки – 0.4° . В связи с этим представляет интерес опробовать выявление рекристаллизованных структурных составляющих с использованием более низкого значения СРЗ в качестве критерия дифференциации. Представляется, что наиболее эффективным будет его использование для металлов, не претерпевающих фазового превращения при нагреве под деформацию, таких как аустенитные стали и никелевые сплавы. На ряде примеров будет показана эффективность исследований методом ДОЭ с использованием построения карт распределения СРЗ для поиска оптимальных температурно-скоростных режимов деформирования, обеспечивающих протекание процессов рекристаллизации.

4.7.1 Исследование процессов рекристаллизации высокоазотистой аустенитной стали 04X20H6Г11M2АФБ с использованием значений СРЗ

Сталь марки 04X20H6Г11M2АФБ обладает уникальным комплексом служебных характеристик, а именно высокой прочностью, пластичностью, а также малой величиной магнитной проницаемости. Однако производство листового проката из стали этой марки сопряжено с рядом трудностей технологического характера, связанных со сложностью управления процессами структурообразования при горячей деформации, на которые значительно влияют рекристаллизация и фрагментация аустенита, а также рост вторичных фаз, протекающие на различных стадиях горячей деформации и последующей термообработки. Нередко незначительные ошибки в выборе оптимального режима приводят к структурной неоднородности, вызывающей существенное (иногда катастрофическое) снижение эксплуатационных свойств производимого проката. Структурная неоднородность проявляется в виде «разнозернистости» (значительной вариации размеров зерен), неоднородности распределения вторичных фаз (нитридов, карбонитридов), неравномерности распределения легирующих элементов, структурной полосчатости. Полосчатость – один из наиболее распространенных дефектов горячекатаных материалов, возникает, как правило, вследствие неоднородности дендритной структуры слитка и ориентации главных осей дендритов параллельно направлению прокатки [249]. Структурная полосчатость эффективно наблюдается при небольших оптических увеличениях на микрошлифах, приготовленных в плоскости перпендикулярной плоскости прокатки.

На рисунке 4.32 представлены изображения микроструктуры образцов стали 04X20H6Г11M2АФБ, вырезанные из листового проката толщиной 16 мм в состоянии поставки. Температура окончания прокатки 850 °С. Плоскость шлифа перпендикулярна плоскости прокатки.

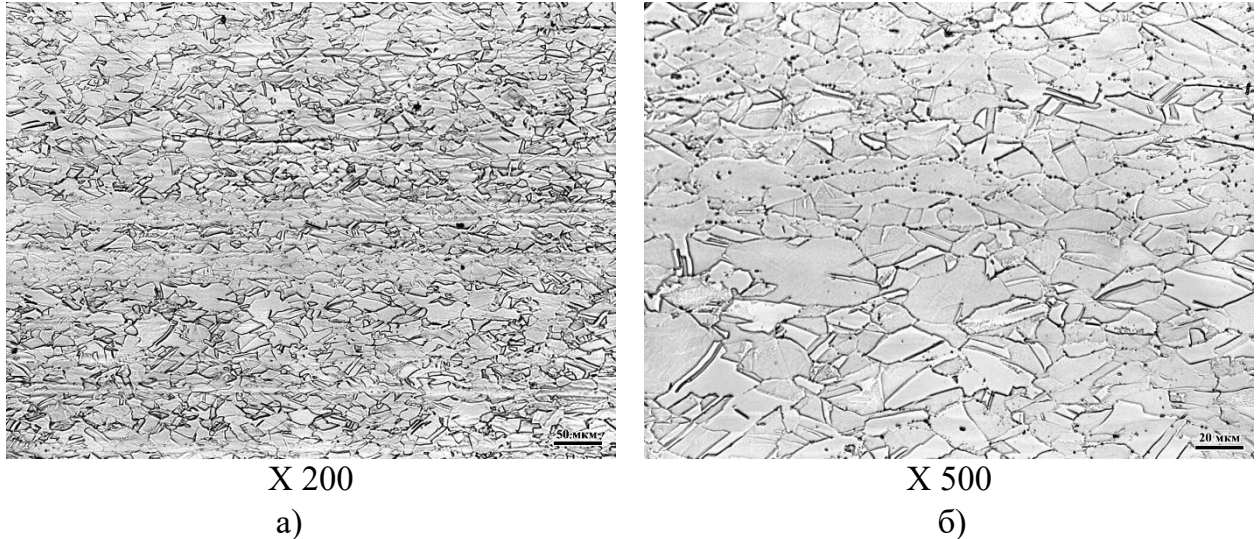


Рисунок 4.32 – Микроструктура листового проката стали 04X20H6Г11M2АФБ в состоянии поставки.

При небольшом увеличении, рисунок 4.32-а, отчетливо наблюдается полосчатость - чередующиеся зоны повышенной и пониженной травимости, вытянутые по направлению прокатки, при более высоком увеличении, рисунок 4.32-б, проявляется микроструктура, состоящая из деформированных зерен аустенита. Также наблюдается структурная неоднородность, обусловленная неравномерным (полосчатым) распределением точек травления, которые со значительной степенью уверенности можно связать с распределением дисперсных нитридов (карбонитридов). Кроме того, следует отметить различие размеров аустенитных зерен: в зонах скопления точек травления зерна аустенита они несколько мельче, что может быть связано с замедлением рекристаллизации вследствие блокирования подвижности границ скоплениями зернограничных выделений.

Для устранения наблюдаемой структурной неоднородности, а также снятия наклепа в результате окончания прокатки при достаточно низкой температуре проведена термообработка образца при температуре 1000 °С в течение 15 минут с последующим охлаждением со скоростью 25 К/с. Тем не менее выраженная полосчатость и другие отмеченные выше особенности структуры сохранились, рисунок 4.33. Более отчетливым стало различие в размерах зерна: для участка, свободного от дисперсных выделений карбонитридов, размер зерна стал значительно крупнее, несмотря на то, что на этих

участках появились двойниковые границы, визуально уменьшающие размер структурного элемента.

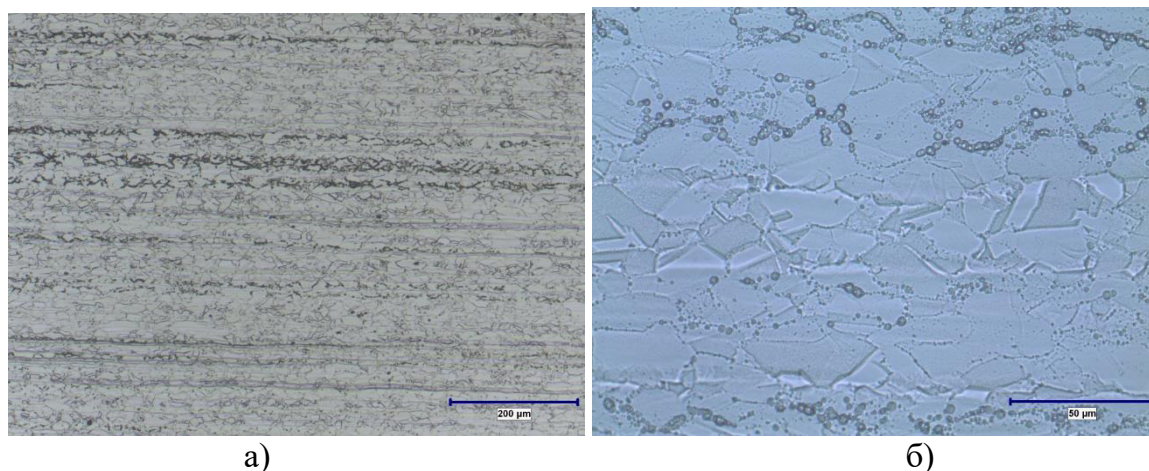


Рисунок 4.33 – Микроструктура исследуемой стали после термообработки при 1000 °С в течение 15 минут.

На картах распределения элементов, построенных для этого образца на участке размером 400x400 мкм, обнаружено, что полосчатость связана с перераспределением марганца и железа, рисунки 4.34-а и 4.34-б, изменение содержания которых происходит антибатно. На картах распределения остальных элементов: хрома, никеля, молибдена и ванадия заметных изменений содержания элементов не наблюдалось. На карте распределения ниобия наблюдаются строчечные выделения крупных карбонитридов, ориентированные по направлению прокатки, они также видны на картах распределения железа в виде белых (не содержащих железа) строчек. Обнаруженное изменение содержания марганца и железа имеет периодичность в направлении толщины листа. Среднее расстояние между минимумом и максимумом лежит в интервале 30-50 мкм. При более тщательном проведении анализа в зоне полосчатости установлено, что в области повышенной травимости среднее содержание марганца составляет 12.1 % масс. для исходного состояния и 11.9 % масс. для термообработанного. Тогда как в зоне пониженной травимости соответствующие значения составляют 11.0 % масс. для состояния поставки и 11.2 % масс. для термообработанного состояния. После выдержки в течение 15 минут при температуре 1000 °С различия по содержанию марганца на участках полосчатости слегка уменьшились, но, тем не менее, остались на значимом уровне.

Таким образом, наблюдаемая полосчатость является следствием дендритной ликвации марганца и специфической ориентировки дендритных осей вдоль направления прокатки. В зонах с повышенным содержанием марганца происходит преимущественное выделение карбонитридов, поскольку марганец, являясь подразмерным элементом в

решетке аустенита, увеличивает термодинамическую активность элементов внедрения, азота и углерода. В свою очередь, дисперсные карбонитриды, располагаясь преимущественно по границам зерен [250], блокируют их подвижность и тормозят рост новых зерен в результате протекания процессов рекристаллизации при нагреве образца до температуры 1000 °С. Это приводит к тому, что после термообработки при температуре 1000 °С полосчатость структуры стала более выраженной, а различия в размере и морфологии зерен в области пониженной и повышенной травимости стали более очевидными.

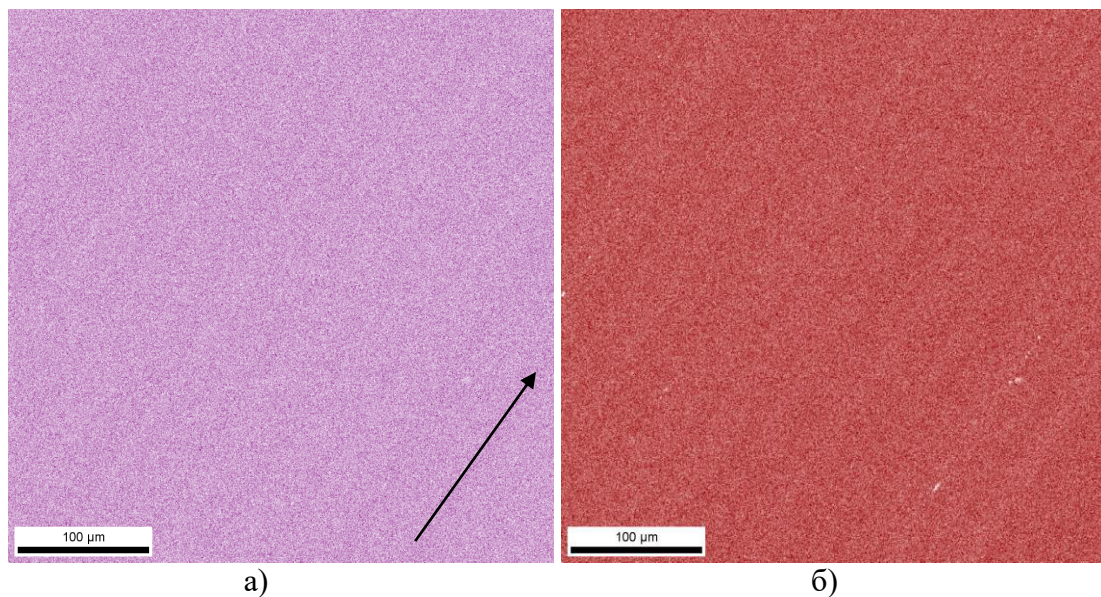


Рисунок 4.34 – Распределение марганца и железа в образце азотистой стали после термообработки при 1000 °С в течение 15 мин, а) –распределение марганца, б) – распределение железа. Стрелкой указано направление прокатки.

Вследствие того, что СРЗ характеризует кривизну кристаллической решетки, для деформированных зерен с высокой объемной плотностью решеточных дефектов она будет иметь высокое значение, а для новых рекристаллизованных зерен с совершенной кристаллической решеткой значение СРЗ должно приближаться к установленному ранее минимальному значению на уровне 0.4 °, раздел 4.1.1. Для оценки полноты протекания постдеформационной статической рекристаллизации после термообработки при температуре 1000 °С в течение 15 мин и последующего охлаждения со скоростью 25 К/с для участка исследуемой стали было проведено сканирование с использованием ДОЭ с построением карт СРЗ. На рисунке 4.35 представлены карты ориентировок и гистограмма распределения СРЗ, на рисунке 4.36 – карта СРЗ.

Анализ карты ориентировок, рисунок 4.35-а, показывает, что в пределах ряда зерен отсутствуют вариации оттенков цвета, характеризующего ориентировку в соответствии с

раскраской кодирующего инверсного треугольника, то есть практически отсутствуют изменения ориентировки внутри зерна. В то же время в пределах зерен преимущественно большого размера наблюдаются плавные изменения цвета, кодирующего ориентировку кристаллита. На распределении значений СРЗ, рисунок 4.35-б, наблюдается отчетливо выраженная бимодальность: присутствует острый пик в диапазоне значений $0.3 \div 0.6^\circ$ и обрезанная слева гауссиана с максимумом при $1.2 \div 1.4^\circ$. Такое распределение свидетельствует о незавершенном процессе рекристаллизации. Часть зерен, занимающих примерно четверть площади участка, имеют достаточно совершенную кристаллическую решетку, но большая часть зерен имеет высокий уровень наклепа, сохранившегося после завершения прокатки при температуре 850°C , наличие на карте ориентировок зерен с плавным изменением цвета, кодирующего ориентировку кристаллита также указывает на незавершенность рекристаллизации.

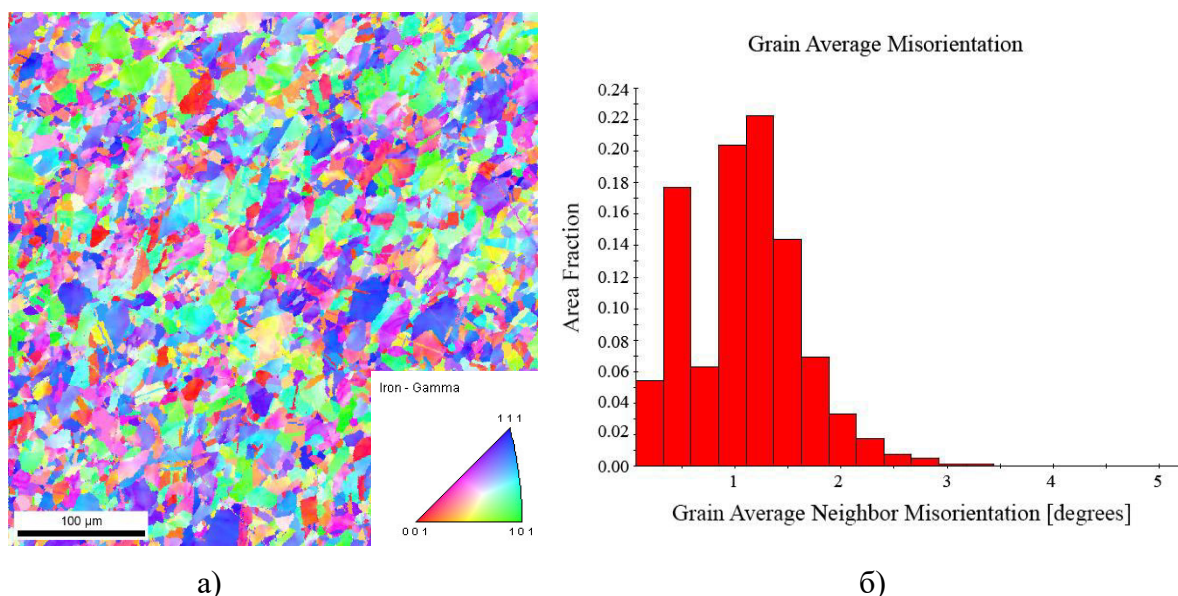


Рисунок 4.35 – Карта распределения ориентировок – а), распределение СРЗ – б) для участка стали 04X20H6Г11М2АФБ после термообработки при температуре 1000°C в течение 15 мин и последующего охлаждения со скоростью 25 K/s .

Для построения карты СРЗ на основании анализа его распределения для эффективного отображения рекристаллизованных зерен представляется целесообразным задать следующий диапазон значений для кодировки цвета:

1. $0 \div 0.5^\circ$
2. $0.5 \div 1.0^\circ$
3. $1.0 \div 1.5^\circ$
4. $1.5 \div 2.0^\circ$
5. $2.0 \div 5.0^\circ$.

При этом подобно дифференциации феррита, бейнита и мартенсита в высокопрочных сталях, раздел 4.1.1, для кодировки будет использована тепловая шкала, изменяющая цвет

от «холодного» синего до «горячего» красного с промежуточными градациями зеленого, желтого и оранжевого. Максимальное значение 5° соответствует углу толерантности, используемому для разделения зерен.

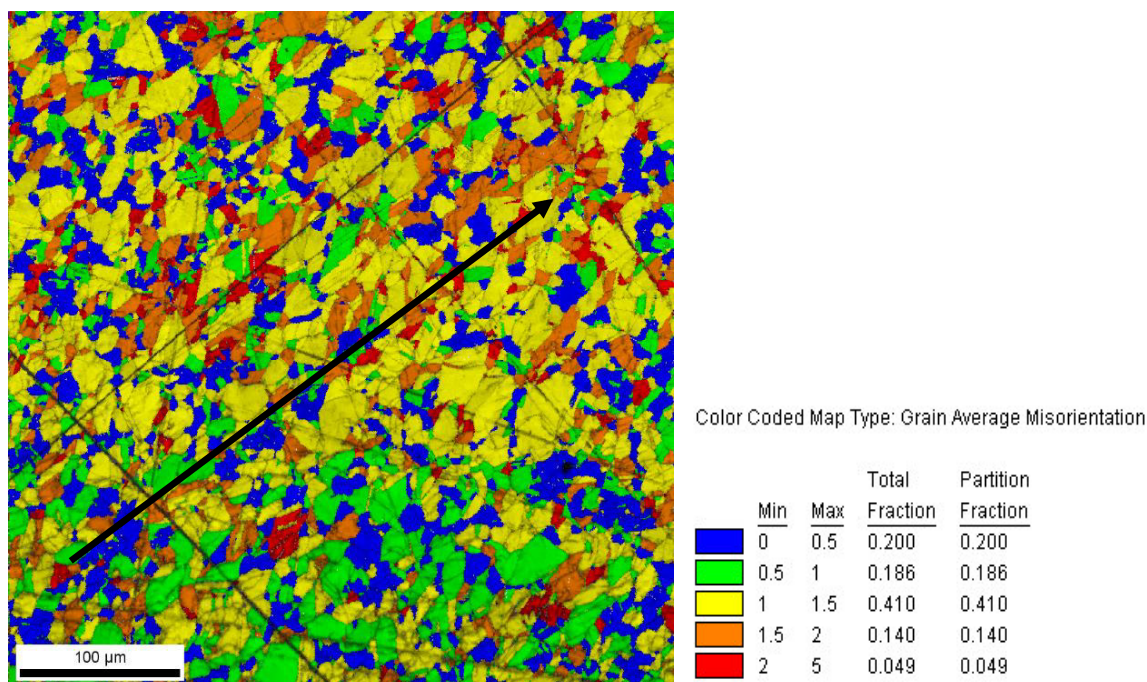


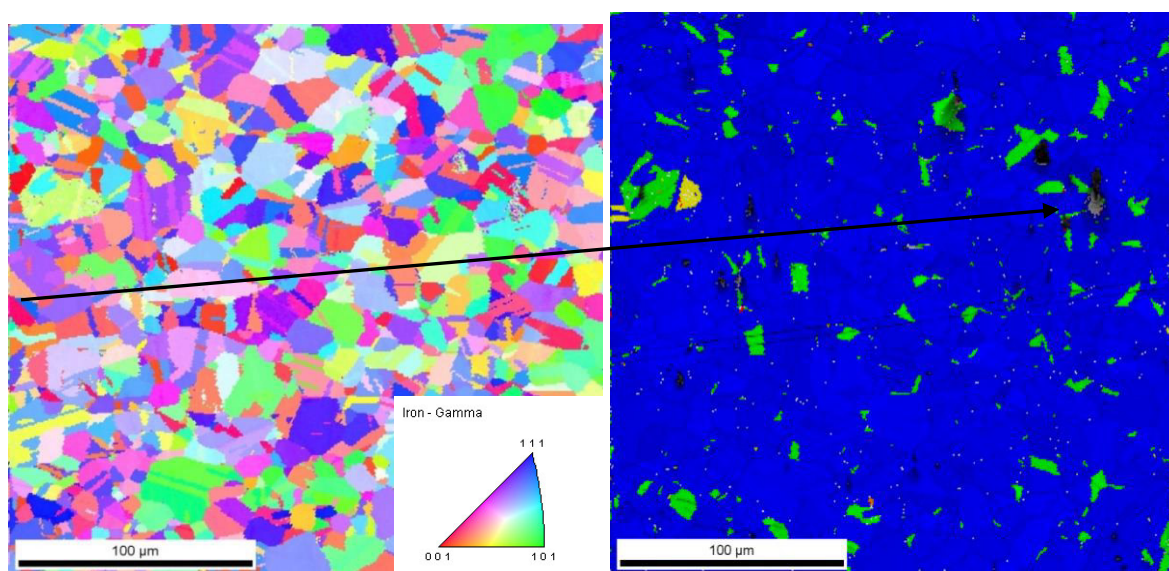
Рисунок 4.36 – Карта СРЗ для участка стали 04X20H6Г11М2АФБ после термообработки при температуре 1000°C в течение 15 мин и последующего охлаждения со скоростью 25 К/с . Стрелкой отмечено направление прокатки.

На карте СРЗ, кодированной в соответствии с принятыми градациями значений, отчетливо видно, что только 20 % зерен находятся в рекристаллизованном состоянии. Отчетливой полосчатости, обусловленной распределением марганца, стимулирующим формирование дисперсных карбонитридов, тормозящих миграцию границ, на представленной карте не прослеживается. Таким образом, построение карт СРЗ позволяет выявить рекристаллизованные зерна и их локализацию в наблюдаемой структуре, а также оценить полноту протекания процесса рекристаллизации.

Для обоснования выдвинутого тезиса проведена термическая обработка аналогичного образца листового проката при более высокой температуре 1100°C в течение 15 мин с последующим охлаждением со скоростью 25 К/с . На рисунке 4.37 представлены карты ориентировок, СРЗ и гистограмма распределения СРЗ для этого состояния.

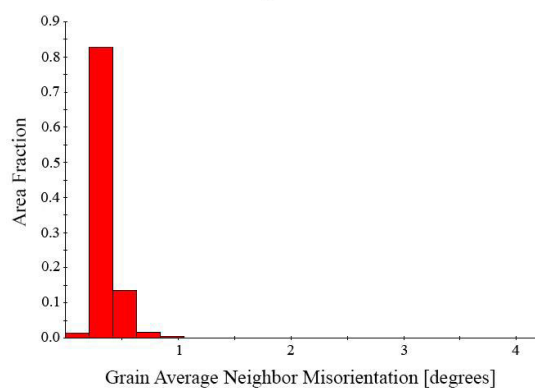
Сопоставление полученной структуры со структурой образца после термообработки при 1000°C , рисунок 4.36, показывает, что в результате термообработки при 1100°C размер зерна стал несколько больше, аустенитные зерна, в основном,

равноосные с большим количеством двойников отжига. Проведенное исследование границ зерен показывает, что количество двойниковых границ (система двойникования $\Sigma 3$) значительно выросло после термообработки при более высокой температуре их протяженность составляет 52 % от общей протяженности границ после термообработки при 1100 °С, тогда как соответствующая величина после термообработки при 1000 °С всего лишь 20 %. Эти морфологические особенности указывают на достаточно полное протекание процесса рекристаллизации. Карта CPЗ представляет непосредственное доказательство практически завершенного процесса рекристаллизации после высокотемпературной термообработки, рисунок 4.37-б. На карте преобладает синий цвет, указывающий на высокую степень совершенства кристаллической решетки подавляющего большинства зерен. Объемная доля рекристаллизованных зерен составляет почти 94 %.



а)

Grain Average Misorientation



в)

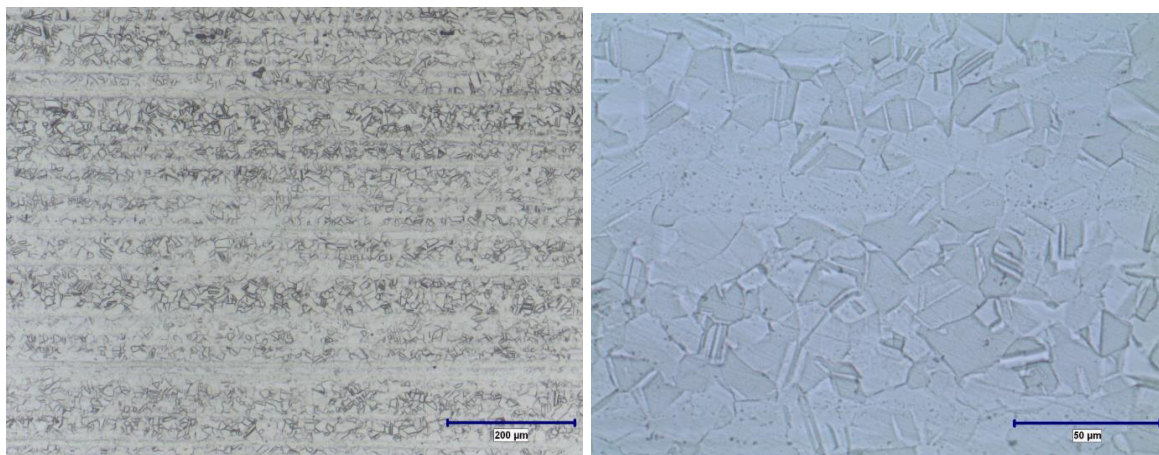
б)

Color Coded Map Type: Grain Average Misorientation

Color	Min	Max	Total Fraction	Partition Fraction
Blue	0	0.5	0.938	0.938
Green	0.5	1	0.051	0.051
Yellow	1	1.5	0.003	0.003
Orange	1.5	2	0.000	0.000
Red	2	5	0.000	0.000

Рисунок 4.37 – Карта ориентировок – а), карта CPЗ – б), распределение значений CPЗ для участка стали 04X20N6Г11М2АФБ после термообработки при температуре 1100 °С в течение 15 мин и последующего охлаждения со скоростью 25 К/с. Стрелкой отмечено направление прокатки.

При этом следует отметить, что даже после термообработки при 1100 °С и практически полном завершении рекристаллизации полосчатость микроструктуры, обусловленная неравномерным распределением марганца, сохранилась, неоднородность распределения марганца лишь слегка уменьшилась. На рисунке 4.38 представлены изображения микроструктуры протравленного шлифа, полученные с помощью ОМ.



а)

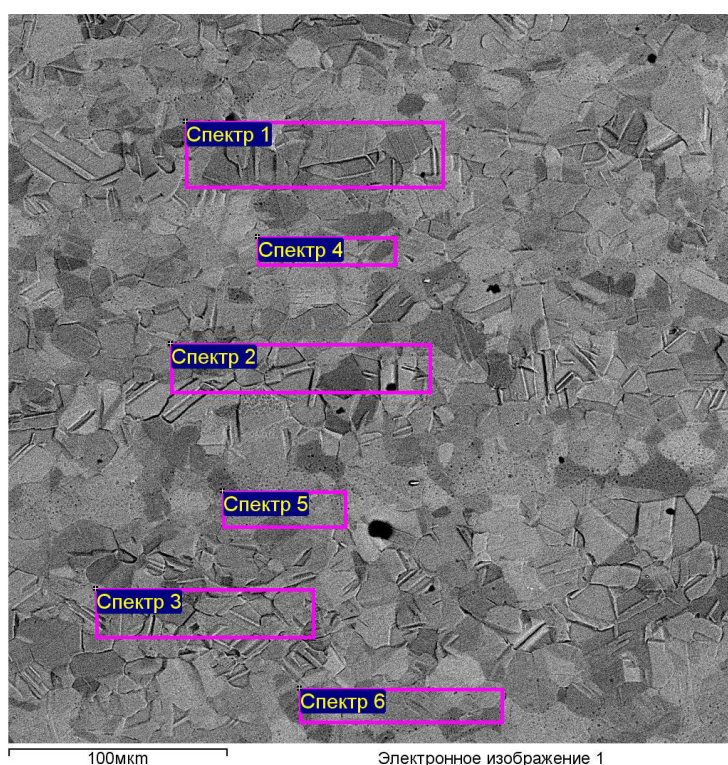
б)

Рисунок 4.38. Изображения микроструктуры участка стали 04X20H6Г11М2АФБ после термообработки при температуре 1100 °С в течение 15 мин и последующего охлаждения со скоростью 25 К/с.

На представленных изображениях видны значительные различия в травимости участков, вытянутых вдоль направления прокатки. На хорошо протравленных участках отчетливо проявляется структура рекристаллизованного аустенита с большим количеством двойников отжига, тогда как на участках со слабо протравленными границами наблюдаются многочисленные дисперсные выделения, по-видимому, карбонитриды [251]. Микроанализ наблюдаемых полос показывает значимое различие содержания марганца, рисунок 4.39. Различия в среднем содержании марганца между полосами различной травимости составляют 11.2 % масс. и 11.8 % масс. и значимо не отличаются от значений, полученных после термообработки при температуре 1000 °С. При этом различия в травимости, обусловлены принципиально различающимся количеством двойников отжига.

По-видимому, наблюдаемые скопления карбонитридов в областях повышенного содержания марганца, до определенной степени сдерживают рост рекристаллизованных зерен даже при температуре 1100 °С. В связи с этим процесс рекристаллизации в этих областях завершился несколько позже по сравнению с областями пониженного содержания марганца. При этом по завершении рекристаллизации продолжился процесс

снижения структурных напряжений, и стали развиваться двойники отжига. Напротив, в областях с повышенным содержанием марганца рост двойников тормозится скоплениями карбонитридов. Еще одним признаком завершения процесса рекристаллизации является ослабление текстуры прокатки. После проведения термообработки при температуре 1000 °С на ПФ, построенной для исследованного участка, наблюдаются отчетливые признаки сохранения текстуры прокатки, рисунок 4.40-а, тогда как после термообработки при температуре 1100 °С преимущественная ориентировка полностью отсутствует, рисунок 4.40-б.



Спектр	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Спектр 1	0.44	0.16	19.83	11.24	59.67	7.15	1.51
Спектр 2	0.43	0.20	19.97	11.08	60.19	6.73	1.39
Спектр 3	0.47	0.17	19.67	11.15	59.93	7.09	1.53
Спектр 4	0.48	0.13	19.68	11.69	59.08	7.20	1.74
Спектр 5	0.53	0.29	19.98	11.95	58.27	7.42	1.56
Спектр 6	0.50	0.23	19.72	11.75	58.80	7.40	1.60

Рисунок 4.39 – Микроструктура и локальный состав полос различной травимости участка стали 04X20H6Г11М2АФБ после термообработки при температуре 1100 °С в течение 15 мин и последующего охлаждения со скоростью 25 К/с.

Дальнейшее увеличение температуры термообработки для устранения структурной неоднородности приведет к значительному росту зерна аустенита. Проведенные исследования показали, что после термообработки при температуре 1150 °С полосчатость

сохраняется, а после термообработки при 1200 °С средний размер зерна увеличивается более, чем в 10 раз по сравнению со структурой, полученной после термообработки при 1100 °С.

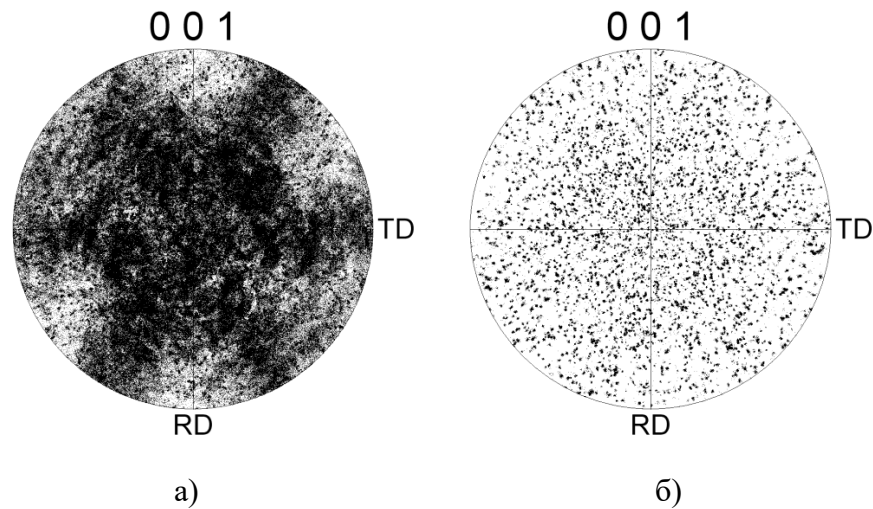


Рисунок 4.40 – Прямая полюсная фигура $\langle 001 \rangle_\gamma$ для исследованных участков стали 04X20H6Г11M2АФБ: после термообработки в течение 15 мин при температуре 1000 °С – а), при температуре 1100 °С – б).

Таким образом, при температуре термообработки 1100 °С движущая сила рекристаллизации становится достаточно велика и скопления карбонитридов, наблюдаемые в областях с повышенным содержанием марганца, становятся не в состоянии сдерживать рост новых рекристаллизованных зерен, тогда как при температуре термообработки 1000 °С они эффективно тормозят процесс рекристаллизации стали 04X20H6Г11M2АФБ. Тем не менее, устранить микроструктурную неоднородность не удастся даже при практически полном завершении рекристаллизации, поскольку скопления карбонитридов эффективно тормозят формирование двойников отжига. Карты СРЗ эффективно отображают протекание процесса рекристаллизации, поскольку различия в кривизне кристаллической решетки деформированных и рекристаллизованных зерен весьма высоки. На полученных картах СРЗ отчетливо прослеживается незавершенность процесса рекристаллизации после термообработки при температуре 1000 °С и практически полное завершение процесса после термообработки при 1100 °С.

На основании полученных результатов уточнены технологические параметры и скорректированы технология прокатки листов азотсодержащей стали марки 04X20H6Г11M2АФБ толщиной до 15 мм на стане 2000 АО «ВМК «Красный Октябрь» и температурный интервал термической обработки, обеспечивающий полное завершение постдеформационной статической рекристаллизации. Скорректированные параметры обеспечивают заданный уровень значений предела текучести одновременно с высокими

пластическими свойствами за счет формирования однородной мелкозернистой структуры по всему сечению листового проката.

4.7.2 Определение оптимальных условий горячей пластической деформации сплава ХН55МВЦ-ИД на основе имитационного моделирования и оценки степени рекристаллизации с использованием СРЗ

Никелевый сплав марки ХН55МВЦ-ИД используется в атомном энергетическом машиностроении для изделий, испытывающих в процессе эксплуатации высокоэнергетические воздействия различной природы [252]. Сложный технологический цикл изготовления полуфабрикатов, включающий выплавку в вакуумной индукционной печи, вакуумно-дуговой переплав и ковку на прессах, требует детального анализа и регламентации режимов горячей пластической деформации с целью сохранения качества металла с учетом особенностей структурных изменений материала при технологических воздействиях. Проблема выбора режима горячей обработки приобретает особую актуальность, когда необходимо пластически деформировать крупногабаритный слиток прочного сплава. При этом в ранее проведенных работах было установлено негативное влияние химической неоднородности на технологичность металла, способное приводить к формированию трещин в процессековки [253, 254]. В ряде работ показано, что оптимальными условиями деформирования металла являются такие температурно-скоростные режимы, при которых вводимая механическая энергия расходуется не только на формоизменение образца и тепло, но и на формирование равновесной рекристаллизованной структуры за счет внутренней (латентной) энергии [255-257].

Для обоснованного выбора температурно-скоростных режимов горячей пластической деформации сплава ХН55МВЦ-ИД проведено имитационное моделирование ключевых операций, при которых формируется структура металла, по методике [258]. Для обоснования оптимальности найденных при имитационном моделировании параметров деформации проведен детальный анализ структуры с использованием ДОЭ.

Имитация технологических операций деформирования проведена с помощью деформационно-закалочного дилатометра Di1-805 A/D в условиях одноосного сжатия в диапазоне температур 800-1200 °С со скоростями от 10^{-3} до 10 с^{-1} . Образцы сплава ХН55МВЦ-ИД размером $\text{Ø}5 \times 10$ мм деформировали в изотермических условиях до значений степени деформации $\varepsilon=0.3$ с построением диаграмм $\sigma(\varepsilon)$ в истинных

координатах [259]. Пример диаграмм $\sigma(\epsilon)$, полученных при температуре 900 °С, представлен на рисунке 4.41.

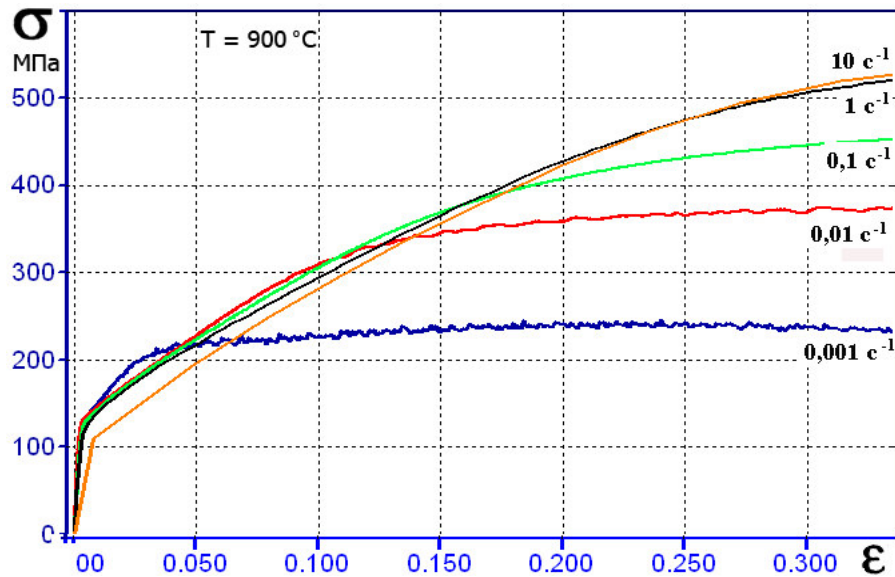


Рисунок 4.41 – Пример диаграмм деформирования сплава ХН55МВЦ-ИД при температуре 900 °С [259].

На основании полученных данных для ряда температур и скоростей деформирования в соответствии с методологией [255] были вычислены коэффициенты рассеяния механической энергии $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$, зависящие от скорости деформации и температуры. С точки зрения неравновесной термодинамики коэффициент $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$ – это относительная скорость производства внутренней энтропии, максимальное значение которой соответствует среде с полной релаксацией напряжений без фактора упрочнения. Величина $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$ характеризует способность ансамблей дефектов кристаллического строения рассеивать (диссипировать) вводимую механическую энергию в процессе горячей деформации [259]. Диапазон изменения коэффициента $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$ лежит в пределах от 0 до 100 %. При этом в ранее выполненных работах [257] было установлено, что для ГЦК-материалов значение коэффициента $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$ в диапазоне от 15 до 20 % соответствует фрагментированной неоднородной структуре предельно деформированного состояния. При значениях коэффициента $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$ более 40 % наблюдалась однородная структура рекристаллизации. На основе проведенных расчетов значений коэффициента $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$ построена карта процесса горячего деформирования в линиях постоянных уровней (рисунок 4.42).

На построенной карте наблюдается два максимума значений коэффициента $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$: при температуре 1125 °С и скорости деформации 0.03 с⁻¹, при температуре

1050 °С и скорости деформации 0.001 с^{-1} , а также два отчетливо выраженных минимума при температуре 1025 °С и скорости деформации 0.3 с^{-1} , при температуре 925 °С и скорости деформации 10 с^{-1} . Для проверки адекватности построения карты процесса проведено исследование структуры образцов, продеформированных при условиях близких к двум максимумам, одному из минимумов, а также в переходной зоне. Исследованные состояния отмечены на карте процесса, рисунок 4.42, окружностями:

№1 – $T = 1140 \text{ °С}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$;

№2 – $T = 1050 \text{ °С}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$;

№3 – $T = 950 \text{ °С}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-1} \text{ с}^{-1}$;

№4 – $T = 900 \text{ °С}$, $\dot{\epsilon} = 10 \text{ с}^{-1}$.

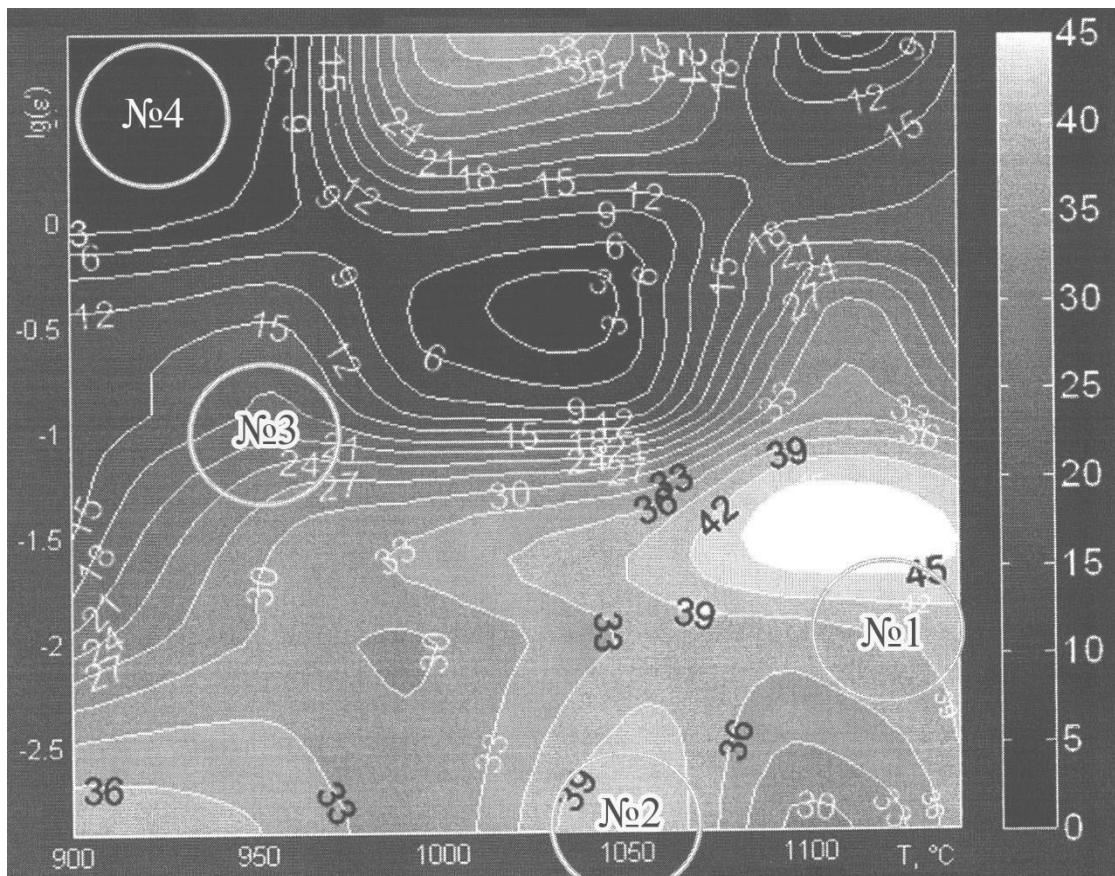


Рисунок 4.42 – Карта распределения коэффициентов $\eta(\lg\dot{\epsilon}, T)$, построенная в линиях постоянных уровней по данным горячего сжатия образцов сплава ХН55МВЦ-ИД. Окружности с номерами внутри обозначают условия деформирования образцов для структурных исследований. Шкала серого, представленная справа, кодирует фон карты значениями коэффициентов $(\lg\dot{\epsilon}, T)$. [259].

Для исследования микроструктуры деформированные образцы в форме бочонка разрезали вдоль оси, на поверхности реза изготавливали шлиф с удаленным наклепанным

слоем после финишной полировки на тонком коллоидном абразиве. Для анализа структуры выбирали участок, расположенный в окрестностях центра плоскости шлифа.

Микроструктура образца №1, деформированного при температуре 1140 °С со скоростью 10^{-2} с^{-1} , расположенного на карте процесса, рисунок 4.42, в окрестностях максимума коэффициента $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$ в области значений $\eta=42 \pm 3 \%$, представлена практически равноосными зернами, разделенными большеугловыми границами, типичными для рекристаллизованного состояния, рисунок 4.43-а. Проведенная серия замеров микротвердости на шлифе дает значения 1.92 ± 0.15 ГПа, что характерно для разупрочненного состояния высоколегированной аустенитной структуры. На карте ориентировок, рисунок 4.43-в, зерна размером до 100 мкм разделены преимущественно большеугловыми границами, преимущественная ориентировка отсутствует. Изменение цвета кодирующей ориентировку раскраски в пределах зерна практически отсутствует, что свидетельствует о высокой степени совершенства решетки кристаллитов. В пределах исследованного участка выявлено более 20 % двойниковых границ. Построенная для исследованного участка карта СРЗ, рисунок 4.43-г, свидетельствует о практически полностью рекристаллизованной структуре с преимущественно минимальными значениями СРЗ.

Для оценки разориентировок в пределах зерна построены их распределения при сканировании вдоль линии, отмеченной в пределах крупного зерна на карте «качества дифракции», рисунок 4.43-б, и карте ориентировок, рисунок 4.43-в. При этом построены два распределения разориентировок, характеризующие разориентировку относительно исходной точки сканирования, синяя линия на рисунке 4.44, и относительно соседнего пиксела, красная линия на рисунке 4.44. Построенные распределения разориентировок показывают высокую степень совершенства кристаллической решетки в пределах анализируемого аустенитного зерна: Максимальная разориентировка относительно исходной точки сканирования составляет 1.5° , а максимальная разориентировка между соседними пикселями не превышает 0.8° .

Наблюдаемые структурные параметры характерны для однородного рекристаллизованного состояния, что хорошо коррелирует с данными карты распределения коэффициентов $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$, прогнозирующими подобное состояние деформированного объекта при значениях коэффициента более 40 % [257]. При этом следует отметить, что вследствие проведения деформирования при высокой температуре, 1140 °С, произошел рост размеров зерна по сравнению с исходным состоянием.

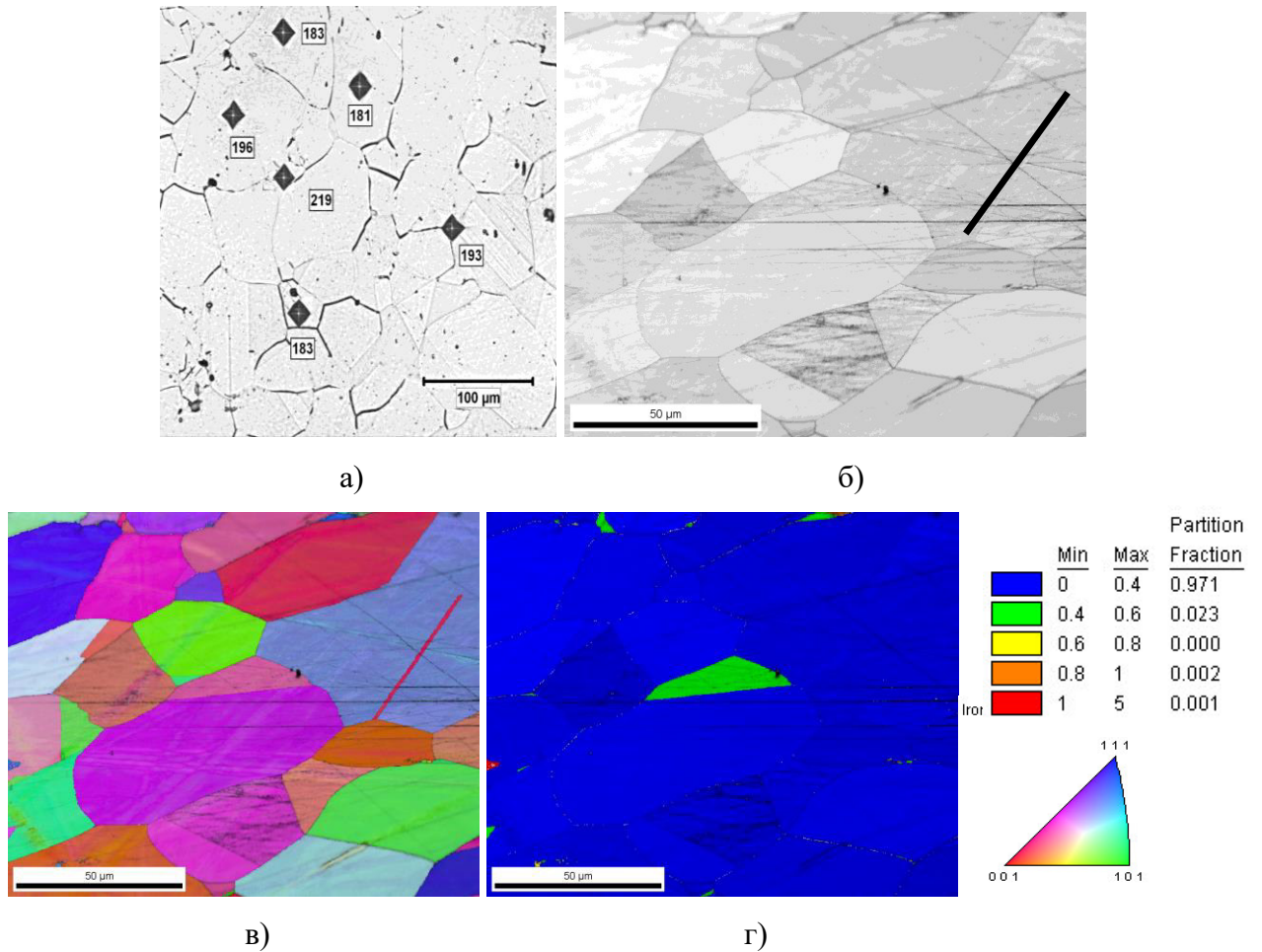


Рисунок 4.43 – Микроструктура образца № 1 сплава ХН55МВЦ-ИД, деформированного при температуре 1140 °С со скоростью 10^{-2} с^{-1} . Микроструктура травленого шлифа – а), карта «качества дифракции» – б), карта ориентировок – в), карта СРЗ – г).

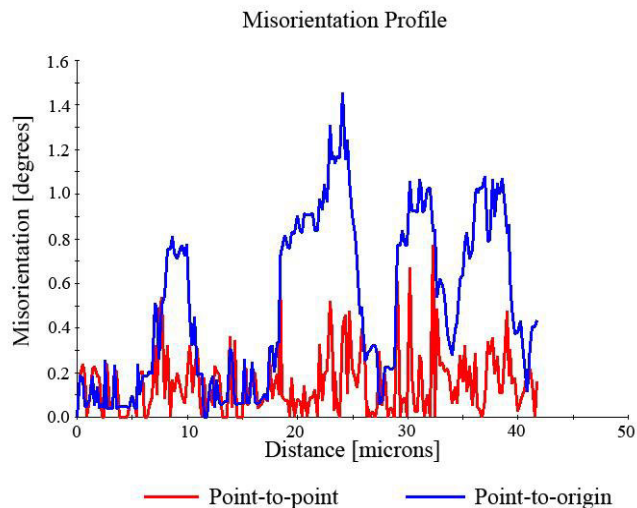


Рисунок 4.44 – Распределение разориентировок вдоль линии, отмеченной на карте «качества дифракции» на рисунке 4.43-б.

Для образца № 2, деформированного также в области локального максимума коэффициента $\eta(\lg \epsilon, T) = 39 \pm 3 \%$ при температуре 1050 °С и скорости 10^{-3} с^{-1} , выявлена

микроструктура, характерная для незавершенного процесса рекристаллизации. Наблюдаются группы («ожерелья») равноосных зерен малого размера (около 10 мкм) вокруг более крупных деформированных зерен размером до 50 мкм, рисунок 4.45-а. На карте «качества дифракции», рисунок 4.45-б, также наблюдаются две группы зерен: равноосные, небольшого размера, с большим количеством двойников и крупные деформированные. Различие типов зерен по изменениям кодирующей раскраски отчетливо наблюдается на карте ориентировок, рисунок 4.45-в. Мелкие равноосные зерна имеют однородную окраску, нарушаемую только двойниками также с однородной раскраской, которые при исследованиях методом ДОЭ рассматриваются как отдельные зерна. В пределах крупных деформированных зерен наблюдаются отчетливые изменения кодирующей ориентировку раскраски, свидетельствующие о значительной внутризеренной деформации и разориентировке. На карте СРЗ, рисунок 4.45-г, рекристаллизованные зерна с минимальным значением СРЗ занимают примерно 53 % площади исследованного участка.

При этом наблюдается явный артефакт: в градацию зерен с минимальным значением СРЗ попали несколько крупных зерен, в пределах которых на карте ориентировок наблюдаются отчетливые изменения кодирующей раскраски, свидетельствующие о наличии значительных внутризеренных разориентировок. Причина этого заключается в особенностях расчета СРЗ. Дело в том, что с одной стороны СРЗ рассчитывается для всего зерна как целого, с другой стороны СРЗ достаточно короткодействующий параметр и оценивает разориентировку только между соседними пикселями, усредняя ее значение по всем пикселям зерна в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1.18. В связи с этим, низкое рассчитанное значение СРЗ для крупных зерен аустенита размером более 50 мкм обусловлено тем, что максимальная разориентировка между соседними пикселями не превышает 0.8° (рисунок 4.46-а, красная линия), при усреднении по нескольким десяткам тысяч пар соседних пикселей значение СРЗ попадает в разряд минимальных значений (менее 0.4°). При этом в пределах выбранного направления по крупному зерну разориентировка постепенно накапливается относительно начального значения и достигает 10° . Этот факт убедительно подтверждается построенными двумя распределениями разориентировок вдоль направления, отмеченного на карте «качества дифракции», относительно исходной точки и относительно соседнего пикселя, рисунок 4.46-а. Значения разориентировки между

соседними пикселями лежат в пределах от 0 до 0.8° , а относительно исходной точки сканирования происходит постоянное плавное накопление разориентировки.

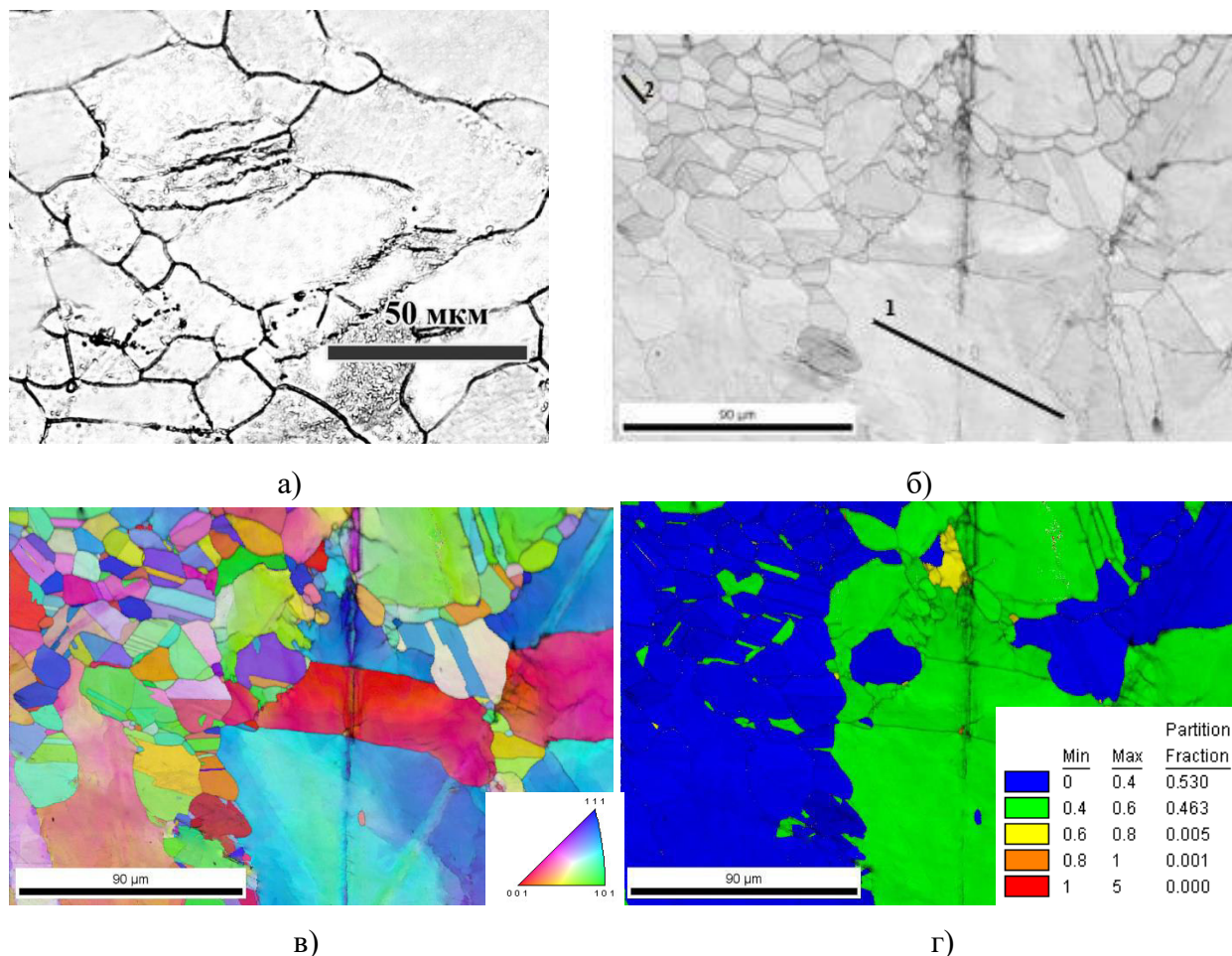


Рисунок 4.45 – Микроструктура образца № 2 сплава ХН55МВЦ-ИД, деформированного при температуре 1050°C со скоростью 10^{-3} c^{-1} . Микроструктура травленого шлифа – а), карта «качества дифракции» – б), карта ориентировок – в), карта СРЗ – г).

Такое распределение разориентировок обусловлено тем, что исследованное крупное зерно претерпевает мезоскопический изгиб - кручение кристаллита при относительно небольшом уровне локальных разориентировок между соседними пикселями. По-видимому, незавершенность процесса рекристаллизации, наблюдаемая в крупных деформированных зернах, обусловлена недостаточностью латентной энергии, накопленной по ходу пластической деформации. Вероятно, значительная доля этой энергии израсходована на изгиб – кручение кристаллитов, образующих крупные зерна, и накопленная плотность дефектов не обеспечила необходимой движущей силы для завершения процесса рекристаллизации. Напротив, исследование распределения разориентировок в мелких рекристаллизованных кристаллитах показывает, что накопленная относительно начальной точки сканирования разориентировка не превышает 1° , а максимальная разориентировка между соседними пикселями не превышает 0.5° ,

рисунок 4.46-б, то есть мелкие равноосные зерна имеют высокую степень совершенства кристаллической решетки, характерную для рекристаллизованных зерен.

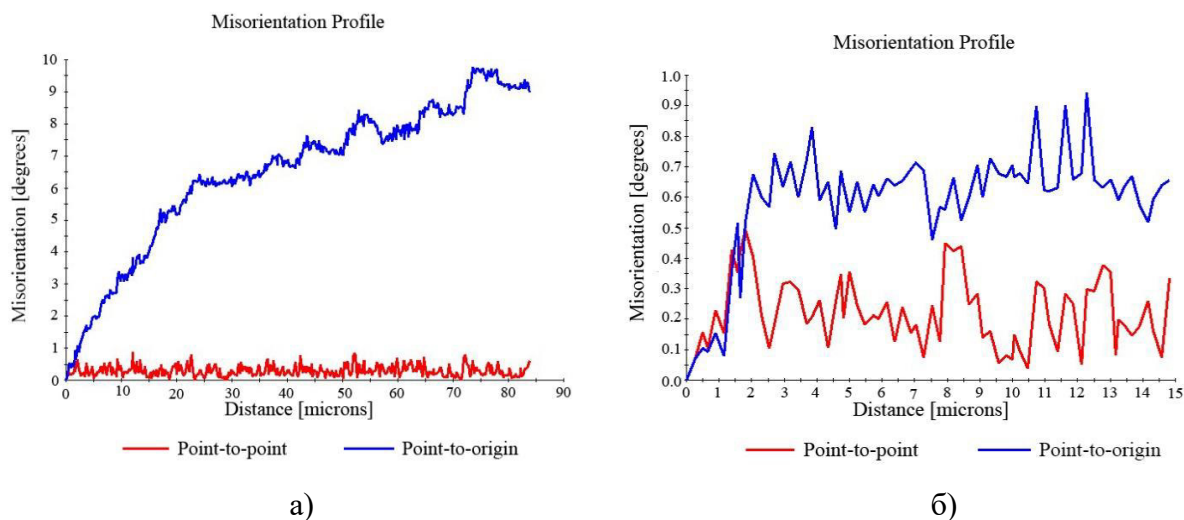


Рисунок 4.46 – Распределение разориентировок в пределах крупного зерна вдоль линии «1», отмеченной на карте «качества дифракции» на рисунке 4.45 – а), распределение разориентировок в пределах мелкого рекристаллизованного зерна вдоль линии «2», отмеченной на карте «качества дифракции» на рисунке 4.45– б).

Таким образом, количественный структурный анализ с использованием ряда параметров установил незавершенность процесса рекристаллизации образца № 2, деформированного при температуре 1050 °С со скоростью 10^{-3} с^{-1} . Выявленная разнотернистость этого образца является отрицательным структурным фактором.

Следует отметить ограниченность применения СРЗ для оценки рекристаллизации в крупных зернах, испытывающих мезоскопический изгиб – кручение. Однако использование дополнительных структурных параметров, в частности, анализ однородности кодирующей раскраски на картах ориентировки и анализ распределения разориентировок в пределах крупных зерен позволяет дифференцировать рекристаллизованные и наклепанные зерна и скорректировать результат, получаемый на основе карт СРЗ.

Образец № 3 продеформирован в области промежуточных значений коэффициента $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T) - 21 \pm 3 \%$ при температуре 950 °С со скоростью 10^{-1} с^{-1} . Микроструктура образца № 3, полученная с использованием ОМ на протравленном шлифе, представлена, в основном, крупными деформированными аустенитными зернами. Характерной особенностью наблюдаемой микроструктуры является, так называемая, «зубчатость» границ зерен, рисунок 4.47-а. Эта же особенность наблюдается и на карте «качества дифракции», полученной и использованием ДОЭ, рисунок 4.47-б. На карте ориентировок в крупных зернах наблюдаются значительные изменения кодирующей раскраски,

свидетельствующие о значительном изменении ориентировки кристаллита в пределах зерна, рисунок 4.47-в.

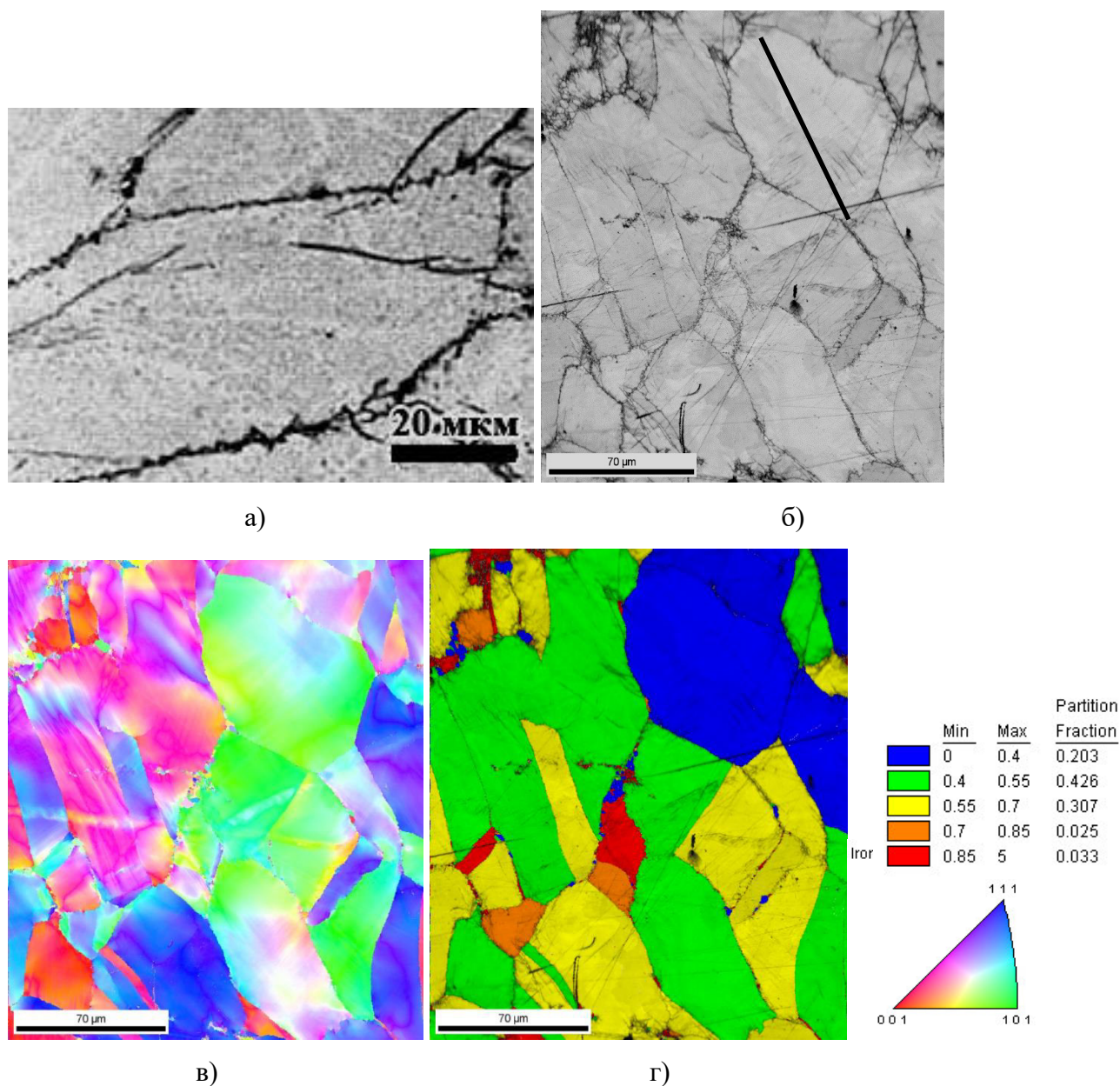


Рисунок 4.47 – Микроструктура образца № 3, деформированного при температуре 950 °С со скоростью 10^{-1} с^{-1} . Микроструктура травленого шлифа – а), карта «качества дифракции» – б), карта ориентировок – в), карта параметра СРЗ – г).

Важным нюансом, наблюдаемым на карте ориентировок, является наличие на границах крупных зерен очень мелких фрагментов, ориентировка, которых принципиально отличается от ориентировки крупных деформированных зерен по обе стороны от границы. Это отчетливо видно в левом верхнем углу изображения и в центре изображения, где зернограницные фрагменты имеют несколько больший размер по сравнению с другими фрагментами полученной карты. Высокое разрешение полученной карты, полученной с шагом сканирования 0.1 мкм, позволяет значительно увеличить

изображения и отчетливо наблюдать нюансы строения границ деформированных зерен. Очевидно, что образование зародышей новых рекристаллизованных зерен происходит на границах зерен. Именно начальная стадия образования рекристаллизованных зерен на границах создает эффект их «зубчатости», наблюдаемый на травленном шлифе с помощью ОМ при ограниченном разрешении изображения.

Получение карты «качества дифракции» с высоким разрешением, выявляющей без процедуры травления изображение микроструктуры подобное, микроскопическим изображениям травленных шлифов, позволяет разрешить нюансы строения границ крупных деформированных зерен. Параллельное построение карты ориентировок позволяет объяснить наблюдаемый на травленном шлифе эффект «зубчатых границ» образованием на них зародышей новых рекристаллизованных зерен. Карта СРЗ подтверждает сделанное наблюдение о формировании зародышей новых рекристаллизованных зерен на границах крупных деформированных. При этом следует отметить, что наряду с очень мелкими рекристаллизованными зернами с минимальным значением СРЗ, а, следовательно, с минимальной кривизной кристаллической решетки на границах зерен наблюдаются и мелкие фрагменты с очень высоким уровнем наклепа. Они на карте СРЗ отображаются красным цветом. Очевидно, этот факт объясняется реализацией условий динамического равновесия процессов упрочнения и разупрочнения, характерного для промежуточного значения параметра $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T) = 21 \pm 3 \%$ [247], то есть рекристаллизованные на ранних стадиях деформирования фрагменты при дальнейшем развитии деформации накапливают дефекты кристаллической решетки, подвергаются наклепу. Что касается крупных деформированных аустенитных зерен, то при этих условиях деформирования наблюдается эффект, аналогичный обнаруженному при исследовании микроструктуры образца № 2. На карте СРЗ наряду с сильно наклепанными зернами наблюдаются все другие градации кодирующей раскраски. Подобно отмеченному для образца № 2 при построении распределения разориентировок в пределах крупного зерна с минимальным значением СРЗ выявлено накопление разориентировок вдоль линии сканирования вследствие мезоскопического изгиба – кручения кристаллита при малых значениях разориентировки между соседними пикселями, рисунок 4.48.

Таким образом, проведенный анализ структурного состояния образца № 3 с использованием ДОЭ позволил не только выявить образование зародышей рекристаллизованных зерен на границах крупных деформированных, объяснив тем самым «эффект зубчатости границ», наблюдаемый с помощью ОМ на травленных шлифах, но и продемонстрировать динамическое равновесие процессов упрочнения и разупрочнения,

выявив принципиально различающиеся значения СРЗ для мелких рекристаллизованных зерен. Для крупных деформированных аустенитных зерен использование карт СРЗ оказывается эффективным лишь при совместном использовании с картами ориентировок и исследованием распределения разориентировок в пределах крупных зерен. При этом для разделения новых рекристаллизованных зерен с совершенной кристаллической решеткой и новых вновь наклепанных зерен в результате продолжения деформирования использование карт СРЗ весьма эффективно.

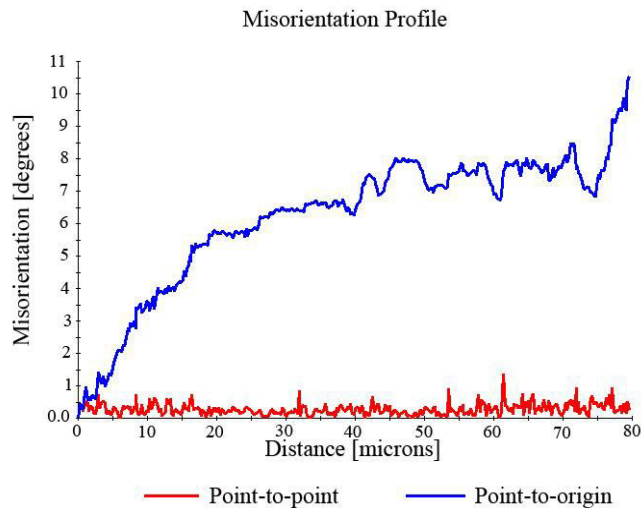


Рисунок 4.48 – Распределение разориентировок в крупном деформированном зерне образца № 3, вдоль линии, отмеченной на рисунке 4.47 – б.

В микроструктуре образца № 4, продеформированного при температуре 900 °С и скорости 10 с^{-1} в области минимальных значений коэффициента $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T) < 3 \%$, преобладают сильно деформированные неравноосные зерна, рисунок 4.49-а. Проведенная серия замеров микротвердости на шлифе дает значения 2.70 ± 0.18 ГПа, что в 1.5 раза больше по сравнению с замерами образца № 1 и свидетельствует о значительном деформационном упрочнении сплава. На карте «качества дифракции», рисунок 4.49-б, отчетливо видна неравномерность деформации. В ряде зерен развивается деформационная субструктура, они имеют сильно вытянутую форму, в то же время зерна, расположенные в левой верхней части кадра относительно слабо затронуты деформацией, они сохранили практически прямолинейные двойниковые границы, на которых не наблюдается выраженных ступенек, формирующихся при пересечении границы движущимися дислокациями. Карта ориентировок, рисунок 4.49-в, подтверждает сделанные наблюдения: зерна с выраженной деформационной субструктурой имеют заметные изменения кодирующей раскраски, в зернах без видимой деформационной субструктуры раскраска лишь слегка изменяется. Карта СРЗ, рисунок 4.49-г, показывает значительные

различия зерен в уровне наклепа. В зоне сосредоточения деформации, в правом верхнем углу, значения СРЗ достигают максимальных значений, в этих зернах на карте «качества дифракции» отмечена наиболее выраженная деформационная субструктура. Для зерен без видимой деформационной субструктуры получены минимальные значения СРЗ. Однако, как уже было отмечено при анализе структурного состояния образцов № 2 и № 3, это связано с мезоскопическим изгибом – кручением кристаллита.

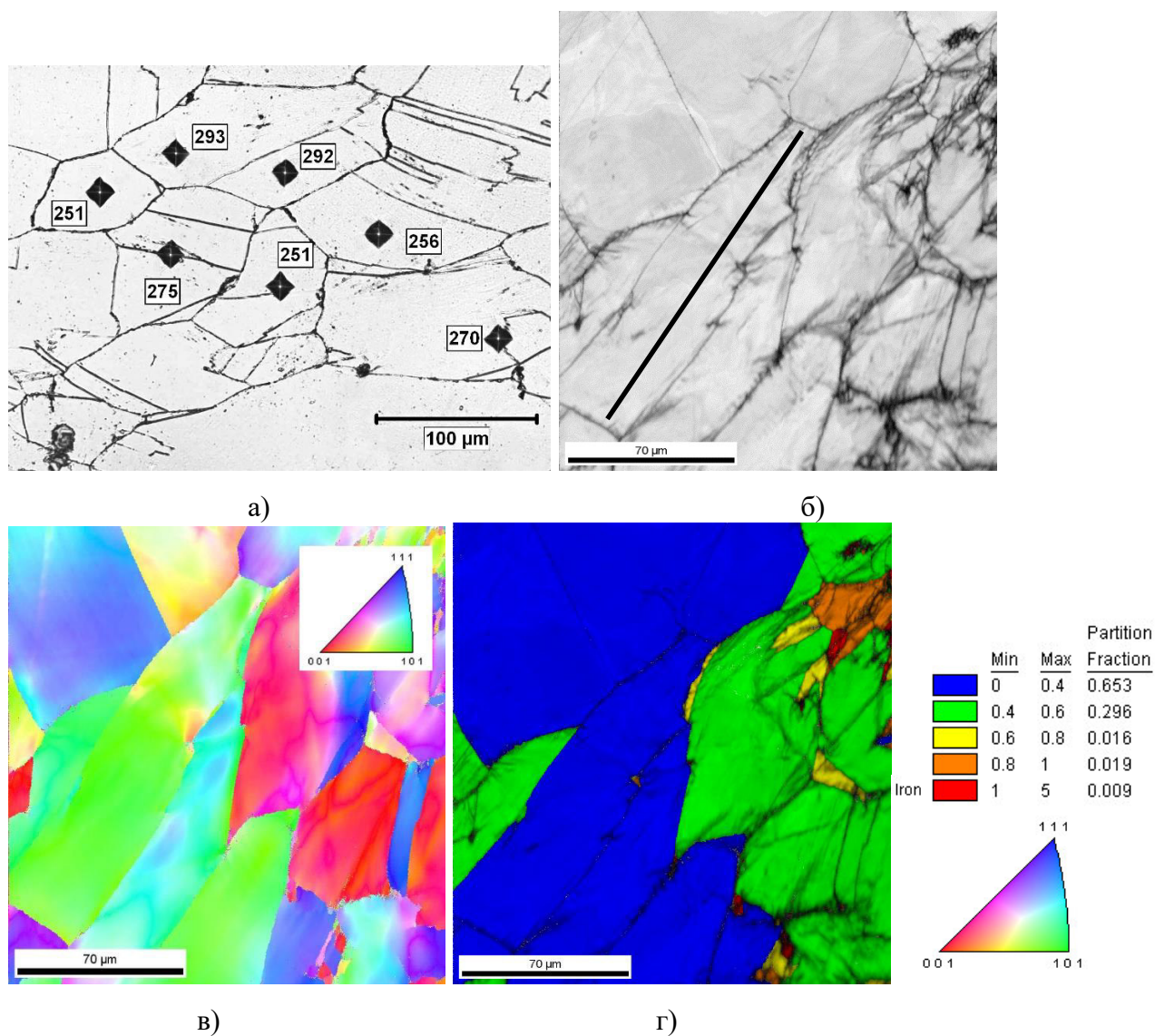


Рисунок 4.49 – Микроструктура образца № 4, деформированного при температуре 900 °С со скоростью 10 c^{-1} . Микроструктура травленного шлифа с отпечатками индентора и значениями микротвердости – а), карта «качества дифракции» – б), карта ориентировок – в), карта параметра СРЗ – г).

Анализ распределения разориентировки при сканировании вдоль линии, отмеченной на карте «качества дифракции», рисунок 4.49-б, для крупного деформированного зерна показывает последовательное накопление разориентировки относительно начальной точки при незначительном значении разориентировки между

соседними пикселями, рисунок 4.50. Величина накопленной разориентировки достигает 16° , что свидетельствует о значительной изгибной деформации исследованного кристаллита.

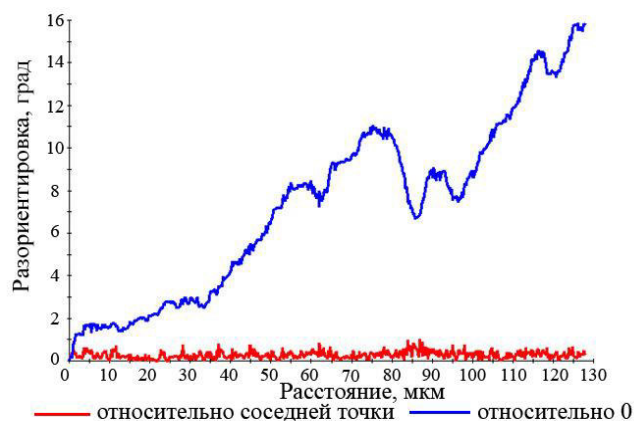


Рисунок 4.50 – Распределение разориентировок в крупном деформированном зерне образца № 4, вдоль линии, отмеченной на карте «качества дифракции» рисунок 4.49 – б.

Проведенные микроструктурные исследования подтвердили установленные ранее основные закономерности взаимосвязи коэффициента $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$ с оптимальными режимами термомеханической обработки сталей и сплавов. Показано, что построение карт СРЗ позволяет эффективно выявлять рекристаллизованные элементы структуры даже в самой начальной и неустойчивой стадии процесса. Ограниченность применения СРЗ для анализа структурного состояния крупных деформированных аустенитных зерен преодолевается при параллельном исследовании карт ориентировок и анализе распределения разориентировок в пределах крупных зерен.

На основании построенной карты процесса и анализа микроструктуры модельных продеформированных образцов были оптимизированы режимы горячей пластической деформации крупногабаритных поковок из сплава ХН55МВЦ-ИД. При этом следует отметить, что при изготовлении раскатных колец и крупногабаритных поковок в производственных условиях ПАО «Уралкуз» для осуществления процессаковки на каждом из выносов требуется достаточно широкий интервал температур. Это связано с длительной транспортировкой заготовок от печи до прессы, а также с более интенсивным охлаждением поверхности заготовки (на которой производится контроль температуры) по сравнению с центром. Следовательно, температуру окончания процесса назначают так, чтобы она отличалась от начальной на $\sim 150^\circ\text{C}$. Поэтому, учитывая данные карты процесса для пластической обработки сплава со скоростями деформации $\sim 10^{-3} - 10^{-2.5} \text{ с}^{-1}$, может быть установлено значение температуры окончания деформации равное 900°C

[260]. Предыдущие исследования, а также установленный факт значительного роста зерна при проведении деформации при температуре 1140 °С подтвердили, что при выполнении свободнойковки на прессе крупногабаритных заготовок из сплава марки ХН55МВЦ-ИД необходимо ограничение температуры начала операций до 1050 °С с целью снижения влияния химической неоднородности после вакуумно-дугового переплава и предотвращения возможных технологических дефектов в виде трещин и расслоений [253, 254, 261].

4.8 Определение размеров пластической зоны у вершины трещины с использованием СРЗ

При исследовании статической трещиностойкости листового проката высокопрочной среднелегированной стали с пределом текучести более 900 МПа были выявлены значительные различия значений сопротивления хрупким разрушениям для сталей одной композиции легирования и близкого структурного состояния, имеющих с близкие значения прочности и пластичности при испытаниях на растяжение [234]. В разделе 3.6.3 при проведении структурного анализа с использованием ДОЭ была выявлена корреляционная связь между значениями трещиностойкости и размерами ПАЗ, определяемыми по критерию угла разориентировки $21 \div 47^\circ$. На образцах этих же сталей были проведены исследования СРЗ на произвольно выбранных участках образцов листового проката, а также в зоне остановки трещины на образцах после испытаний на трехточечный изгиб с остановкой нагружения после раскрытия трещины. Получение образцов с остановленной трещиной проводилось следующим образом. Сначала для образцов были получены критические нагрузки при испытаниях на трехточечный изгиб, затем проводилось нагружение аналогичного образца со снятием нагрузки по достижении критического значения. После испытаний из массивных образцов были вырезаны фрагменты металла, содержащие вершину остановленной трещины, проведена полировка поверхности для проведения исследований с использованием ДОЭ.

При исследовании величины СРЗ на произвольно выбранных участках, приготовленных для исследования шлифов листового проката, существенных различий значений СРЗ не было обнаружено, так же, как и при исследованиях, проведенных в работе [234]. На рисунке 4.51 представлены карты СРЗ. Полученные значения СРЗ характерны для отпущенного мартенсита для всех образцов. Более адекватный ответ о значимых различиях СРЗ дают исследования его распределения по сканированному

участку. На рисунке 4.52 представлены распределения СРЗ для исследованных образцов. Сравнение полученных распределений СРЗ показывает, что максимум распределения для образца листа № 3, имеющего максимальную для исследованных образцов трещиностойкость, расположен правее остальных образцов, кроме того, правая ветвь его гауссианы также расположена несколько правее остальных образцов. То есть, несмотря на достаточно близкие значения СРЗ, для листа № 3 они имеют максимальное значение из трех исследованных состояний.

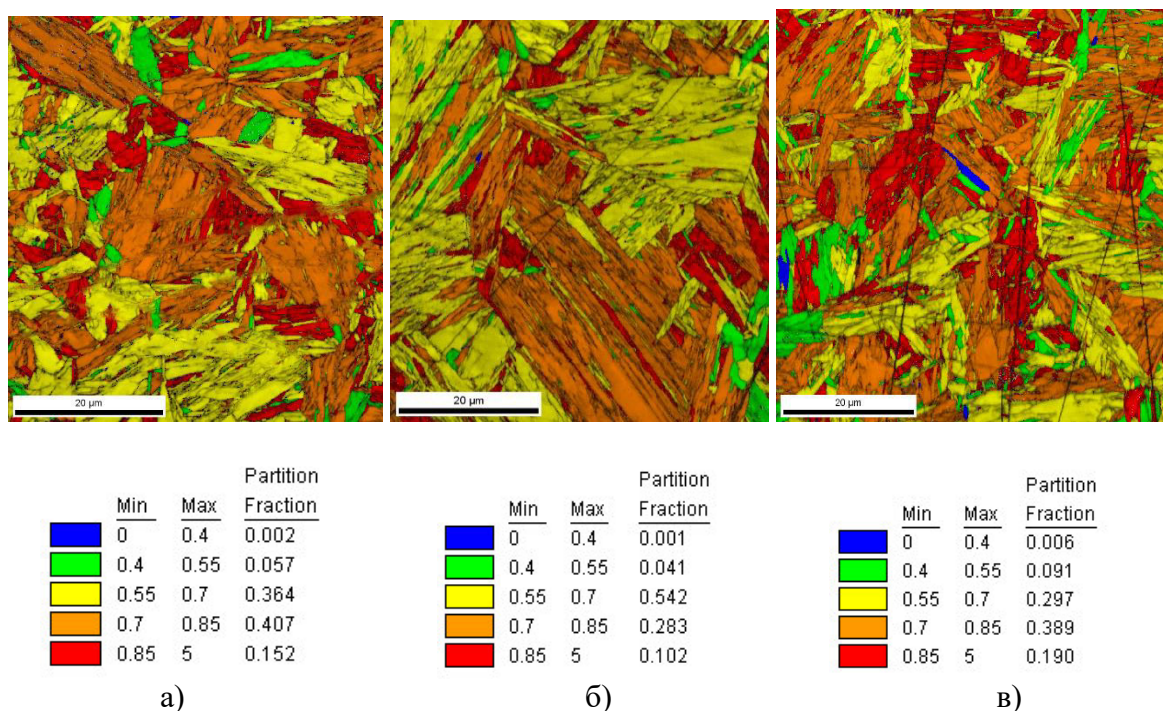


Рисунок 4.51 – Карты СРЗ для образцов листового проката высокопрочной стали с пределом текучести более 900 МПа: лист № 1 с минимальными значениями трещиностойкости - а), лист № 2 со средними значениями трещиностойкости - б), лист № 3 с максимальными значениями трещиностойкости - в).

Однако, при исследованиях, проведенных в вершине остановленной трещины [262], были обнаружены принципиальные различия полученных карт СРЗ, рисунок 4.53. Для листа № 1, рисунок 4.53-а зона максимального наклепа (пластическая зона) в вершине остановленной трещины не превышает $5 \div 10$ мкм, а в направлении, перпендикулярном направлению продвижения трещины, ее размеры не превышают 25 мкм. Для образца листа № 2 размеры пластической зоны несколько больше и составляют $30 \div 40$ мкм в направлении продвижения трещины и достигают 100 мкм в перпендикулярном направлении. Для образца листа № 3 с наилучшей трещиностойкостью в направлении развития трещины пластическая зона достигает 70 мкм, а в перпендикулярном составляет не менее 100 мкм, явно выходя за пределы исследованного поля. Таким образом,

наблюдается отчетливая корреляция между значениями трещиностойкости и размером пластической зоны, выявляемой при помощи СРЗ.

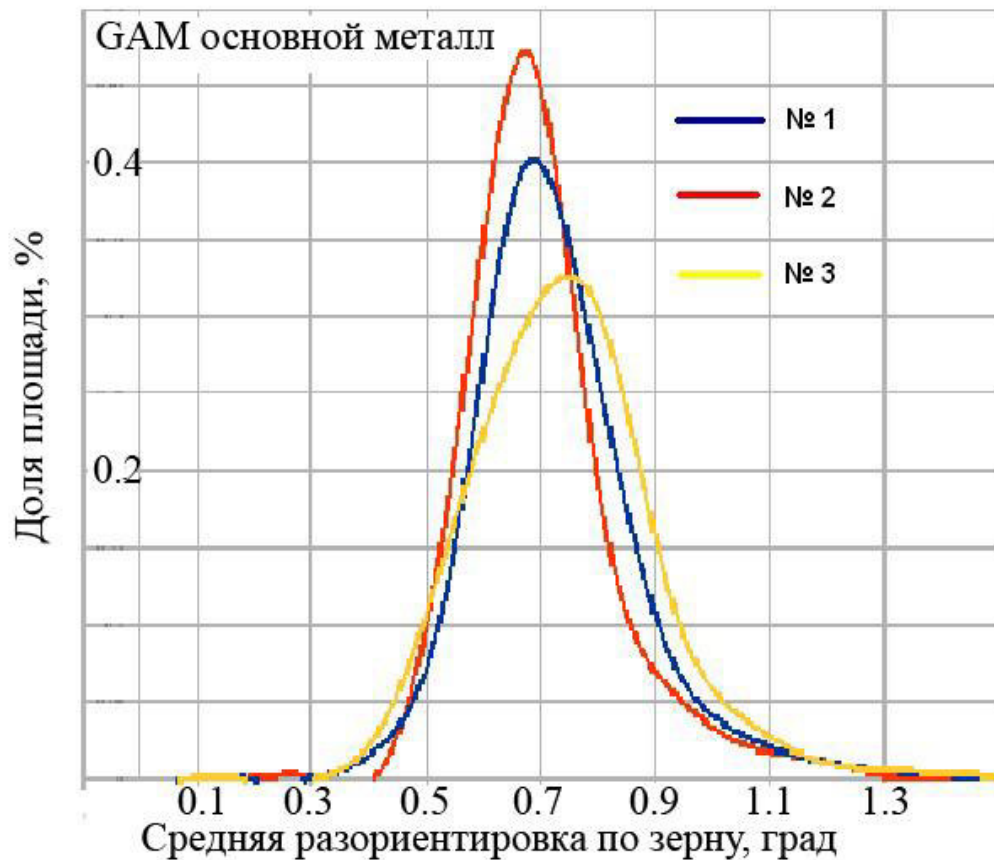


Рисунок 4.52 – Распределение СРЗ для образцов листового проката высокопрочной стали с пределом текучести более 900 МПа: лист № 1 с минимальными значениями трещиностойкости – а), лист № 2 со средними значениями трещиностойкости – б), лист № 3 с максимальными значениями трещиностойкости – в).

При этом следует отметить, что для отображения различий деформированного состояния в вершине остановленной трещины цветовая шкала, кодирующая значения СРЗ, существенно загрублена и сдвинута вправо. В связи с этим красный цвет карты соответствует очень высоким значениям СРЗ, свыше 2° , рисунок 4.53. Такие высокие значения не наблюдались даже в мартенситных структурах после высокоскоростной закалки, что свидетельствует о значительном искажении кристаллической решетки отпущенного мартенсита вследствие значительной деформации под напряжением в вершине трещины. Карта СРЗ дает наглядное представление о распределении деформации в вершине остановленной трещины, однако наиболее детальное представление дает распределение СРЗ по исследованному участку, рисунок 4.54.

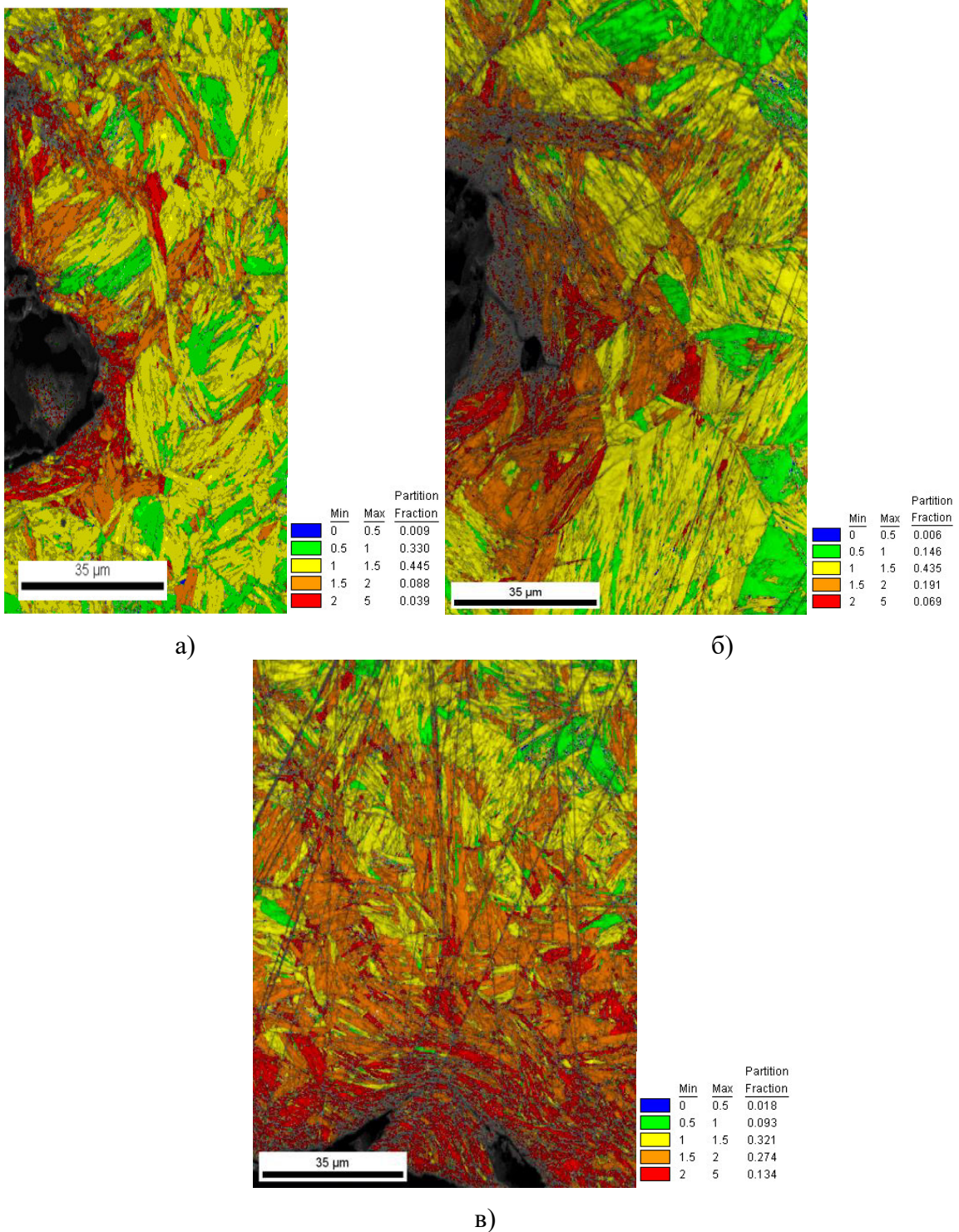


Рисунок 4.53 – Карты CPZ для образцов листового проката высокопрочной стали с пределом текучести более 900 МПа, полученные в вершине стартовавшей трещины после ее остановки - а) лист № 1 с минимальными значениями трещиностойкости (вершина трещины слева), б) лист № 2 со средними значениями трещиностойкости (вершина трещины слева), в) лист № 3 с максимальными значениями трещиностойкости (вершина трещины снизу).

На представленных распределениях CPZ на поверхности приготовленных шлифов, содержащих вершину трещины, отчетливо видно, что наиболее вероятные значения

параметра в вершине трещины превышают 1° для образцов листов №№ 1 и 2. Распределение СРЗ в вершине трещины образца из листа № 3 лежит заметно правее, т.е. пластическая деформация в вершине трещины под воздействием критической нагрузки значительно больше для образца из листа № 3. Также больше для этого образца и размеры пластической зоны, то есть критическое напряжение, приводящее к старту трещины, приводит к локальным разворотам кристаллитов на более удаленном расстоянии от вершины трещины.

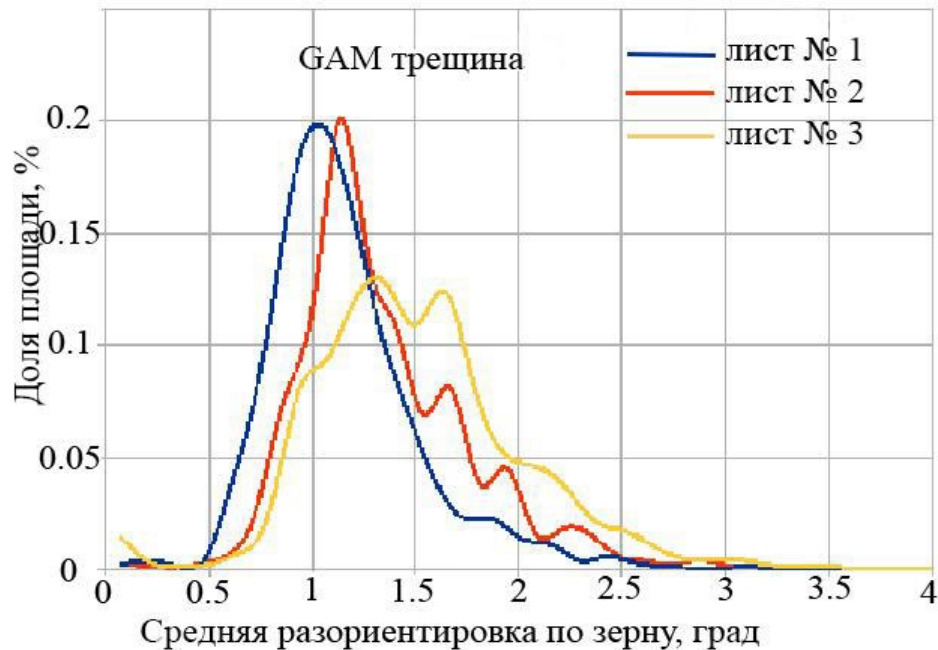


Рисунок 4.54 – Распределение СРЗ в окрестностях вершины трещины: лист № 1 с минимальными значениями трещиностойкости - а), лист № 2 со средними значениями трещиностойкости - б), лист № 3 с максимальными значениями трещиностойкости - в).

Также следует отметить принципиально различающийся радиус вершины трещины, для образца № 1 он составляет примерно 10 мкм, для образца № 2 - 35÷40 мкм, для образца № 3 примерно 25÷30 мкм. Однако в исследованном сечении видно, что развивающаяся трещина остановилась, и ее дальнейшее продвижение при критической нагрузке началось по боковым траекториям, огибающим вершину остановившейся трещины.

Таким образом, построение карт СРЗ позволяет непосредственно визуализировать размеры пластической зоны и исследовать деформированное состояние материала в вершине стартовавшей трещины после снятия критического напряжения. Примечательно, что величина внутривершинных разворотов кристаллитов α -железа в пластической зоне, оцененная по значению СРЗ значительно превышает аналогичную величину в закалочных

структурах речного мартенсита. Использование карт и распределений СРЗ, полученных в вершинах остановленных трещин, с оценкой на их основе размеров пластической зоны позволяет проводить оценки трещиностойкости сталей.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Показано, что использование СРЗ, рассчитываемой на основе первичных данных о локальных ориентировках кристаллитов, является эффективным инструментом для решения ряда задач количественного структурного анализа. Несомненным достоинством используемого подхода является возможность его реализации с использованием стандартного ПО для обработки информации, получаемой методом ДОЭ. Полифункциональность используемого параметра подтверждена широким кругом задач, решенных с его использованием.

2. Показано, что использование СРЗ 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 ОМ весьма затруднителен.

3. Обоснована и верифицирована шкала значений СРЗ для дифференциации и идентификации, а также определения объемной доли различных форм существования α -железа в низкоуглеродистых высокопрочных сталях с бейнитно-мартенситной, а также с ферритно-бейнитной структурой.

4. Показана эффективность использования карт СРЗ и анализа распределений его значений для исследования кинетики отпуска высокопрочных сталей. Комплексное использование распределения СРЗ совместно со спектрами межвариантных разориентировок, позволило 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.

5. Показано, что анализ распределения СРЗ позволяет выявлять участки отпускостойчивых структурных составляющих путем визуализации их на карте исследованного участка и оценивать их объемную долю.

6. Вследствие высокой чувствительности к кривизне кристаллической решетки использование СРЗ позволяет выявлять рекристаллизованные элементы структуры. На примере высокопрочной азотистой стали продемонстрирована эффективность использования СРЗ для оптимизации режимов термообработки листового проката с целью обеспечения постдеформационной статической рекристаллизации. Показано, что термообработка при 1000 °С не обеспечивает полноту завершения рекристаллизации, тогда как при температуре 1100 °С процесс рекристаллизации завершается практически полностью.

7. Использование карт СРЗ совместно с картами ориентировок и исследованием распределения разориентировок по линии в пределах аустенитного зерна высоконикелевого сплава ХН55МВЦ-ИД позволило подтвердить адекватность построения карты процесса горячей пластической деформации с использованием коэффициента $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$, а также правильность определения условий деформации, обеспечивающих протекание процессов рекристаллизации. Показано, что построение карт СРЗ позволяет эффективно выявлять рекристаллизованные элементы структуры даже в самой начальной и неустойчивой стадии процесса.

8. Показано, что выявленная ограниченность применения СРЗ для анализа структурного состояния крупных деформированных аустенитных зерен успешно преодолевается при параллельном исследовании карт ориентировок и анализе распределения разориентировок по линиям в пределах крупных зерен.

9. На примере исследования локальных ориентировок в вершине стартовавшей трещины показана высокая чувствительность СРЗ к локализованной деформации, что позволяет проводить непосредственную визуализацию деформированного состояния металла после снятия критического напряжения, приведшего к старту трещины. Оценка размеров пластической зоны перед развивающейся трещиной позволяет проводить оценки трещиностойкости металла по данным локальных ориентировок, получаемых с использованием ДОЭ.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТОНКИХ, ПРОЗРАЧНЫХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ СЕЧЕНИЙ ЧАСТИЦ МИКРОННОГО И СУБМИКРОННОГО ДИАПАЗОНА РАЗМЕРОВ ДЛЯ ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЙ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ

5.1 Исследования эволюции дисперсной системы жаропрочного жаростойкого сплава 45X26H33C2B2 в процессе длительных изотермических выдержек и испытаний на длительную прочность

Значительный интерес для понимания влияния эксплуатационных циклов промышленных установок нефтехимического синтеза, связанных с локальным перегревом участков стенки пиролизной трубы и последующих периодов штатной эксплуатации, представляют исследования влияния предварительной изотермической выдержки при температурах от 800 °С до 1100 °С на длительную прочность, определенную при вариации температуры испытаний. В развитие работы [193], подробно рассмотренной в разделе 1.4.4, проведены исследования изменений длительной прочности сплава 45X26H33C2B2 после предварительной изотермической выдержки в течение 1000 часов в зависимости от температуры испытаний. Для каждого состояния проведен анализ структурно-фазовых изменений как после изотермической выдержки, так и после испытаний на длительную прочность. Полученные результаты определения длительной прочности рассмотрены с точки зрения влияния условий эксплуатации на различные участки стенки трубы, а именно,

- воздействия штатной температуры эксплуатации (800÷900 °С на внутренней стенке трубы, 900÷1000 °С – на внешней);
- воздействия температуры в зоне локального перегрева вследствие нарушения теплоотдачи стенки в результате формирования коксовых отложений (900÷950 °С на внутренней стенке трубы, 1000÷1050 °С – на внешней);
- воздействия штатной температуры эксплуатации на перегретый участок после процедуры декоксования.

На рисунке 5.1 представлены результаты определения длительной прочности при испытаниях в интервале температур от 800 °С до 1100 °С на образцах сплава 45X26H33C2B2 после предварительной изотермической выдержки в течение 1000 часов в этом же температурном интервале [263]. Температурный интервал предварительной

изотермической выдержки и испытаний соответствует эксплуатационному интервалу температур на различных участках стенки трубы.

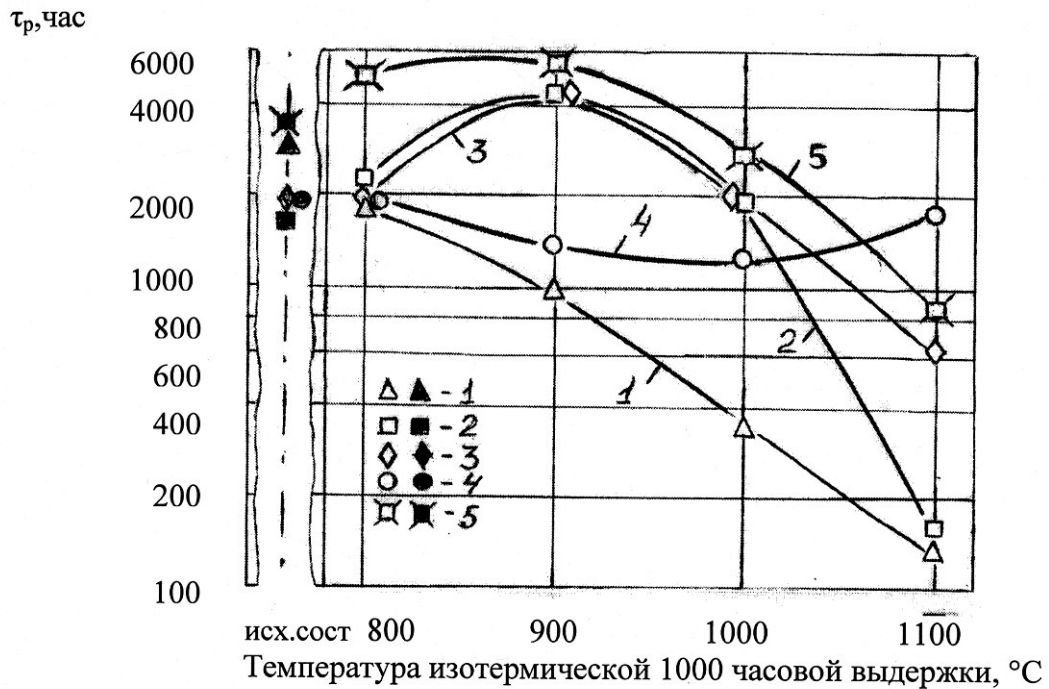


Рисунок 5.1 – Влияние температуры предварительной 1000 часовой изотермической выдержки на время до разрушения (τ_p) сплава 45X26H33C2Б2 при различных температурах испытания на длительную прочность: 1 – 800 °C ($\sigma=70$ МПа); 2, 5 – 900 °C ($\sigma=40$ МПа); 3 – 1000 °C ($\sigma=20$ МПа); 4 – 1100 °C ($\sigma=10$ МПа); 5 – образцы с кольцевым надрезом. Затемненные точки вне поля графика – исходное литое состояние сплава [263].

Следует отметить, что время до разрушения после испытаний при температуре изотермической выдержки уменьшилось только для температуры 800 °C. Для образцов после изотермической выдержки при температуре 800 °C увеличение температуры испытания сильно уменьшает длительную прочность. Температура 800 °C соответствует эксплуатационной температуре на внутренней стенке трубы. При этом влияние изотермических выдержек при более высокой температуре можно рассматривать как перегрев участка трубы, во время эксплуатации, а испытания при температуре 800 °C, как возврат к нормальной температуре эксплуатации (например, после цикла выжигания кокса, накапливающегося на внутренней стенке). Ход зависимости, рисунок 5.1 кривая 1, показывает, что перегрев весьма губительно сказывается на ресурсе, при этом, чем выше температура перегрева, тем значительно снижается время до разрушения. Напротив, при температуре предварительной изотермической выдержки 900 °C время до разрушения значительно увеличивается при температуре испытаний 900 °C и 1000 °C, рисунок 5.1 кривая 2. При этом даже не проявляется чувствительности к надрезу при температуре испытаний 900 °C, рисунок 5.1, кривая 5. Все точки, полученные для образцов с острым

надрезом (радиус – 0.1 мм) после испытаний при температуре 900 °С лежат выше соответствующих точек для гладких образцов. Предварительная изотермическая выдержка практически не изменяет времени разрушения образцов при всех температурах испытаний за исключением испытаний при температуре 800 °С.

Таким образом, проведенные серии испытаний на длительную прочность образцов сплава 45X26H33C2B2 после предварительной изотермической выдержки в течение 1000 часов в рабочем интервале температур показали необходимость ограничения максимальной температуры эксплуатации, а также продемонстрировали, что предварительная изотермическая выдержка при температуре 900 °С может оказаться весьма перспективной с точки зрения увеличения ресурса центробежно-литой трубы при эксплуатации в температурном интервале 900÷1000 °С. По-видимому, при температуре 900 °С происходят процессы стабилизации, приводящие к увеличению длительной прочности сплава 45X26H33C2B2. В связи с этим исследования эволюции микроструктуры, в первую очередь, дисперсной системы как после предварительной изотермической выдержки, так и после испытаний на длительную прочность представляют значительный интерес для понимания механизмов разрушения сплава при рабочих температурах и оптимизации его состава и структуры с целью увеличения ресурса.

5.2 Исследования эволюции микроструктуры сплава 45X26H33C2B2 после различных режимов температурного воздействия.

Обнаруженные при испытаниях на длительную прочность экстремальные зависимости длительной прочности от температуры предварительной изотермической выдержки свидетельствуют о значительных изменениях состава и размера дисперсных выделений, определяющих жаропрочность исследуемого сплава. Оптимальным методом для исследования с точки зрения получения информации о состоянии дисперсной фазы является РЭМ в комплексе с аналитическими методами – РСМА и ДОЭ. ОМ травленых шлифов может дать лишь общее представление о размерах дисперсных выделений при правильной пробоподготовке шлифа без возможности идентификации элементного и фазового состава. При этом проводимые с помощью ОМ оценки содержания избыточных фаз, как правило, дают завышенный результат, так как непосредственно зависят от величины растратов границ элементов микроструктуры [193]. Исследование нетравленых шлифов в РЭМ при использовании режима обратнорассеянных электронов позволяет

избежать этого артефакта, так как позволяет достоверно и с большим увеличением получать изображения частиц дисперсной фазы, отличающихся от окружающей их металлической матрицы средним атомным номером. Например, карбиды хрома имеют средний атомный номер меньше, чем у твердого раствора аустенита железохромникелевого сплава и выглядят на РЭМ-изображениях более темными, а карбиды ниобия за счет высокого атомного номера ниобия – более светлыми. Исследования, проведенные с использованием ДОЭ, позволяют провести фазовый анализ дисперсных выделений и по параметрам кристаллической решетки дифференцировать различные типы карбидов хрома, например, $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 .

5.2.1 Исследования исходного литого состояния сплава 45X26H33C2B2

Литая микроструктура сплава 45X26H33C2B2, в основном, представлена дендритной структурой γ -твердого аустенитного раствора с выраженной ликвацией элементов раствора замещения по толщине дендритных осей. На рисунке 5.2 представлено изображение микроструктуры сплава в исходном литом состоянии в режиме обратнорассеянных электронов, на котором отчетливо наблюдается сетка переплетающихся дендритов с выделениями карбидов хрома эвтектического строения в междендритных пространствах.

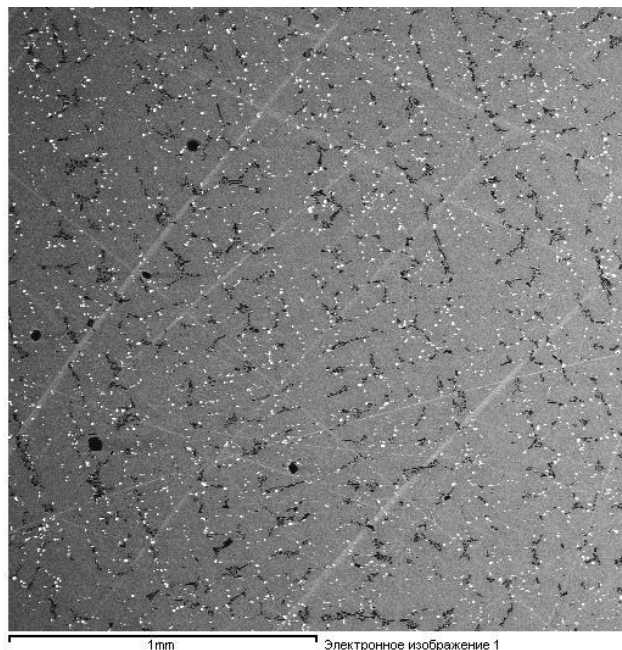
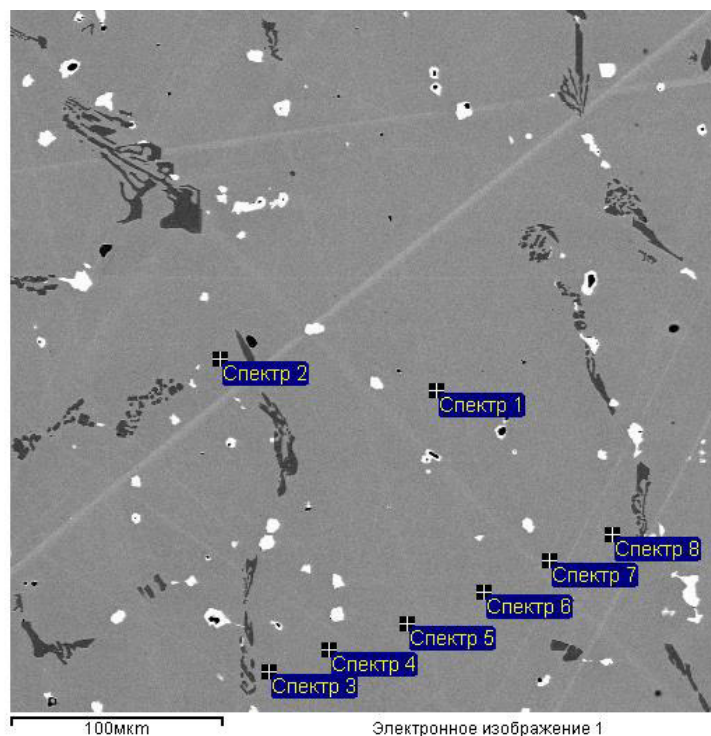


Рисунок 5.2 – Микроструктура исходного литого состояния сплава 45X26H33C2B2.

Карбиды ниобия глобулярного строения (они выглядят белыми) располагаются как в междендритных пространствах, так и в теле осей дендритов. В ряде карбидов ниобия наблюдаются включения нитридов титана (темные включения в белых частицах), располагающиеся по центру глобулярной частицы, рисунок 5.3.



Спектр	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W
	Массовая доля, %							
Спектр 1	1.87	23.00	0.86	37.96	34.57	0.72	0.34	0.68
Спектр 2	3.26	25.31	1.14	33.71	35.14	0.24	0.35	0.85
Спектр 3	2.92	24.90	1.10	34.69	35.13	0.36	0.29	0.63
Спектр 4	2.23	23.91	0.95	36.73	35.13	0.29	0.17	0.60
Спектр 5	1.89	23.26	0.87	37.94	34.82	0.44	0.14	0.65
Спектр 6	1.87	23.35	0.83	37.93	34.68	0.38	0.25	0.70
Спектр 7	2.17	24.10	0.92	36.23	35.27	0.41	0.22	0.67
Спектр 8	2.27	24.11	0.94	36.40	34.93	0.39	0.41	0.55

Рисунок 5.3 – Укрупненное изображение микроструктуры литого состояния сплава 45X26N33C2B2 и результаты локального элементного анализа.

Очевидно, такое строение обусловлено очередностью формирования дисперсных выделений при кристаллизации центробежно-литой трубы. Сначала в расплаве образуются нитриды титана, затем в двухфазной области на их поверхности начинают формироваться карбиды ниобия, захватываемые кристаллизующимся металлом (об этом свидетельствует локализация карбидов ниобия как в теле осей дендритов, так и в междендритных пространствах), а затем по мере кристаллизации и вытеснении ликвата, обогащенного углеродом, в междендритных пространствах формируются карбиды хрома, располагающиеся исключительно в междендритных пространствах. Следует отметить, что все частицы карбида ниобия, располагающиеся как в осях дендритов, так и между ними,

имеют блочное строение по терминологии Буханана [175]. Отсутствуют ламеллярные эвтектические карбиды, сетчатые пластины (или по терминологии де Альмейды Суареса [163] «китайские письма») и узелковые карбиды. Блочные карбиды ниобия на границах дендритов располагаются между карбидами хрома, имеющими, в основном, ламеллярное эвтектическое строение, и создают разрывы в карбидной сетке, что обеспечивает сопротивление развитию трещин.

Исследование распределения элементов по ширине дендритной оси, рисунок 5.3 Спектры 3-8, выявило ликвацию элементов: периферийные участки оси дендрита обогащены кремнием и хромом, а также в незначительной степени никелем. В центре оси дендрита выявлено повышенное содержание железа. Распределение элементов, построенное по полученным данным, представлено на рисунке 5.4. Анализ изменения содержания элементов по длине оси дендрита 1-го порядка на участке протяженностью около 1 мм, а также на боковых ветвях не выявил значимых изменений содержания элементов, что свидетельствует о достаточно быстром росте дендритов [264].

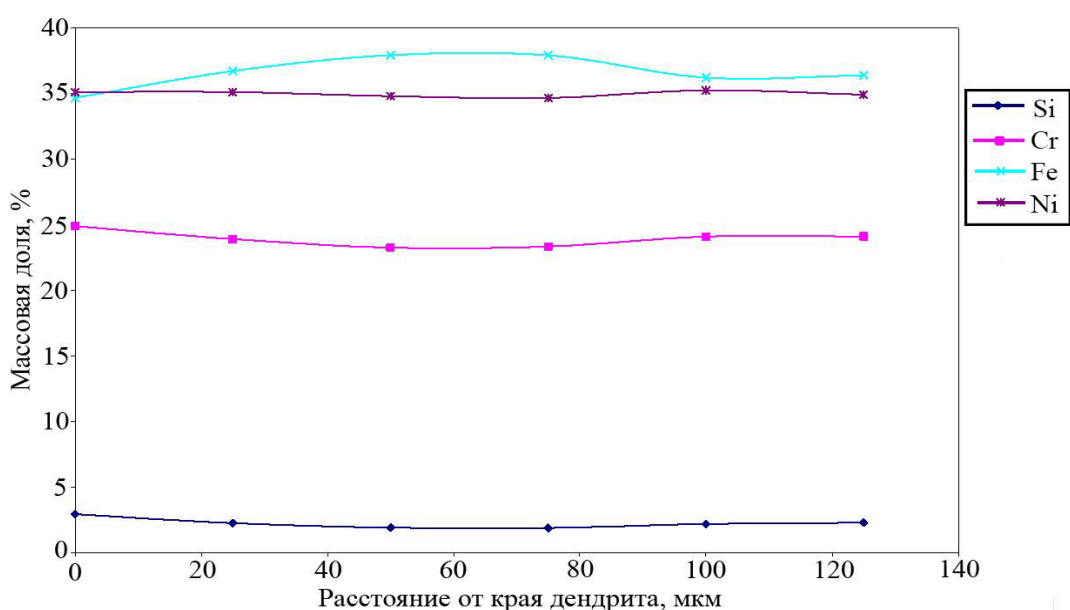
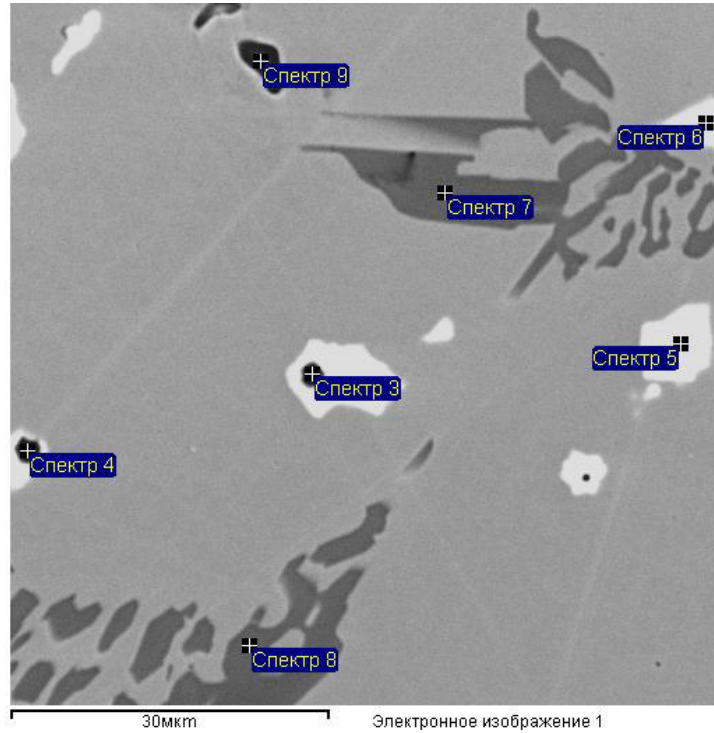


Рисунок 5.4 – Распределение элементов по дендриту, в направлении перпендикулярном его оси.

На рисунке 5.5 представлены результаты анализа различных типов дисперсных фаз, выявленных в исходном литом состоянии:

- нитридов титана, располагающихся внутри карбидов ниобия (Спектр 3, 4);
- карбидов ниобия (Спектр 5, 6);

- карбидов хрома (Спектр 7, 8);
- неметаллического включения сульфида марганца (Спектр 9).



Спектр	C	N	S	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W	Фаза
	Массовая доля, %											
Спектр 3	5.1	11.4	-	39.1	3.3	-	0.7	0.7	39.7	-	-	Нитрид титана
Спектр 4	2.5	15.7	0.0	53.6	6.4	1.1	0.8	0.7	19.3	-	-	Нитрид титана
Спектр 5	11.0	0.0	0.0	1.6	1.1	0.0	0.8	0.7	84.8	-	-	Карбид ниобия
Спектр 6	10.6	0.0	0.0	0.3	2.6	0.0	2.1	2.0	82.3	-	-	Карбид ниобия
Спектр 7	8.2	0.0	0.0	0.0	82.6	0.0	8.1	1.2	0.0	0.3	1.2	Карбид хрома
Спектр 8	8.2	0.0	0.0	0.0	82.9	0.0	7.7	1.2	0.0	0.7	1.3	Карбид хрома
Спектр 9	-	-	36.6	-	5.8	53.4	2.1	2.2	-	-	-	Сульфид марганца

Рисунок 5.5 – Укрупненное изображение микроструктуры литого состояния сплава 45X26H33C2B2 и результаты локального элементного анализа дисперсных частиц.

При анализе локального элементного состава карбидов хрома в их составе обнаружено присутствие, железа и никеля, а также элементов системы микролегирования: молибдена и вольфрама. Карбидообразующие элементы с большим размером атома блокируют подвижность границ карбидных частиц при высокой температуре и препятствуют коагуляции и росту карбидов. При этом следует отметить, что результаты локального элементного анализа не позволяют оценить стехиометрию дисперсных частиц. Для оценки фазового состава дисперсных выделений карбида хрома проведен анализ с использованием ДОЭ, совмещенный с построением карт распределения элементов,

полученных с помощью РСМА. Построенная на основе данных о типе кристаллической решетки и локальном элементном составе фазовая карта представлена на рисунке 5.6.

На основании полученных данных можно утверждать, что в исходном литом состоянии дисперсная фаза представлена частицами двух типов – карбидом хрома Cr_7C_3 и карбидом ниобия NbC . Количественная обработка полученных фазовых карт, заключающаяся в подсчете площади, занимаемой той или иной фазой, на представительном участке исследуемого образца позволяет получить значения объемной доли фаз. Переход от доли занимаемой площади к объемной доле фазы корректен в случае анализа по случайному сечению и при отсутствии анизотропии микроструктуры. В работе [175] выполнен анализ микроструктуры жаропрочного сплава типа HP-Nb, аналога исследуемого сплава 45X26H33C2B2, в трех ортогональных сечениях, и показано отсутствие анизотропии микроструктуры металла. В связи с этим расчет объемной доли по доле площади, занимаемой фазой на исследуемом участке, следует считать корректным. Порядок выполнения определений объемной доли фаз регламентирован методикой выполнения измерений [200].

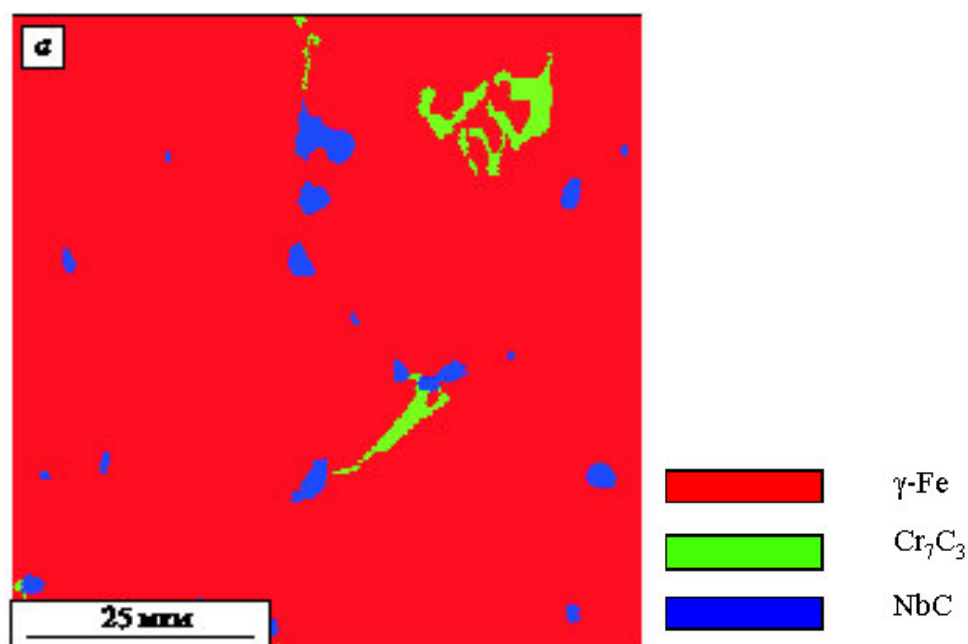


Рисунок 5.6 – Фазовая карта участка шлифа исходного литого состояния сплава 45X26H33C2B2.

Объемные доли, усредненные по 4 исследованным участкам сплава в исходном литом состоянии, составили: Cr_7C_3 – 1.8 % об., NbC – 2.3 % об.

5.2.2 Исследования микроструктуры сплава 45X26H33C2Б2 после длительных изотермических выдержек и испытаний на длительную прочность

Исследования фазового состава, аналогичные проведенным для исходного литого состояния, выполнены для образцов сплава 45X26H33C2Б2 после изотермических выдержек в течение 1000 часов при температурах 800 °С, 900 °С, 1000 °С и 1100 °С, а также 2 образцов, испытанных на длительную прочность при температуре 900 °С в течение 4600 часов и при температуре 1000 °С в течение 2600 часов после предварительной изотермической выдержки в течение 1000 часов при температуре испытаний. Значения длительной прочности исследуемых образцов представлены соответствующими точками на кривых 2 и 3 со значением температуры 900 °С и 1000 °С на рис. 5.1. Количественные исследования фазового состава проведены по результатам определения локального элементного состава и по типу и параметру кристаллической решетки с использованием методики на основе ДОЭ, хорошо зарекомендовавшей себя при исследовании исходного литого состояния.

По результатам ДОЭ было установлено, что как в результате длительной изотермической выдержки, так и после испытаний на длительную прочность происходят значительные изменения фазового состава частиц дисперсной системы. При этом на первом этапе исследований корректную фазовую карту удалось построить только для состояния после изотермической выдержки при температуре 1100 °С в течение 1000 часов, рисунок 5.7.

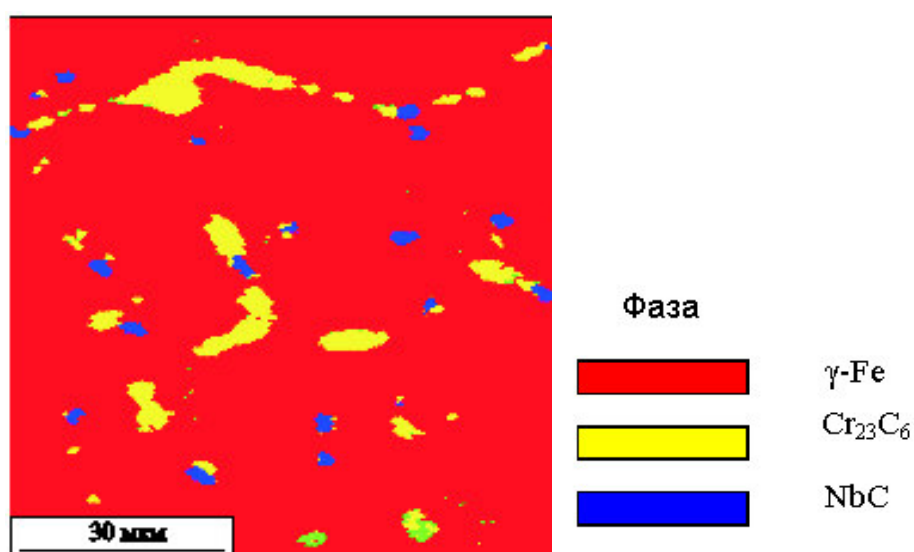


Рисунок 5.7 – Фазовая карта сплава 45X26H33C2Б2 после изотермической выдержки при температуре 1100 °С в течение 1000 часов.

На остальных исследованных образцах после изотермической выдержки была обнаружена фаза с высоким содержанием кремния, никеля и ниобия, которую не удалось идентифицировать на основании данных ДОЭ и локального элементного анализа. Основные элементы, содержащиеся в составе обнаруженной фазы, позволили только сделать вывод о том, что она представляет собой интерметаллид системы Ni-Nb-Si, вероятно, сложный силицид. Дело в том, что для автоматизированной (в процессе накопления данных) идентификации типа кристаллической решетки по полученной в точке сканирования картине дифракции (паттерну), необходимо предварительное задание фаз-кандидатов из базы данных кристаллографических параметров. Из вероятных кандидатов выбирается фаза, имеющая максимальное количество межплоскостных углов, совпадающих с табулированными данными. В связи с этим, для корректного построения фазовых карт исследуемых образцов необходимо было провести достоверную идентификацию типа кристаллической решетки обнаруженной фазы. Поиск фаз-кандидатов в базе данных кристаллографических параметров PDF-4 не дал положительных результатов, так как вероятные кандидаты не соответствовали по своему стехиометрическому составу имеющимся данным по содержанию основных элементов обнаруженной фазы: никелю, ниобию и кремнию. На основании анализа картин дифракции (паттернов), полученных от частицы, в режиме «ручной идентификации» путем задания для решателя синтезированных типов кристаллических решеток удалось лишь установить, что обнаруженная фаза интерметаллида системы Ni-Nb-Si имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром в диапазоне $0.95 \div 1.10$ нм.

Поскольку проведение количественных определений фазового состава исследуемых образцов с использованием ДОЭ возможно только после достоверной идентификации типа кристаллической решетки обнаруженной фазы, возникла насущная необходимость проведения идентификации. Однако относительно небольшое количество фазы не позволяет провести ее идентификацию по межплоскостным расстояниям с использованием рентгеновской дифрактометрии. С другой стороны, микронные размеры частиц не позволяют приготовить прозрачный для электронов объект исследования по традиционной технологии утонения для идентификации с использованием ПЭМ. В связи с этим необходимо приготовить тонкое, прозрачное для электронов сечение частицы исследуемой фазы с использованием метода ФИП. Это позволит также уточнить элементный состав обнаруженной фазы на основании данных локального элементного анализа утоненного объекта, позволяющего при анализе рентгеновского спектра полностью исключить фоновый сигнал от аустенитной матрицы.

5.2.2.1 Идентификация дисперсных фаз жаропрочных жаростойких сплавов с использованием рентгеноспектрального микроанализа

Подробные исследования элементного состава фаз проведены на образце после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С, так как в нем было обнаружено максимальное количество идентифицируемого интерметаллида системы Ni-Nb-Si. В результате проведенных исследований в образце было установлено присутствие двух типов частиц, которые на основании элементного состава могли быть идентифицированы как карбиды хрома и интерметаллиды системы Ni-Nb-Si. Усредненные, не менее, чем по 6 определениям составы выявленных частиц представлены в Таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Элементный состав дисперсных фаз после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С.

Средний состав карбидов хрома:

	Si	Ti	Cr	Fe*	Ni*	Nb	Mo	W
Ср.знач., масс. %	0,05	0,05	76,65	6,75	4,55	0,20	1,65	3,55
Ст. откл.	0,05	0,05	0,79	0,27	0,29	0,21	0,41	0,76
Ср.знач., ат. %	0,08	0,05	65,61	5,38	3,49	0,10	0,77	0,86

Средний состав интерметаллида системы Ni-Nb-Si

	Si	Ti	Cr*	Fe*	Ni	Nb	Mo
Ср.знач., масс. %	10,77	1,15	4,00	4,08	48,34	31,29	0,27
Ст. откл.	0,29	0,99	2,56	0,25	1,23	1,48	0,27
Ср.знач., ат. %	22,65	1,42	4,53	4,31	47,08	19,84	0,16

* - присутствие может быть обусловлено «подсвечиванием» матрицы при локальном анализе

Содержание углерода в карбиде хрома не определялось из-за значительного фонового сигнала углерода, присутствующего на поверхности практически всех материалов. Однако было установлено, что интенсивность характеристической рентгеновской линии углерода заметно больше интенсивности фонового сигнала «поверхностного» углерода, регистрируемого от металлической матрицы на участке шлифа в окрестностях анализируемой дисперсной частицы. Это дает основания идентифицировать дисперсные частицы с высоким содержанием хрома как карбиды хрома. Следует особо отметить, что после испытаний на длительную прочность при

температуре 900 °С в составе дисперсной системы не обнаружено частиц карбида ниобия. Обнаруженные интерметаллидные частицы имеют глобулярную форму, размер до 8 мкм. Располагаются как по границам зерен по соседству или внутри зернограницных карбидов хрома, так и в теле зерна, образуя отдельно лежащие частицы и сростки с карбидами хрома. В центре ряда частиц интерметаллидной фазы наблюдается повышенное содержание титана также, как и в частицах карбида ниобия в исходном литом состоянии, что наряду с локализацией и высоким содержанием ниобия в выявленных интерметаллидах дает основание полагать, что они образовались при высокой температуре из карбидов ниобия. На рисунке 5.8 представлена карта распределения элементов на участке шлифа образца после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С.

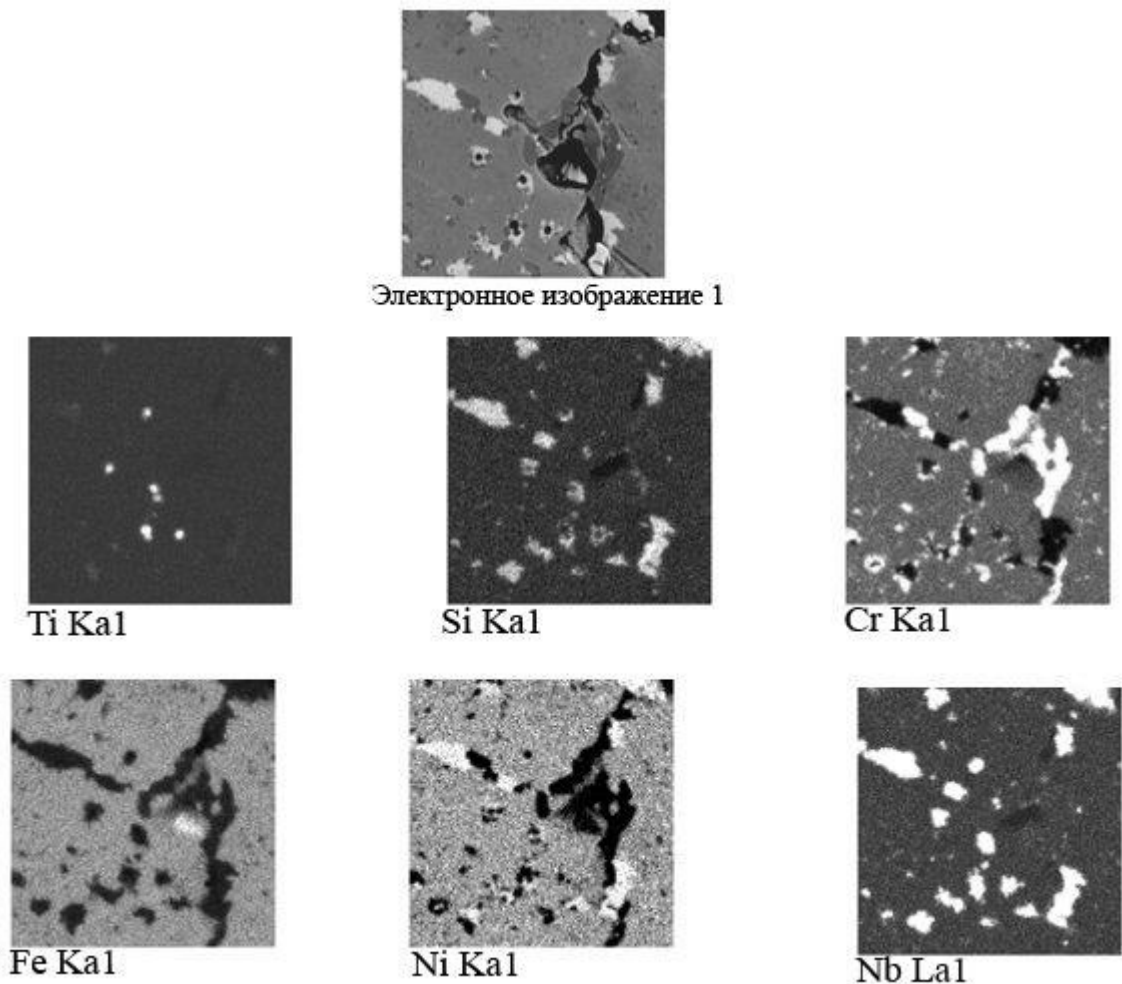


Рисунок 5.8 – Элементные карты участка шлифа образца после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С. Изображение в обратнорассеянных электронах (вверху), изображения того же участка в характеристическом рентгеновском излучении соответствующих элементов.

На представленных картах видно, что все частицы с высоким содержанием ниобия содержат также значительное количество кремния и никеля, причем содержание никеля в интерметаллидной частице превышает его содержание в аустенитной матрице. Отсутствуют частицы, содержащие только ниобий. В центре ряда частиц интерметаллидной фазы наблюдается повышенное содержание титана. Относительно небольшие значения стандартного отклонения элементного состава, представленного в Таблице 5.1, свидетельствуют о постоянстве состава обнаруженных 2-х типов частиц (карбидов хрома и интерметаллидов системы Ni-Nb-Si), что является одним из признаков образования самостоятельных фаз.

Карбиды хрома достаточно уверенно были идентифицированы по данным ДОЭ как Cr_{23}C_6 (гранецентрированная кубическая решетка с параметром, $a=1.062$ нм). Это согласуется с полученными ранее результатами идентификации субмикронных карбидов хрома в изучаемом сплаве по методу одиночного рефлекса (просвечивающая электронная микроскопия) [189]. Для идентификации интерметаллидной фазы потребовалось изготовление тонкого сечения частицы интерметаллидной фазы и использование ПЭМ для определения типа и параметра кристаллической решетки.

5.2.2.2 Разработка метода приготовления тонкого сечения частицы интерметаллидной фазы для ее идентификация с использованием ПЭМ

При традиционном подходе к идентификации фаз с помощью ПЭМ-анализа не удалось получить тонкую фольгу, содержащую исследуемую фазу, поскольку характерные размеры этих частиц лежат в пределах от 2 до 5 мкм и при электрохимическом утонении они либо вываливались из тонких участков фольги, либо оставались в более толстых, непрозрачных для электронов участках приготовленного образца. В связи с этим для идентификации выявленной фазы была использована методика прецизионного утонения фрагмента образца с помощью ФИП с использованием двулучевого электронно-ионного микроскопа.

Для проведения исследований с помощью ПЭМ необходимо приготовить образец, содержащий достаточно тонкое, прозрачное для электронов, сечение исследуемой частицы. Такую возможность предоставляет методика прецизионного прицельного приготовления фольги для просвечивающей микроскопии с использованием ФИП. Фактически должна быть приготовлена фольга для просвечивающей электронной

микроскопии (толщиной не более 100 нм), содержащая поперечное сечение интерметаллидной частицы. Для реализации этого подхода из головки образца сплава 45X26H33C2B2 после испытаний на длительную прочность изготовлена заготовка в форме половины диска диаметром 3 мм и толщиной 0.15 мм, рисунок 5.9.

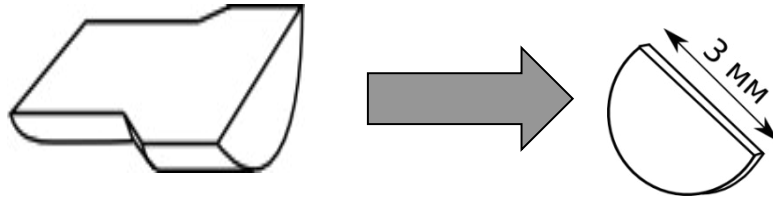


Рисунок 5.9 – Схема изготовления заготовки для двулучевого электронно-ионного растрового микроскопа из головки образца после испытаний на длительную прочность [265].

Эта заготовка закреплена на держателе таким образом, чтобы плоскость сечения диска по его диаметру была перпендикулярна электронному пучку, а при наклоне держателя к ионно-оптической колонне оказывалась перпендикулярна ионному пучку. Далее на этой плоскости с использованием режима обратнорассеянных электронов найден участок, содержащий крупную частицу интерметаллида. При выбранном режиме получения изображения интерметаллиды выглядят более яркими на фоне металлической матрицы. Далее постепенно с помощью ионного пучка выбранный участок заготовки, содержащий интерметаллидную частицу, утонен с двух сторон до толщины сечения частицы $80\div 120$ нм. Затем утоненная заготовка с тонким сечением исследуемой частицы зафиксирована в держателе ПЭМ. На рисунке 5.10 представлен вид заготовки с утоненным участком, содержащим сечение исследуемой частицы.

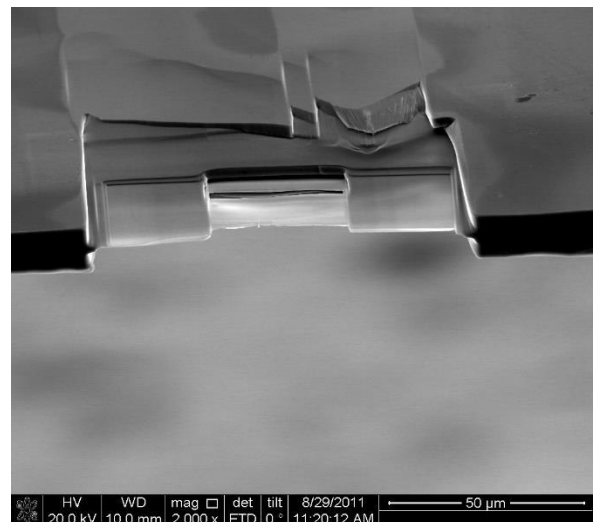
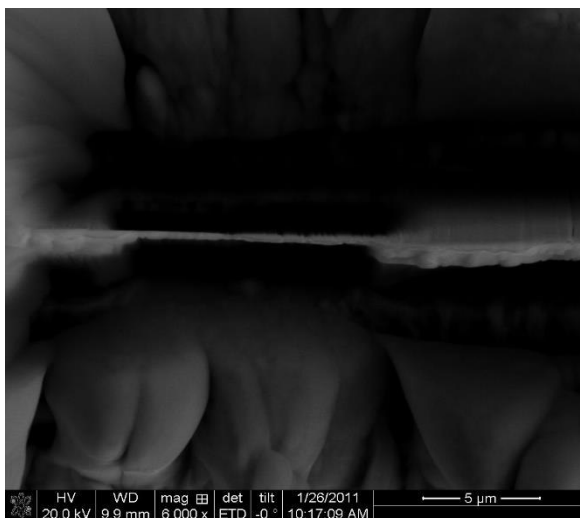


Рисунок 5.10 – Вид заготовки с утоненным участком, содержащим сечение интерметаллидной частицы [265].

Панорамное изображение приготовленного сечения частицы интерметаллида с результатами идентификации ее отдельных составляющих представлено на рисунке 5.11. Частица интерметаллида состоит из большого числа фрагментов.

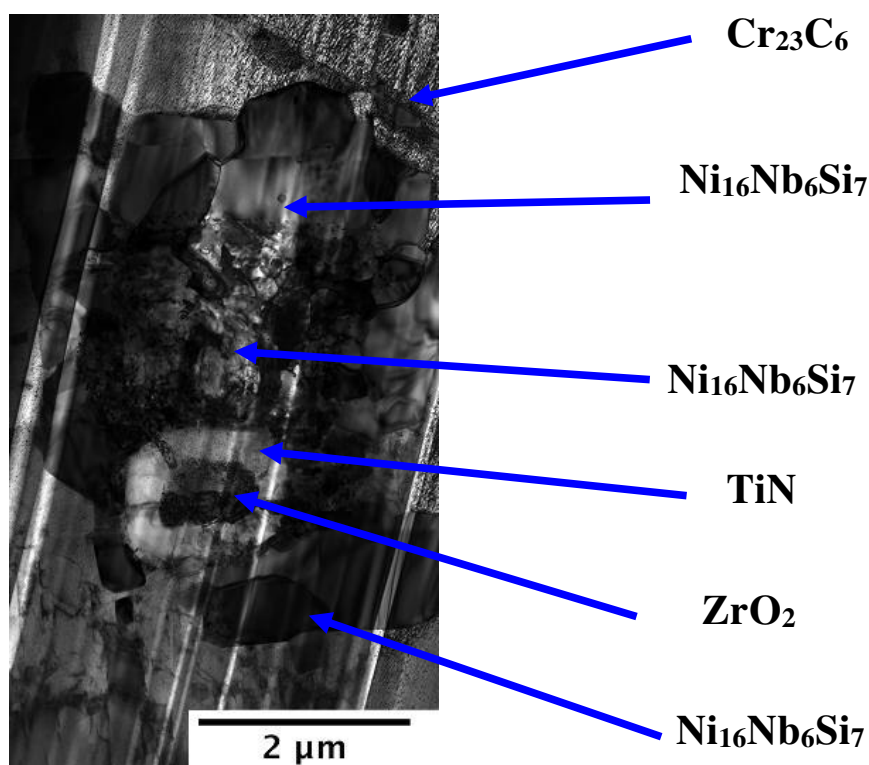


Рисунок 5.11 – Изображение полученного сечения интерметаллидной частицы [263].

Центральная область интерметаллида состоит из мелких фрагментов размером $100\div 200$ нм. В периферийных областях частицы наблюдаются более крупные фрагменты размером $1\div 1,5$ мкм. Рентгеноспектральный микроанализ центральных и периферийных областей интерметаллидной частицы не выявил значимых различий их состава, позволив при этом снять сомнения о наличии в составе интерметаллида железа и хрома, поскольку при генерации характеристического рентгеновского спектра на тонком срезе интерметаллида практически отсутствует рассеяние электронов в образце, и элементы металлической матрицы не вносят вклада в регистрируемый спектр. Обнаруженные в составе интерметаллида хром и железо при анализе тонкого сечения свидетельствуют об их присутствии в кристаллической решетке за счет изоморфного замещения. Усредненный по нескольким точкам состав исследуемой интерметаллидной частицы представлен в Таблице 5.2.

Полученные результаты микроанализа в тонком слое близки к результатам, полученным для частиц интерметаллидной фазы в объемном материале. При анализе фольги получено несколько меньшее значение содержания кремния и несколько большие

значения содержания хрома и железа, по остальным элементам результаты практически не имеют значимых различий. При этом следует учитывать, что результаты анализа с использованием ПЭМ получены от отдельных участков исследуемой частицы, и со значительно большей локальностью по сравнению с анализом частицы, анализируемой на поверхности шлифа в РЭМ.

Таблица 5.2 – Элементный состав интерметаллидной частицы, полученный с использованием ПЭМ

	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo
Ср.знач., масс. %	7.98	0	6.87	8.61	47.37	28.23	0
Ср.знач., ат. %	16.73	0	7.78	9.08	47.52	17.89	0

Полученное изображение сечения интерметаллидной частицы позволяет заключить, что она не является монокристаллом и даже содержит несколько фаз. Приготовленный тонкий срез интерметаллидной частицы позволил с достаточно высокой точностью провести кристаллографический анализ интерметаллида по методу одиночного рефлекса [206]. Кристаллографический анализ производился по 9 различным рефлексам, погрешность определения межплоскостных расстояний не превышает 0.1 %, погрешность определения углов между кристаллографическими плоскостями не превышает 0.7 °. Установлено, что приготовленный срез частицы интерметаллида имеет кристаллическую решётку типа ГЦК с параметром 1.118 нм. В базе данных PDF-4 среди фаз системы Ni-Nb-Si такую кристаллическую решётку имеет фаза Nb₃Ni₂Si, называемая также η-фаза. Однако соотношение атомных долей элементов в η-фазе (Ni/Nb/Si=32/48/16) существенно отличается от определенного нами (Ni/Nb/Si=47/20/22). Это свидетельствует о том, что, несмотря на близкие параметры кристаллической решетки фаза Nb₃Ni₂Si не идентична интерметаллидной фазе, обнаруженной после испытаний сплава 45X26H33C2B2 на длительную прочность. Надежно определенные элементный состав, тип и параметр кристаллической решетки позволили провести расширенный поиск в базе данных среди фаз установленной кристаллической структуры с учетом возможного изоморфного замещения атомов в кристаллической решетке. Обнаружено, что подобную кристаллическую структуру (ГЦК, a=1.1185 нм) имеет G-фаза Ni₁₆Si₇Ti₆ – сложный силицид никеля и титана. Эта фаза описана в обзоре о структурных составляющих аустенитных сталей [172], указывается, что она образуется как в аустенитных, так и в ферритных сталях. Отмечено, что Ni и Ti в решетке этой фазы могут изоморфно

замещаться Cr, Fe, Mo, Mn, V, Hf, Ta, Zr и Nb. С учетом возможного изоморфного замещения титана на ниобий обнаруженный нами в сплаве 45X26H33C2B2 интерметаллид системы Ni-Nb-Si был идентифицирован как G-фаза по результатам определения типа и параметра кристаллической решетки и элементного состава. Последующий литературный поиск показал, что G-фаза хорошо известна и подробно описана в работах по радиационному материаловедению и жаропрочным сплавам, данные представлены в разделе 1.4 литературного обзора. Тем не менее, внутреннее строение крупных частиц G-фазы, определяющих температурную стабильность и длительные прочностные свойства жаропрочных сплавов, не было в достаточной степени исследовано. Также не было уделено достаточного внимания и внутреннему строению других достаточно крупных частиц дисперсной фазы жаропрочных жаростойких сплавов – карбидов ниобия и карбидов хрома. Вопросы микроструктуры дисперсных фаз жаропрочных сплавов будут подробно рассмотрены в разделе 5.5.

Таким образом, использование технологии прецизионной ионной резки с использованием ФИП позволило не только достоверно идентифицировать G-фазу, весьма важную структурную составляющую дисперсной системы жаропрочных железохромникелевых сплавов, но и впервые исследовать ее внутреннее строение по приготовленному сечению. Следует отметить, что ранее опубликованные результаты, касающиеся идентификации G-фазы, относились к весьма мелким частицам, идентифицированным с использованием ПЭМ на тонких фольгах, приготовленных по традиционным технологиям утонения [162, 163]. Использованный подход оказался весьма эффективен для исследований строения дисперсных частиц жаропрочных сплавов. Он позволяет понять механизмы структурных изменений, эволюцию дисперсных фаз после различных режимов термообработки, а также после эксплуатации. Результаты исследований структурных особенностей дисперсных частиц, полученные и использованием прецизионной резки ФИП представлены в разделе 5.5.

5.2.2.3 Исследования изменений фазового состава дисперсной системы сплава 45X26H33C2B2 после изотермической выдержки с использованием РСМА и ДОЭ

Достоверная идентификация и установление типа кристаллической решетки частиц G-фазы позволили провести исследования изменений фазового состава дисперсной системы сплава 45X26H33C2B2 с использованием ДОЭ, так как для индицирования

получаемых этим методом картин дифракции (паттернов) необходимо задавать информацию о типе и параметрах кристаллической решетки кандидатных фаз.

Для понимания структурно-фазовых изменений, происходящих в результате предварительной изотермической выдержки, и их взаимосвязи с жаропрочностью и длительной прочностью проведены исследования микроструктуры и фазового состава сплава 45X26N33C2B2 после выдержек в течение 1000 часов в интервале температур 800÷1100 °С, а также после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С и 1000 °С. Исследования проведены при параллельном использовании методов РСМА и ДОЭ с одновременной регистрацией интенсивности характеристических рентгеновских линий и картин дифракции обратнорассеянных электронов при сканировании представительного участка приготовленных шлифов.

На рисунке 5.12 представлены полученные фазовые карты сплава 45X26N33C2B2 после изотермической выдержки в течение 1000 часов в интервале температур от 800 до 1100 °С. Следует отметить, что идентификация фаз проводилась по двум критериям – типу кристаллической решетки и локальному элементному составу. Сопоставление полученных фазовых карт свидетельствует о значительных изменениях фазового состава дисперсной системы в зависимости от температуры изотермической выдержки. При температуре изотермической выдержки 800 °С процессы трансформации фаз протекают достаточно медленно, рисунок 5.12-а.

Даже после выдержки в течение 1000 часов не завершилось превращение карбида хрома Cr_7C_3 , обнаруженного в исходном состоянии, рисунок 5.6, в более термодинамически устойчивый карбид хрома Cr_{23}C_6 . Также следует отметить начало превращения карбида ниобия в G-фазу. Углерод, высвобождающийся в результате превращений карбидов хрома и ниобия в продукты с меньшим содержанием углерода:



начинает формировать вторичные карбиды, значительно меньшего размера по сравнению с частицами, наследуемыми от исходного состояния. При этом количество вторичных карбидов невелико.

После изотермической выдержки при температуре 900 °С завершается трансформация карбида хрома Cr_7C_3 в Cr_{23}C_6 , а также близок к завершению процесс превращения карбида ниобия в G-фазу, рисунок 5.12-б. Количество вторичных карбидов существенно возрастает, что может быть одной из причин увеличения сопротивления деформации при испытаниях на длительную прочность, приводящей к увеличению

времени до разрушения относительно образца без предварительной изотермической выдержки, рисунок 5.1.

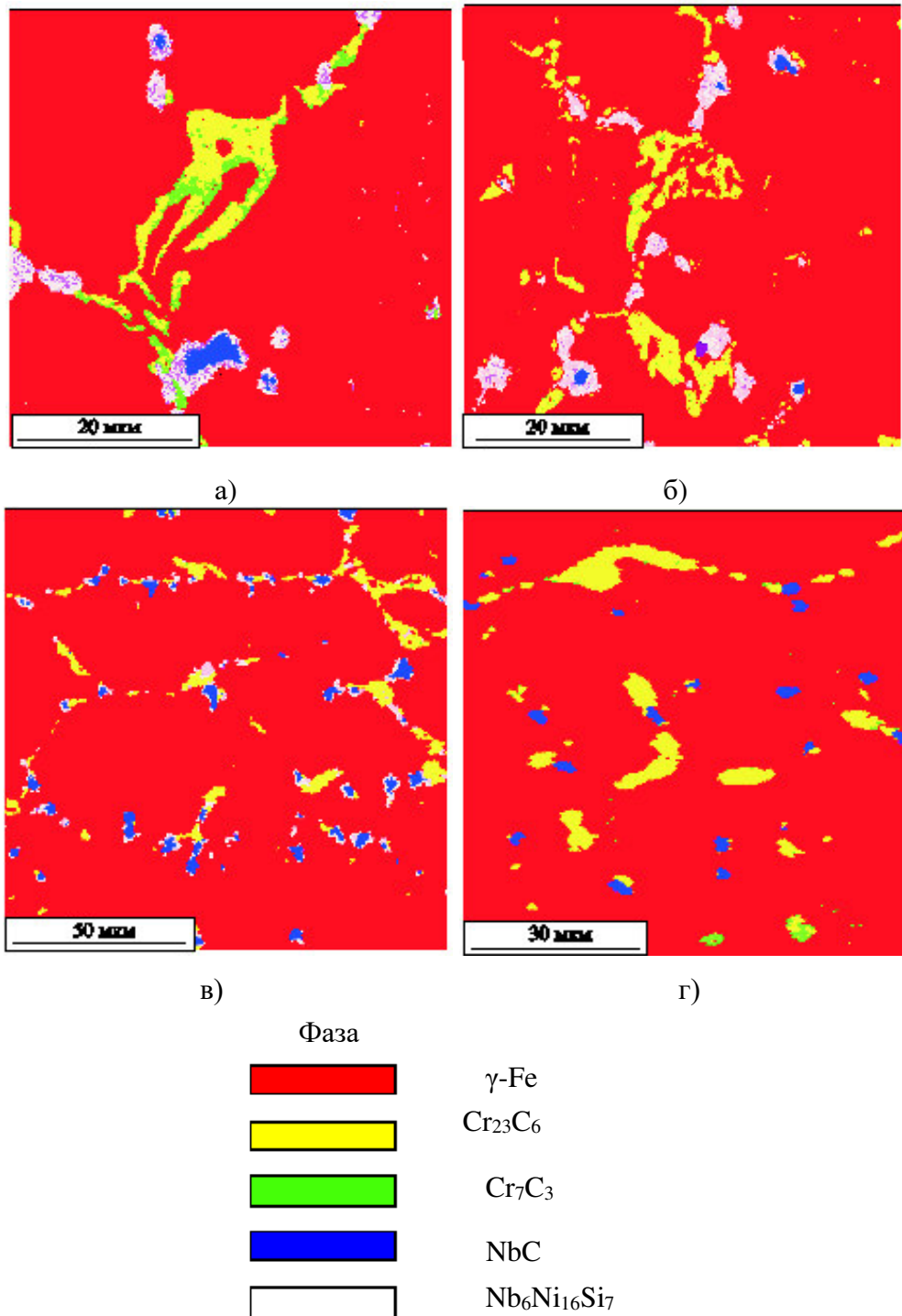


Рисунок 5.12 – Фазовые карты сплава 45X26H33C2B2 в состоянии после изотермической выдержки в течение 1000 часов при температуре 800 °С – а), 900 °С – б), 1000 °С – в), 1100 °С – г).

После изотермической выдержки при температуре 1000 °С в течение 1000 часов фазовый состав дисперсной системы заметно отличается от состояния после выдержки

при 900 °С. Заметно уменьшается количество G-фазы и растет содержание карбида ниобия. Также, как и при других рассмотренных ранее температурах изотермической выдержки G-фаза, располагается либо в непосредственной близости от карбидов ниобия, либо на периферии карбидных частиц, что может свидетельствовать об их взаимном превращении. После выдержки при температуре 1000 °С заметно видоизменяется морфология и локализация частиц дисперсной фазы – частицы карбида хрома становятся, в основном, глобулярными, заметно отличаясь от «эвтектических» карбидов, наблюдаемых после более низких температур изотермической выдержки, имеющих значительно более высокое отношение площади поверхности к объему. Располагаются частицы карбидов, так же, как и частицы карбида ниобия/G-фазы преимущественно по границам ячеек литой структуры.

После изотермической выдержки при температуре 1100 °С в течение 1000 часов происходит коагуляция частиц дисперсной фазы, они заметно округляются и становятся несколько крупнее. G-фаза не обнаружена, дисперсная система представлена только частицами карбида хрома Cr_{23}C_6 и карбида ниобия.

Таким образом, проведенный анализ фазового состава дисперсной системы показывает, что изотермическая выдержка в интервале температур от 800 °С до 1100 °С приводит к значительным изменениям состояниям дисперсной фазы, как по фазовому составу, так и по размерам и морфологии частиц. После изотермической выдержки при температуре 800 °С происходит превращение карбида хрома Cr_7C_3 , сформировавшегося в процессе кристаллизации сплава в термодинамически более устойчивый карбид Cr_{23}C_6 . После выдержки в течение 1000 часов эта реакция близка к завершению. Также начинается превращение карбида ниобия в G-фазу. После изотермической выдержки при температуре 900 °С в течение 1000 часов карбидная реакция (5.1) завершается, карбид хрома присутствует в сплаве только в виде Cr_{23}C_6 . Процесс превращения карбида ниобия в G-фазу близок к завершению, однако по результатам ДОЭ обнаружено несколько частиц карбида ниобия. После изотермической выдержки при температуре 1000 °С в течение 1000 часов количество выявленной G-фазы заметно меньше по сравнению с результатами, полученными после выдержки при 900 °С, а количество карбида ниобия заметно больше. По-видимому, при этой температуре начинается процесс обратной реакции 5.2. Это подтверждается результатами фазового анализа дисперсной системы после изотермической выдержки при температуре 1100 °С - G-фаза полностью отсутствует, ниобий присутствует в сплаве только в виде карбида.

Исследования фазового состава дисперсной системы сплава 45X26H33C2B2 после изотермической выдержки в течение 1000 часов в интервале температур от 800 °С до 1100 °С показывают, что состав дисперсной системы изменяется вследствие происходящих процессов превращения фаз дисперсной системы. Несмотря на наблюдаемую активность превращений в дисперсной системе в ряде случаев, прежде всего при температурах 900 °С и 1000 °С выявлена незавершенность протекающих реакций. В связи с этим представляют значительный интерес аналогичные исследования фазового состава дисперсной системы после испытаний на длительную прочность.

5.2.2.4 Исследования изменений фазового состава дисперсной системы сплава 45X26H33C2B2 после испытаний на длительную прочность с использованием РСМА и ДОЭ

Для проведения исследований фазового состава дисперсной системы сплава 45X26H33C2B2 после испытаний на длительную прочность методом ДОЭ разрушенные образцы разрезаны вдоль оси, на резе приготовлен шлиф с финишной полировкой на ультрадисперсном абразиве для удаления наклепанного слоя. Следует отметить, что образцы сплава 45X26H33C2B2 после испытаний на длительную прочность достаточно сложны для проведения пробоподготовки, поскольку содержат твердые частицы карбида хрома в относительно мягкой аустенитной матрице. В связи с этим при пробоподготовке не всегда удается полностью удалить наклепанный слой. В частности, не удалось приготовить образцы после испытаний на длительную прочность при температуре 800 °С и 1100 °С для исследований методом ДОЭ. Их микроструктура исследована только с помощью построения карт распределения элементов с использованием РСМА. На рисунке 5.13 представлены карты распределения элементов образца после испытаний на длительную прочность при температуре 800 °С.

На представленном изображении видно, что в процессе испытаний на длительную прочность образовалось достаточно большое количество вторичных карбидов хрома, отсутствующих в состоянии после предварительной изотермической выдержки, причем значительная доля вторичных карбидов имеет пластинчатое строение. Полученная карта позволяет заключить, что выявленный после предварительной изотермической выдержки процесс трансформации карбида ниобия в G-фазу не завершился. Ряд частиц, содержащих ниобий, в периферийной части содержат заметное количество кремния (отмечены

стрелками на рисунке 5.13). Это позволяет заключить, что процесс превращения карбида ниобия в G-фазу, контролируемый диффузией кремния и начинающийся в периферийных участках частиц не завершился после 1000 часов предварительной изотермической выдержки и почти двух тысяч часов испытаний на длительную прочность при температуре 800 °С. Формирование пластинчатых твердых и хрупких карбидов хрома в процессе испытаний может быть причиной снижения длительной прочности относительно образца без предварительной изотермической выдержки.

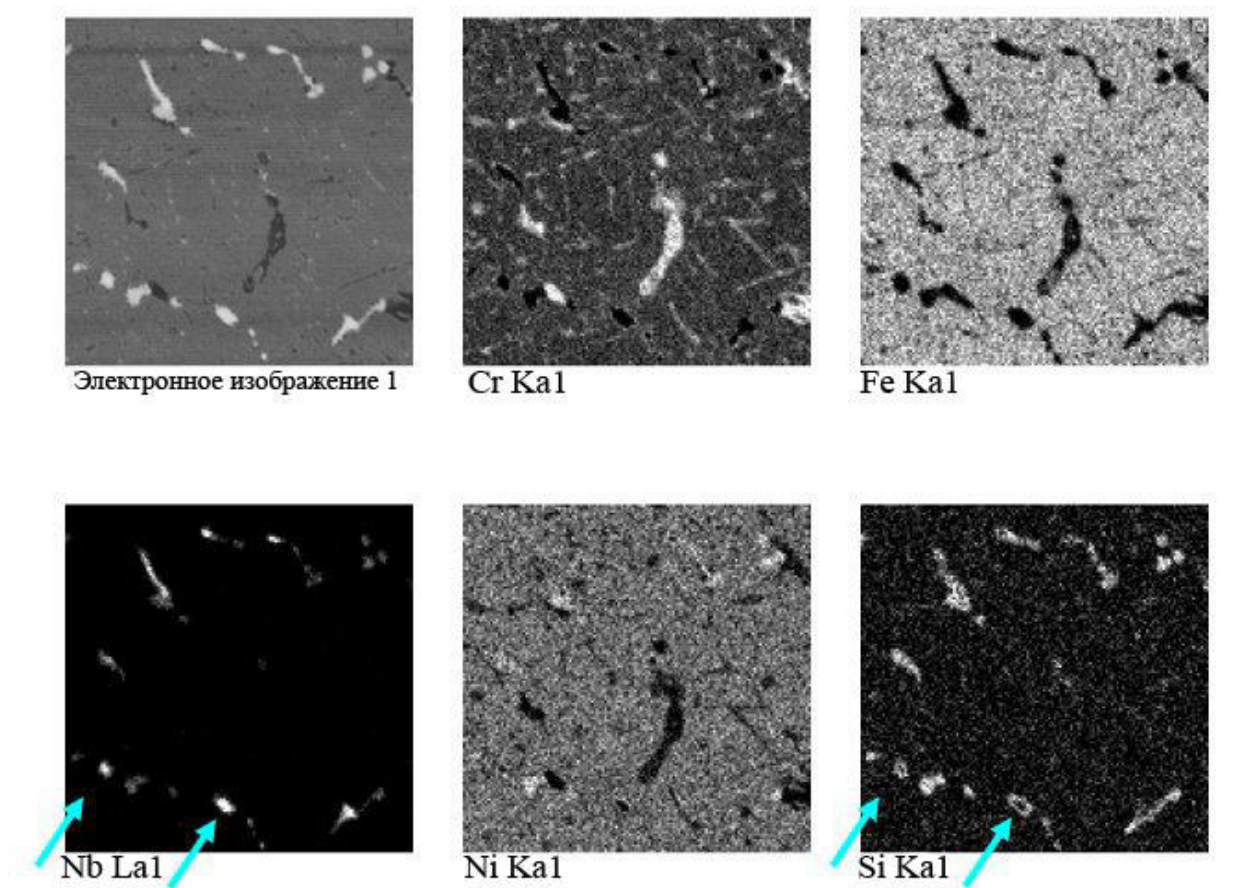


Рисунок 5.13 – Изображение в обратнорассеянных электронах (вверху слева), элементные карты участка шлифа образца после испытаний на длительную прочность при температуре 800 °С.

Аналогичная карта, построенная для образца после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С свидетельствует о полном завершении процесса превращения карбида ниобия в G-фазу, рисунок 5.14. Интенсивность сигналов ниобия, никеля и кремния равномерно распределена по площади частиц и соответствует их изображениям, наблюдаемым в режиме обратноотраженных электронов.

Подобная картина наблюдается на фазовых картах образца после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С, построенных с использованием ДОЭ. На

рисунке 5.15 представлена фазовая карта образца после испытаний на длительную прочность с нагрузкой 40 МПа при температуре 900 °С в течение 4300 часов и предварительного изотермического отжига при температуре 900 °С в течение 1000 часов. В легенде к карте представлена доля площади, занимаемая идентифицированными фазами. Следует отметить, что в приведенной легенде G-фаза представлена изоморфным соединением со стехиометрией $Ti_6Ni_{16}Si_7$, имеющимся в базе данных PDF-4, в котором ниобий изоморфно замещен титаном.

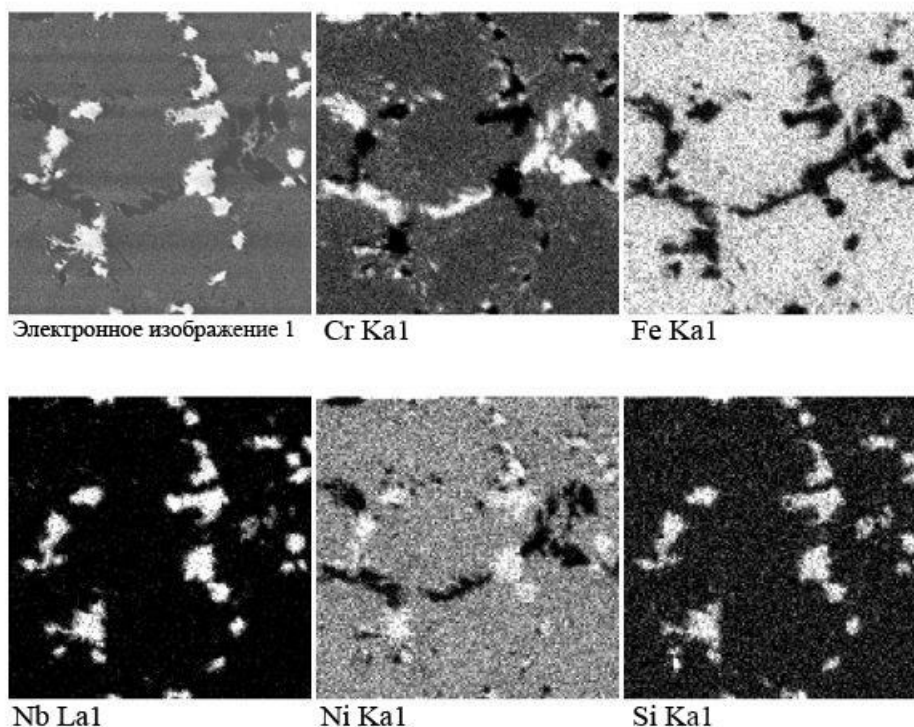


Рисунок 5.14 – Изображение в обратнорассеянных электронах (вверху слева), элементные карты участка шлифа образца после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С.

После испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С в течение 4600 часов на построенной фазовой карте не обнаружено карбида ниобия в составе исследованного образца, тогда как в состоянии после предварительного изотермического отжига в течение 1000 часов при этой же температуре были выявлены несколько частиц карбида ниобия. Это свидетельствует о том, что процесс (5.2) превращения карбида ниобия в G-фазу завершился в процессе испытаний на длительную прочность. Оценка объемной доли, рассчитанная по количеству пикселей идентифицированной фазы на карте, для G-фазы – 4.7 %, для карбида хрома $Cr_{23}C_6$ – 6.9 %. Крупные частицы $Cr_{23}C_6$ и G-фазы, как правило, располагаются рядом друг с другом по границам ячеек литой структуры, образуя «зернограничные» цепочки. Обособленные частицы G-фазы, как правило, «оконтурены» частицами $Cr_{23}C_6$, что обусловлено выделением углерода при

превращении карбида ниобия в G-фазу и связыванием его хромом, находящимся в избытке в аустенитной матрице. Накопленная информация об ориентировках кристаллитов позволяет оценить их распределение по размерам. Полученные значения среднего приведенного диаметра при усреднении по доле занимаемой площади для частиц G-фазы составляют 5.6 мкм, для частиц $Cr_{23}C_6$ – 7.2 мкм. На рисунке 5.16 представлены карты ориентировок кристаллитов G-фазы и карбида хрома $Cr_{23}C_6$.

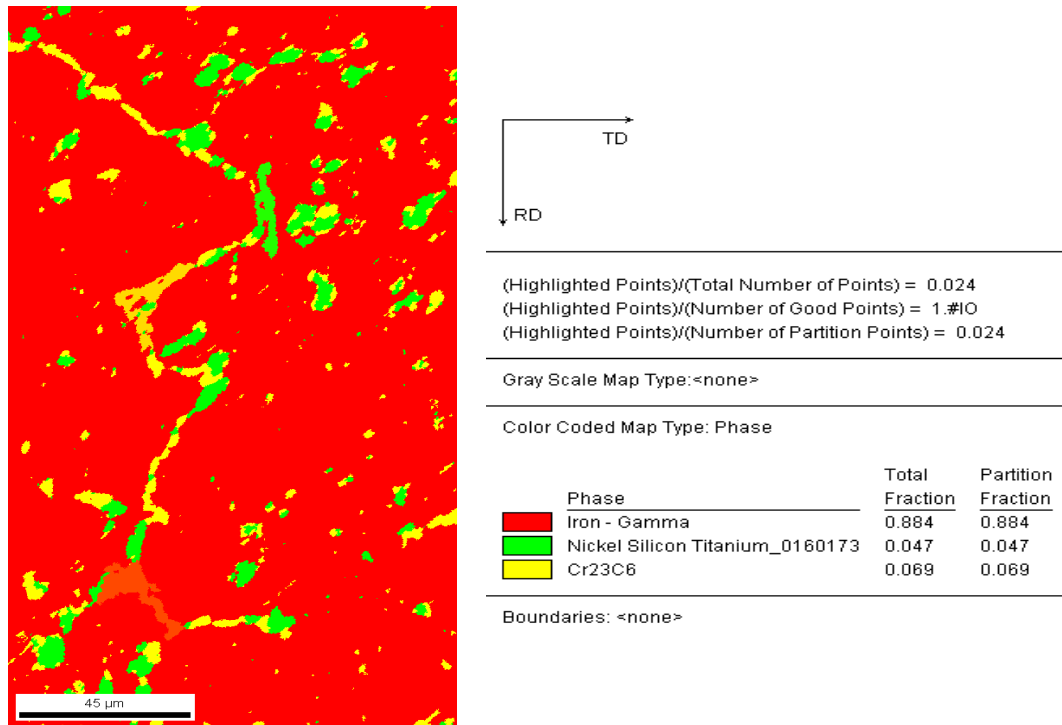


Рисунок 5.15 – Фазовая карта образца после испытаний на длительную прочность сплава 45X26H33C2B2 при температуре 900 °С в течение 4300 часов и предварительного изотермического отжига при температуре 900 °С в течение 1000 часов.

По представленным картам видно, что первичные «зернограничные» частицы карбида хрома $Cr_{23}C_6$ имеют различную ориентировку, унаследованную в результате превращения от частиц карбида хрома Cr_7C_3 исходного литого состояния. По-видимому, частицы карбида хрома Cr_7C_3 образуются в двухфазной области при кристаллизации сплава и не ориентируются по окружающим их кристаллитам аустенита. В то же время более мелкие вторичные частицы карбида хрома $Cr_{23}C_6$, образующиеся в результате превращения, происходящего при термообработке литого металла, в пределах ячейки литой структуры аустенита имеют преимущественно одинаковую ориентировку, по-видимому, определяемую ОС с аустенитной матрицей. Наличие ОС между вторичными карбидами $Cr_{23}C_6$ и аустенитной матрицей было установлено Барбабеллой и Суаресом де Альмейдой [162, 163], оно заключается в параллельности направлений $[110]_{\text{carbide}} \parallel [110]_{\gamma}$.

Частицы G-фазы, как правило, представляют конгломерат кристаллитов различной ориентировки, определяемый, по-видимому, кристаллическим строением частиц карбида ниобия, из которого они формируются при термическом воздействии. Эта информация, подтверждает поликристаллическое строение частиц G-фазы, наблюдаемое на сечении, приготовленном с использованием ФИП, раздел 5.2.2.2.

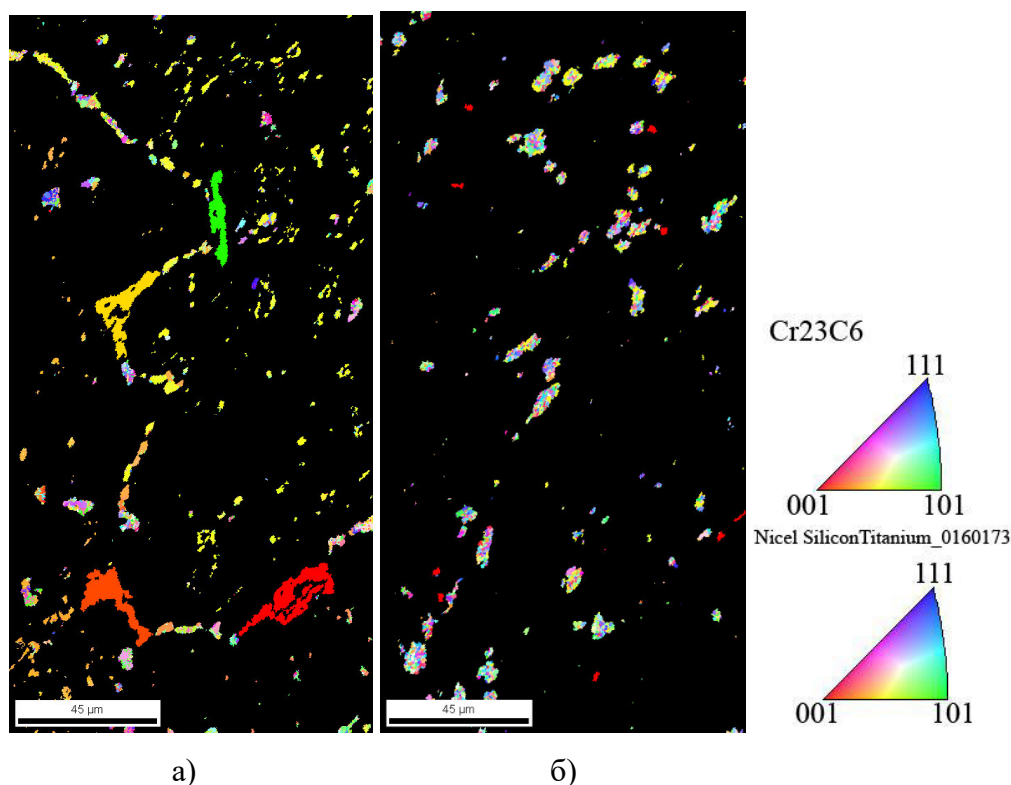


Рисунок 5.16 – Карты ориентировок частиц карбида хрома $Cr_{23}C_6$ – а) и G-фазы – б) после испытаний сплава 45X26H33C2B2 на длительную прочность при температуре 900 °C в течение 4300 часов и предварительного изотермического отжига при температуре 900 °C в течение 1000 часов.

После испытаний на длительную прочность при температуре 1000 °C на карте распределения элементов, построенной в зоне развития микротрещины, обнаружено лишь небольшое количество частиц G-фазы располагающихся, в основном, около частиц карбида хрома, рисунок 5.17. Скопления небольших частиц G-фазы отмечены на рисунке 5.17 стрелками. Большинство ниобийсодержащих частиц на исследованном участке образца представляют собой карбид ниобия. Попутно следует отметить, что обнаруженная микротрещина, сформировавшаяся по механизму межфазного отрыва, развивается преимущественно по скоплению частиц карбида хрома.

Фазовая карта после испытаний на длительную прочность с нагрузкой 20 МПа при температуре 1000 °C в течение 2020 часов и предварительного изотермического отжига

при температуре 1000 °С в течение 1000 часов, представленная на рисунке 5.18, подтверждает наблюдение о минимальном присутствии G-фазы.

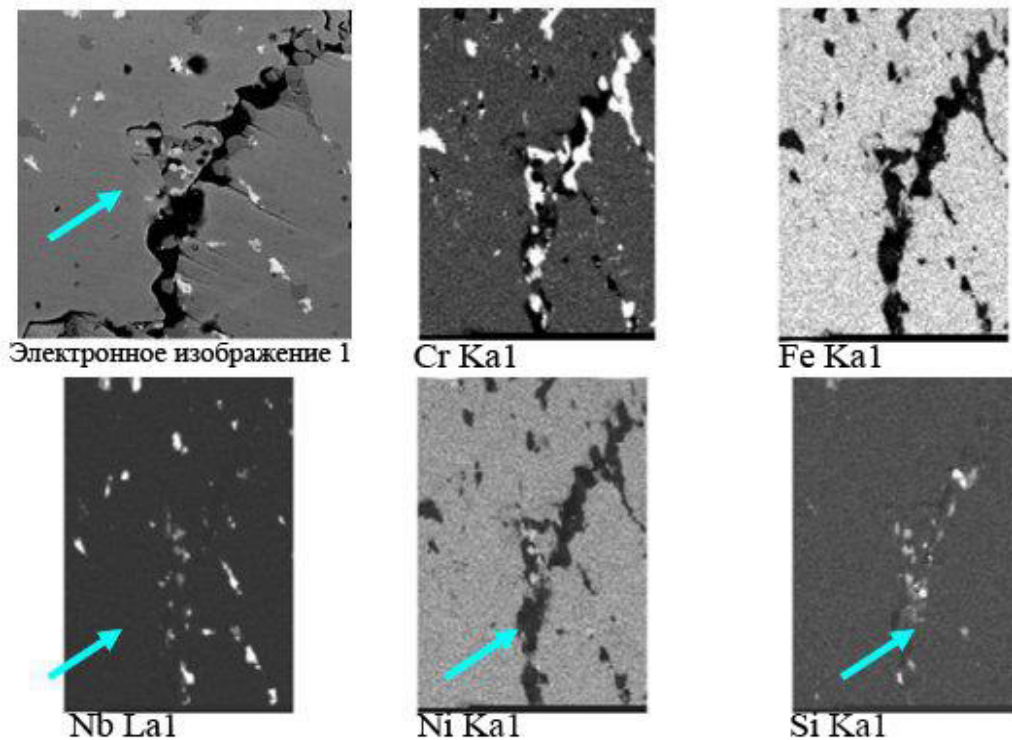


Рисунок 5.17 – Изображение в обратноотраженных электронах (вверху слева), элементные карты образца после испытаний на длительную прочность при температуре 1000 °С.

Дисперсная система сплава 45X26H33C2B2 после испытаний на длительную прочность при температуре 1000 °С представлена частицами карбида хрома Cr_{23}C_6 , карбида ниобия, а также несколькими частицами G-фазы. По-видимому, после испытаний на длительную прочность происходит процесс обратной трансформации G-фазы в карбид ниобия относительно состояния после изотермической выдержки при температуре 1000 °С в течение 1000 часов, в котором G-фазы было значительно больше карбида ниобия. При этом наблюдается значительное количество достаточно мелких частиц вторичного карбида хрома Cr_{23}C_6 . Доля площади, занимаемая карбидом хрома Cr_{23}C_6 составляет 7,1 %, G-фазой – 0,3 %, карбидом ниобия NbC – 2,1 %. Следует отметить, что по сравнению с состоянием после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С содержание карбида хрома практически не изменилось, тогда как суммарная доля карбида ниобия и G-фазы стала заметно меньше. Не исключено, что эта разница обусловлена значительным количеством достаточно мелких частиц вторичных карбидов, в том числе карбидов ниобия, количество которых не может быть корректно измерено при достаточно большом шаге сканирования – 0,15 мкм, выбранном с целью накопления информации с представительного участка исследуемого образца. При этом средний

приведенный диаметр при усреднении по доле занимаемой площади для частиц карбида хрома Cr_{23}C_6 составляет 6.9 мкм, карбида ниобия NbC – 4.2 мкм, G-фазы – 1.6 мкм.

На рисунке 5.19 представлены карты ориентировок кристаллитов карбида ниобия NbC и карбида хрома Cr_{23}C_6 для участка, на котором построена фазовая карта, рисунок 5.18. Подобно отмеченному ранее для состояния после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С мелкие вторичные карбиды хрома Cr_{23}C_6 имеют, в основном, одинаковую ориентировку, так как растут в аустенитной матрице в соответствии с определенным ОС. В то же время крупные карбиды хрома Cr_{23}C_6 не имеют выраженной ориентировки, так как унаследовали ее от карбидов хрома Cr_7C_3 исходного литого состояния. Частицы карбида ниобия представляют собой конгломерат кристаллитов различной ориентировки.

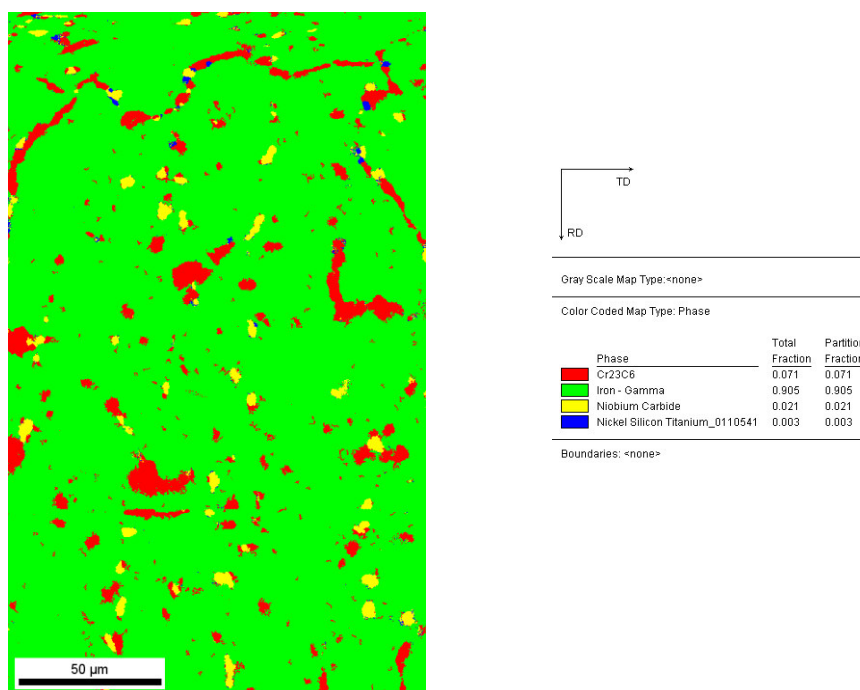


Рисунок 5.18 – Фазовая карта после испытаний сплава 45X26H33C2B2 на длительную прочность при температуре 1000 °С в течение 2020 часов и предварительного изотермического отжига при температуре 1000 °С в течение 1000 часов.

Карта распределения элементов образца после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С представлена на рисунке 5.20. На картах наблюдаются карбиды хрома (интенсивно светлые области на карте Cr K_{α}), карбиды ниобия (интенсивно светлые области на карте Nb L_{α}), а также фаза, оконтуривающая карбиды ниобия и содержащая значительные количества хрома, кремния, никеля и ниобия. На рисунке 5.20 эта фаза отмечена стрелками. При более тщательном анализе локального состава обнаруженной фазы было установлено присутствие в ее составе азота. Следует

отметить, что при исследовании других участков приготовленного шлифа были обнаружены также частицы карбонитридов хрома, что свидетельствует об интенсивном взаимодействии сплава 45X26H33C2B2 с атмосферным азотом при испытаниях на длительную прочность. Проблема взаимодействия жаропрочных сплавов с атмосферным азотом в процессе испытаний на длительную прочность будет детально рассмотрена в разделах 6.4 и 6.5. Результаты локального элементного анализа фаз, обнаруженных при исследованиях образца после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С, представлены в Таблице 5.3.

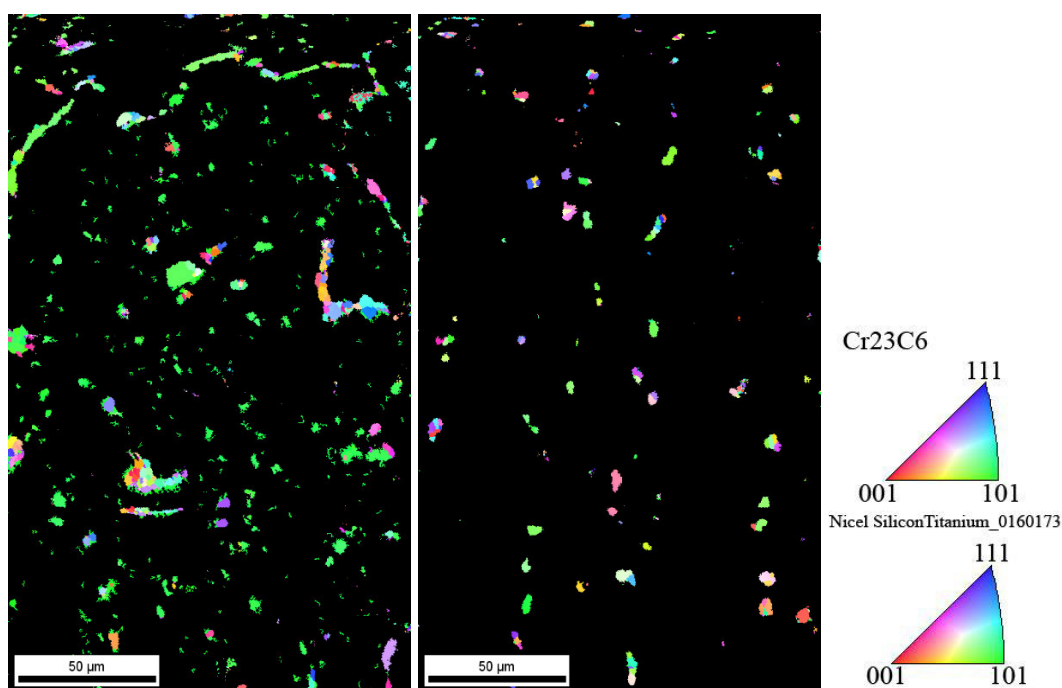


Рисунок 5.19 – Карты ориентировок частиц карбида хрома Cr_{23}C_6 – а) карбида ниобия NbC – б) в образце сплава 45X26H33C2B2 после испытаний на длительную прочность при температуре 1000 °С в течение 2020 часов и предварительного изотермического отжига при температуре 1000 °С в течение 1000 часов.

Следует отметить высокое содержание железа и никеля, а также молибдена и вольфрама в карбидах хрома, при этом повышенное присутствие молибдена и вольфрама в составе карбида хрома и отсутствие интенсивной коагуляции карбидов хрома после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С, рисунок 5.21, свидетельствуют об эффективности микролегирования. Максимальная ширина выделений дисперсных частиц (в основном, карбидов хрома) не превышает 10 мкм. Также следует отметить заметное присутствие титана в карбиде ниобия, а также некоторое обеднение аустенитной матрицы хромом по сравнению с исходным состоянием сплава, раздел 5.2.1.

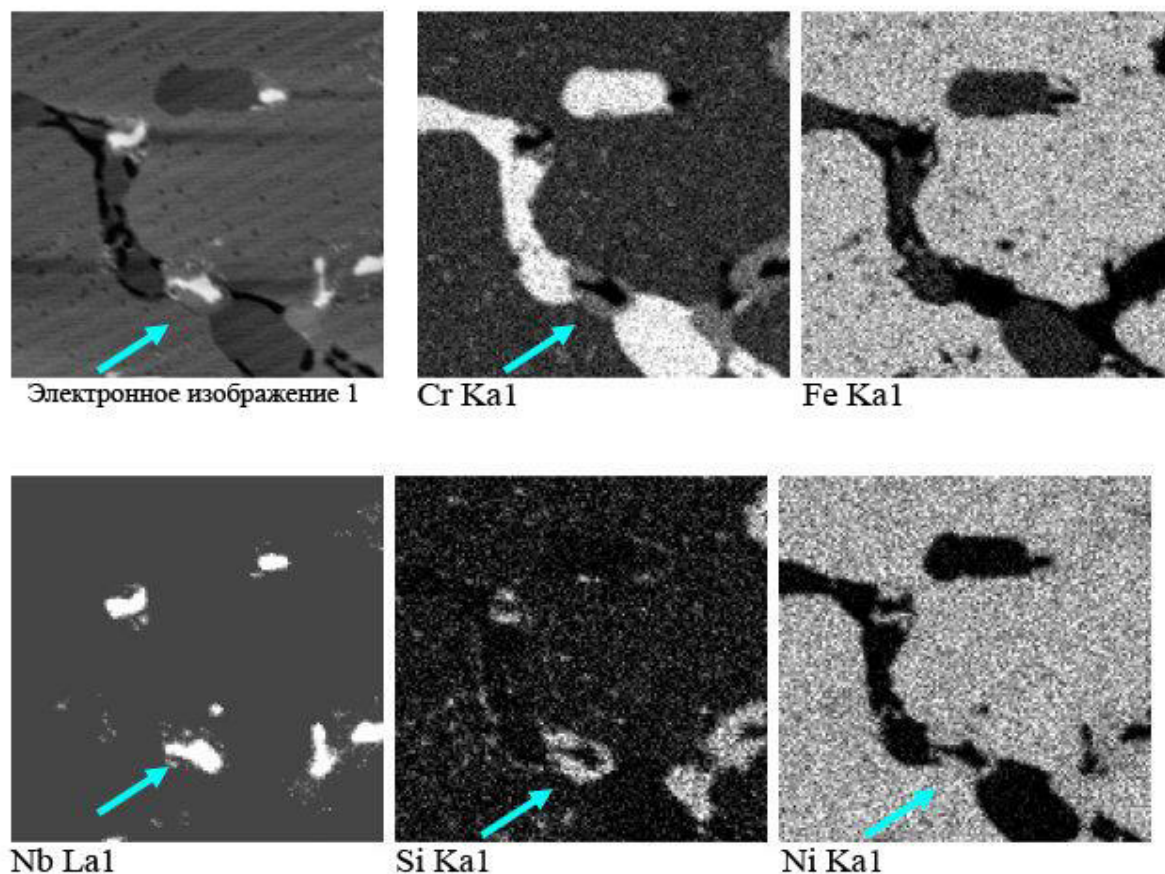


Рисунок 5.20 – Изображение в обратнорассеянных электронах (вверху слева) и элементные карты участка шлифа образца после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С.

Таким образом, использование прецизионной ионной резки с использованием ФИП для приготовления тонкого среза идентифицируемой частицы дисперсной системы жаропрочного сплава впервые позволило получить тонкое, прозрачное для электронов сечение достаточно крупной частицы интерметаллидной G-фазы. Это, в свою очередь, позволило максимально достоверно определить элементный состав частицы G-фазы, а также идентифицировать ее по типу и параметру кристаллической решетки, исследовать ее внутреннюю структуру, несущую информацию относительно ее происхождения и эволюции. В ранее опубликованных работах [162, 170], раздел 1.4, литературного обзора, эта фаза была обнаружена на фольгах, приготовленных по традиционной технологии на границах зерен в соседстве с карбидами Cr_{23}C_6 , NbC и идентифицирована как $\text{Nb}_6(\text{Ni,Fe})_{16}(\text{Si,Cr})_7$. При этом размеры обнаруженных частиц не превышали 100 нм, что позволило идентифицировать их на тонкой фольге для ПЭМ, приготовленной традиционным методом.

Таблица 5.3 – Элементный состав дисперсных фаз сплава 45X26H33C2B2 после испытания на длительную прочность при температуре 1100 °С (сводная таблица с различных участков)*

Спектр	N	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W
Карбиды хрома										
Спектр 1	0.0	0.0	0.0	74.5	0.5	14.9	4.8	0.2	1.9	3.1
Спектр 12	0.0	1.0	0.0	78.2	0.6	10.1	6.6	0.9	0.9	1.8
Спектр 1*	0.0	0.0	0.0	76.5	0.4	13.5	4.0	0.6	1.7	3.2
Карбонитриды хрома										
Спектр 6	6.8	0.2	0.1	79.8	0.3	4.9	2.7	2.4	1.2	1.6
Спектр 7	8.1	0.0	0.0	82.5	0.2	4.9	1.0	1.0	1.1	1.4
Спектр 9	6.0	0.7	0.0	73.0	0.8	8.1	5.2	3.8	1.1	1.4
Спектр 8	5.0	0.3	0.0	81.8	0.5	7.1	2.5	1.8	0.2	0.9
Карбиды ниобия										
Спектр 2	0.0	0.0	1.6	2.7	0.0	0.3	1.0	94.9	0.1	0.1
Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N фаза										
Спектр 3	3.1	7.7	0.0	37.3	0.4	5.1	30.6	9.4	3.0	3.1
Спектр 4	2.6	7.6	0.1	33.6	0.3	4.4	30.2	14.7	3.3	3.0
Спектр 10	2.4	5.7	0.1	34.1	0.4	11.5	25.9	17.2	1.4	1.2
Спектр 5	5.1	8.1	0.2	31.9	0.0	4.7	27.7	17.6	3.7	1.3
Матрица										
Спектр 8	0.0	1.7	0.0	20.2	1.3	40.4	35.4	0.0	0.3	0.7

*- содержание углерода не определялось, нормировка к 100 %

Проведенная идентификация обнаруженной G-фазы позволила провести количественное исследование фазового состава жаропрочных сплавов с использованием методики [200] после различных типов термического воздействия: предварительной изотермической выдержки и последующих испытаний на длительную прочность в интервале температур от 800 до 1100 °С. Полученные значения объемных долей идентифицированных фаз для исследованных состояний представлены в Таблице 5.4.

Полученные данные показывают, что карбид хрома Cr_7C_3 , присутствующий в исходном литом состоянии, трансформируется в карбид хрома $Cr_{23}C_6$, причем после выдержки при температуре 800 °С этот процесс еще не завершен. С увеличением температуры изотермической выдержки в течение 1000 часов содержание карбида хрома $Cr_{23}C_6$ неуклонно растет, причем увеличение времени температурного воздействия при

испытаниях на длительную прочность при температуре 900 °С и 1000 °С приводит к увеличению объемной доли карбида хрома Cr_{23}C_6 относительно состояния после 1000-часовой изотермической выдержки при той же температуре, что свидетельствует о незавершенности процесса стабилизации по окончании предварительной изотермической выдержки.

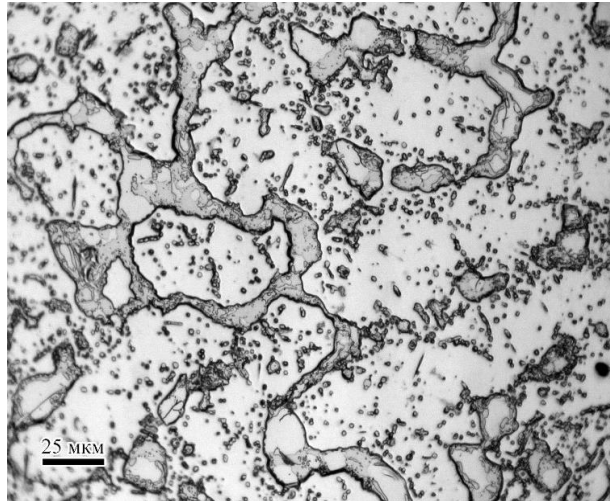


Рисунок 5.21 – Оптическое изображение микроструктуры сплава 45X26H33C2B2 после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С.

Таблица 5.4 – Изменения фазового состава дисперсной системы сплава 45X26H33C2B2 в зависимости от условий термообработки

Условия формирования структурного состояния сплава	Фаза	Объемная доля, %
Исходное состояние	Cr_7C_3	1.8
	NbC	2.3
800 °С-1000 час	Cr_7C_3	1.4
	Cr_{23}C_6	2.7
	NbC	1.5
	$\text{Ni}_{16}\text{Si}_6\text{Nb}_7$	2.9
900 °С-1000 час	Cr_{23}C_6	4,6
	NbC	0,5
	$\text{Ni}_{16}\text{Si}_6\text{Nb}_7$	3
1000 °С-1000 час	Cr_{23}C_6	5,9
	NbC	0,8
	$\text{Ni}_{16}\text{Si}_6\text{Nb}_7$	2,7
1100 °С-1000 час	Cr_{23}C_6	7,0
	NbC	1,9
900 °С-1000 час +900 °С $\tau_p=4300$ час	Cr_{23}C_6	6,9
	$\text{Ni}_{16}\text{Si}_6\text{Nb}_7$	4,7
1000 °С-1000 час +1000 °С $\tau_p=2020$ час	Cr_{23}C_6	7,1
	NbC	2,1
	$\text{Ni}_{16}\text{Si}_6\text{Nb}_7$	0,3

Содержание карбида ниобия при изотермической выдержке относительно исходного литого состояния снижается за счет трансформации в G-фазу. При этом после изотермической выдержки при температуре 900 °C остаются только следовые количества карбида ниобия, при температуре выдержки 1000 °C количество карбида ниобия несколько увеличивается, а при температуре 1100 °C заметно увеличивается, приближаясь к его содержанию в исходном литом состоянии. Следует отметить, что при испытаниях на длительную прочность при температуре 1000 °C явно происходит обратная трансформация G-фазы в карбид ниобия относительно состояния после предварительной изотермической выдержки при этой же температуре. После испытаний на длительную прочность при температуре 900 °C карбида ниобия не обнаружено, только G-фаза, тогда как после испытаний на длительную прочность при температуре 1000 °C, напротив, преобладает карбид ниобия при следовых количествах G-фазы. Наличие обратного хода реакции (5.2) при температуре 1000 °C позволяет предположить, что на первой стадии процесса при изотермической выдержке исходного литого состояния при температуре 1000 °C имеются кинетические предпосылки для быстрого протекания процесса (5.2) в прямом направлении с образованием G-фазы, например, повышенное содержание кремния и никеля и пониженное содержание углерода в аустенитной матрице в окрестностях карбида ниобия. Наличие сегрегации кремния на границах ячеек литой структуры, а, следовательно, и на границах дисперсных фаз отмечено в работе [178]. При длительном воздействии температуры состав образца выравнивается за счет диффузии, и может начинаться обратная реакция с образованием карбида ниобия. Наблюдаемый факт обратной реакции при длительной выдержке образца при температуре 1000 °C позволяет заключить, что температура равновесия реакции превращения карбида ниобия в G-фазу лежит несколько ниже этой температуры.

Температурная зависимость содержания G-фазы после изотермической выдержки в течение 1000 часов имеет максимум при температуре 900 °C, который становится отчетливо выраженным при увеличении времени температурного воздействия в результате испытаний на длительную прочность – при температуре 900 °C весь карбид ниобия трансформировался в G-фазу, а при температуре 1000 °C практически завершился обратный процесс.

Таким образом, количественный анализ изменений фазового состава, проведенный с использованием разработанной методики [200], позволяет заключить, что при температурах 800 °C и выше в жаропрочном сплаве 45X26N33C2B2 происходит трансформация карбида ниобия в интерметаллидную G-фазу. Процесс идет достаточно

медленно, при температуре 900 °С завершается только после нескольких тысяч часов. При температуре 1000 °С начинается обратный процесс, приводящий снова к образованию карбида ниобия из интерметаллидной G-фазы. Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что температурный интервал существования G-фазы лежит в пределах от 800 °С до 1000 °С.

Использование методики, основанной на построении фазовых карт с использованием ДОЭ, выявило и ряд присущих этому методу недостатков. Во-первых, это сложность приготовления поверхности для проведения исследований. Так, например, не удалось приготовить образцы после испытаний на длительную прочность при температуре 800 °С и 1100 °С. Во-вторых, наличие достаточно мелких структурных составляющих, таких как вторичные карбиды, приводит к необходимости проводить сканирование исследуемого участка с малым шагом для получения приемлемой точности оценок объемной доли фазы. С другой стороны, необходимость сканирования представительного участка исследуемого образца с малым шагом (0.1÷0.15 мкм) требует длительного времени накопления информации, а увеличение длительности накопления фазовой карты (до 10 часов и более) значительно увеличивает вероятность технического сбоя работы оборудования: броска электропитания, расфокусировки электронного зонда, изменения интенсивности регистрируемого сигнала и т.д. В связи с этим существует необходимость разработки более экспрессного метода анализа фазового состава жаропрочных сплавов, несмотря на удовлетворительные результаты, полученные при использовании ДОЭ.

5.3 Анализ влияния изменений фазового состава сплава 45X26N33C2B2 после предварительной изотермической выдержки на определяемые значения длительной прочности

Построение фазовых карт и количественный анализ фазового состава в соответствии с разработанной методикой выполнения измерений [200] позволили установить температурный интервал существования G-фазы, а также проследить особенности превращения карбида ниобия в G-фазу. Кроме того, выявлено наличие обратного процесса при температуре 1000 °С. Также представляет значительный интерес определение влияния на длительную прочность выявленных изменений фазового состава при предварительной изотермической выдержке, в первую очередь, влияние формирования G-фазы перед началом испытаний.

В разделе 1.4 литературного обзора приведены различные мнения относительно влияния формирования G-фазы на эксплуатационные свойства материала. Исследователи в области радиационного материаловедения отмечают благотворное влияние G-фазы на уровень внутренних микронапряжений в металле, что оказывает положительное влияние и на сопротивление ползучести, и на сопротивление коррозионному растрескиванию, а отрицательное влияние видят лишь в разлегировании аустенитной матрицы за счет ухода из нее никеля. Исследователи жаропрочных материалов, как правило, наоборот, указывают на отрицательное влияние формирования G-фазы на жаропрочность, так как, по их мнению, ее появление при эксплуатации сопровождается деградацией механических свойств металла. Этому мнению придерживаются авторы работ [266, 267]. Они обосновывают свое мнение снижением кратковременных механических свойств при старении, сопровождающимся трансформацией карбида ниобия в G-фазу, а также формированием межфазных отрывов на границе G-фазы и аустенитной матрицы при нагружении.

В связи с изложенным несомненный интерес представляет анализ влияния изменений фазового состава после предварительной изотермической обработки сплава 45X26N33C2B2 на длительную прочность, а также детальный анализ зарождения и развития микротрещин, приводящих, в конечном итоге, к разрушению сплава при малых нагрузках.

Полученные данные по значениям длительной прочности после предварительной изотермической выдержки сплава 45X26N33C2B2, рисунок 5.1, свидетельствуют о существовании корреляции длительной прочности с содержанием G-фазы в сплаве. Так, например, трансформация карбида ниобия в интерметаллидную G-фазу при изотермической выдержке при температуре 900 °С дает весьма заметный прирост длительной прочности при температуре испытаний 900 °С и 1000 °С, несмотря на то, что предварительная изотермическая выдержка в течение 1000 часов уже сама по себе приводит к старению и деградации свойств сплава. При этом металл становится даже нечувствительным к концентратору напряжений, длительная прочность образцов с кольцевым надрезом при температуре испытаний 900 °С даже несколько превышает значения, полученные для гладких образцов. На рисунке 5.22 представлены температурные зависимости времени до разрушения и содержания G-фазы после предварительной изотермической выдержки в течение 1000 часов, а также время до разрушения при испытаниях исходного литого состояния. Наблюдается отчетливая корреляция зависимостей времени до разрушения и содержания G-фазы после

предварительной изотермической выдержки. Следует отметить, что предварительная изотермическая выдержка, приводящая к превращению карбида ниобия в G-фазу, даже незавершенному, обеспечивает значительное превышение времени до разрушения по сравнению с исходным литым состоянием при температуре испытаний 900 °С. На температурной зависимости времени до разрушения наблюдается острый максимум, в то время как максимум содержания G-фазы при этой же температуре не выглядит острым. Однако при этом следует учитывать данные по количественному фазовому составу после испытаний на длительную прочность, представленные в предыдущем разделе. При испытаниях на длительную прочность при температуре 900 °С, весь оставшийся после предварительной изотермической выдержки карбид ниобия трансформировался в G-фазу, а при температуре 1000 °С пошел обратный процесс, что, вероятно привело к резкому снижению времени до разрушения. В то же время следует признать, что при незавершенном фазовом превращении сплав проявляет снижение сопротивления внешним нагрузкам, так, например, время до разрушения образца при температуре 800 °С в исходном литом состоянии более чем в полтора раза превышает время до разрушения образца после предварительной изотермической выдержки с незавершенным превращением карбида ниобия в G-фазу.

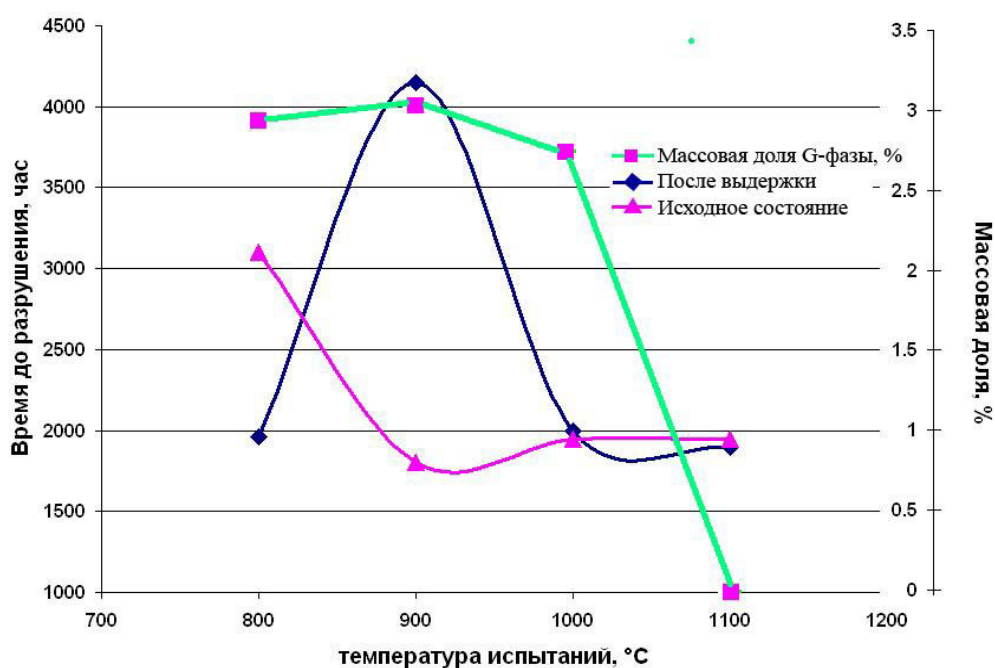


Рисунок 5.22 – Температурные зависимости времени до разрушения и содержания G-фазы после предварительной изотермической выдержки в течение 1000 часов, времени до разрушения при испытаниях исходного литого состояния.

Таким образом, полученный массив данных по влиянию предварительной изотермической выдержки на длительную прочность сплава позволяет выдвинуть тезис о положительном влиянии трансформации карбида ниобия в интерметаллидную фазу на значения длительной прочности сплава, а, следовательно, и на его рабочий ресурс в конструкциях установок для нефтехимического синтеза. Для обоснования этого тезиса рассмотрим микроструктуру и развитие зарождающихся микротрещин при испытаниях на длительную прочность.

5.3.1 Анализ локализации микротрещин, зарождающихся и развивающихся при испытаниях на длительную прочность сплава 45X26H33C2B2

Исследования проведены на микрошлифах образцов после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С и 1000 °С, приготовленных в плоскости параллельной оси прикладываемой нагрузки. Фрактографический анализ поверхности разрушения после испытаний на длительную прочность показывает, что магистральная трещина развивается по границам дендритов литой структуры образца. Более подробный анализ затруднителен вследствие значительного окисления поверхности разрушения.

Анализ микроструктуры сплава в зоне микротрещин, зародившихся при испытаниях на длительную прочность при температуре 900 °С на некотором расстоянии от шейки разрушившегося образца, но не приведших к развитию магистральной трещины показывает, что микротрещины развиваются и распространяются по границам ячеек литой структуры, вдоль которых выстраиваются в цепочки карбидные и интерметаллидные частицы, рисунок 5.23.

На представленном сечении отчетливо видно, что зарождение микротрещин происходит по механизму межфазного отрыва за счет высокой пластичности аустенитной матрицы, о чем свидетельствуют заметные утолщения на траектории микротрещин, формирующиеся на границе аустенитной матрицы как с карбидом хрома, так и интерметаллидом. Анализ микроструктуры в зоне развивающихся микротрещин с большим увеличением показывает, что локализация микронапряжений в зоне отрыва приводит к возникновению микротрещин в карбидах хрома, рисунок 5.24. О хрупком механизме развития микротрещины в карбиде хрома свидетельствует ее прямолинейная траектория при незначительном раскрытии микротрещины. В то же время микротрещины останавливаются, встречая частицы интерметаллида. Дальнейшее развитие при этом происходит по механизму межфазного отрыва, рисунок 5.25.

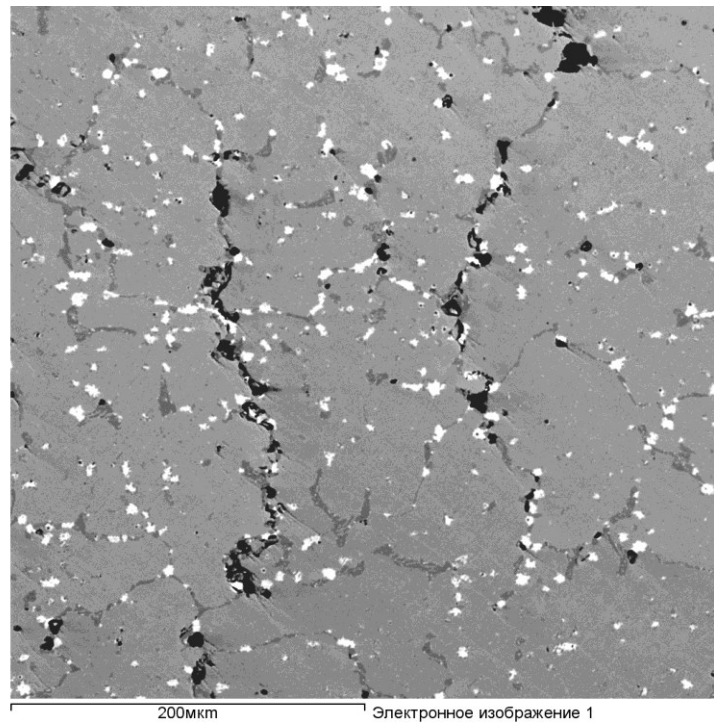


Рисунок 5.23 – Микротрещины после испытаний сплава 45X26H33C2B2 на длительную прочность при температуре 900 °С.

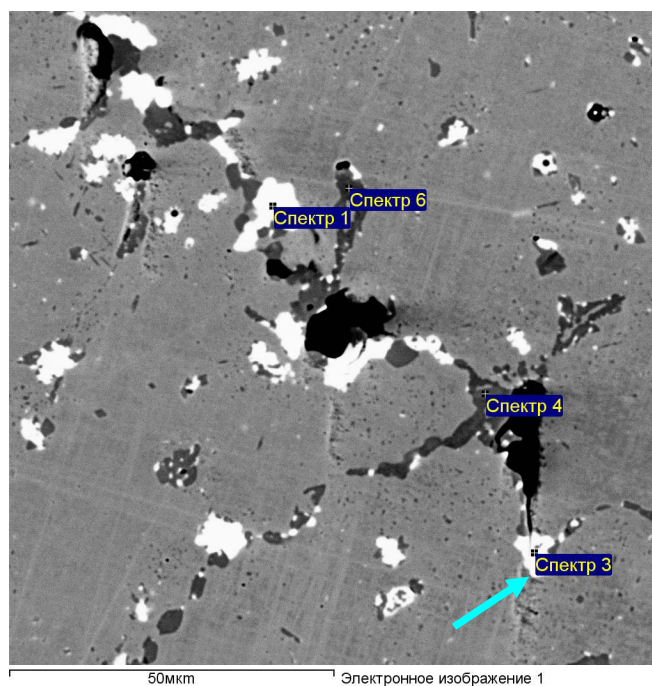


Рисунок 5.24 – Микротрещины после испытаний сплава 45X26H33C2B2 на длительную прочность при температуре 900 °С. Микротрещина в карбиде хрома отмечена стрелкой.

Измерения микротвердости частиц интерметаллидной фазы показывают существенно меньшее значение по сравнению с частицами карбида хрома – $2.5 \div 2.8$ ГПа и

8.0÷8.5 ГПа соответственно, что, по-видимому, обеспечивает притупление развивающейся микротрещины за счет пластической деформации интерметаллида. Способность G-фазы деформироваться при испытаниях на ползучесть была отмечена в работе [165].

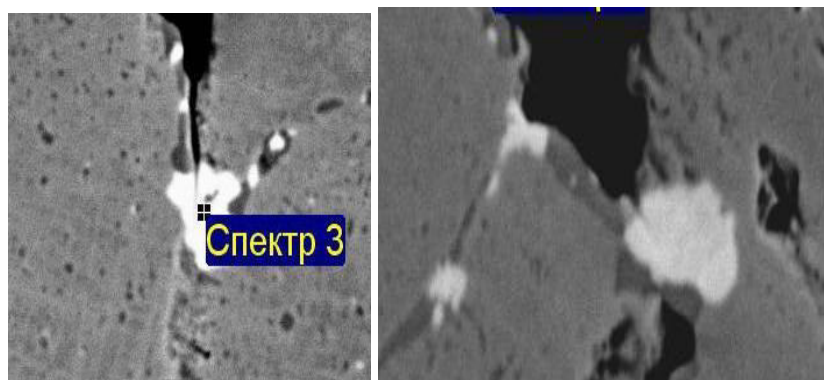


Рисунок 5.25 – Укрупненные изображения участков торможения микротрещин на частицах интерметаллидной фазы после испытаний сплава 45X26H33C2B2 на длительную прочность при температуре 900 °С.

Исследования траектории развития микротрещины, стартовавшей в вершине надреза после циклического нагружения и развивающейся под нагрузкой 40 МПа при температуре 900 °С показывают, что ветвление или заметные отклонения траектории микротрещины происходят при «встрече» с крупными частицами или скоплениями частиц интерметаллидной G-фазы, рисунок 5.26. Это особенно заметно в конце траектории развивающейся микротрещины, она огибает скопления интерметаллидных частиц G-фазы или ветвится при встрече с ними, рисунок 5.27. На изображении микроструктуры образца после испытаний на длительную прочность при температуре 1000 °С при нагрузке 13 МПа отчетливо видно, что идет интенсивное разрушение частиц карбидов хрома, в которых образуется сетка микротрещин, рисунок 5.28, при этом в дисперсных частицах других типов микротрещины практически отсутствуют.

На основании изложенного можно заключить, что трансформация карбидов ниобия в G-фазу способствует повышению сопротивления сплава распространению зародившихся микротрещин. С одной стороны, частицы G-фазы, выстраивающиеся, в основном, по границам ячеек литой структуры вместе с карбидами хрома, формируя жесткий каркас, блокируют межзеренное проскальзывание и повышают сопротивление ползучести сплава. С другой стороны, обладая меньшей микротвердостью по сравнению с карбидами хрома, они, вероятно, способны пластически деформироваться при высокой температуре, притупляя распространяющиеся зародившиеся микротрещины, блокируя их дальнейшее распространение.

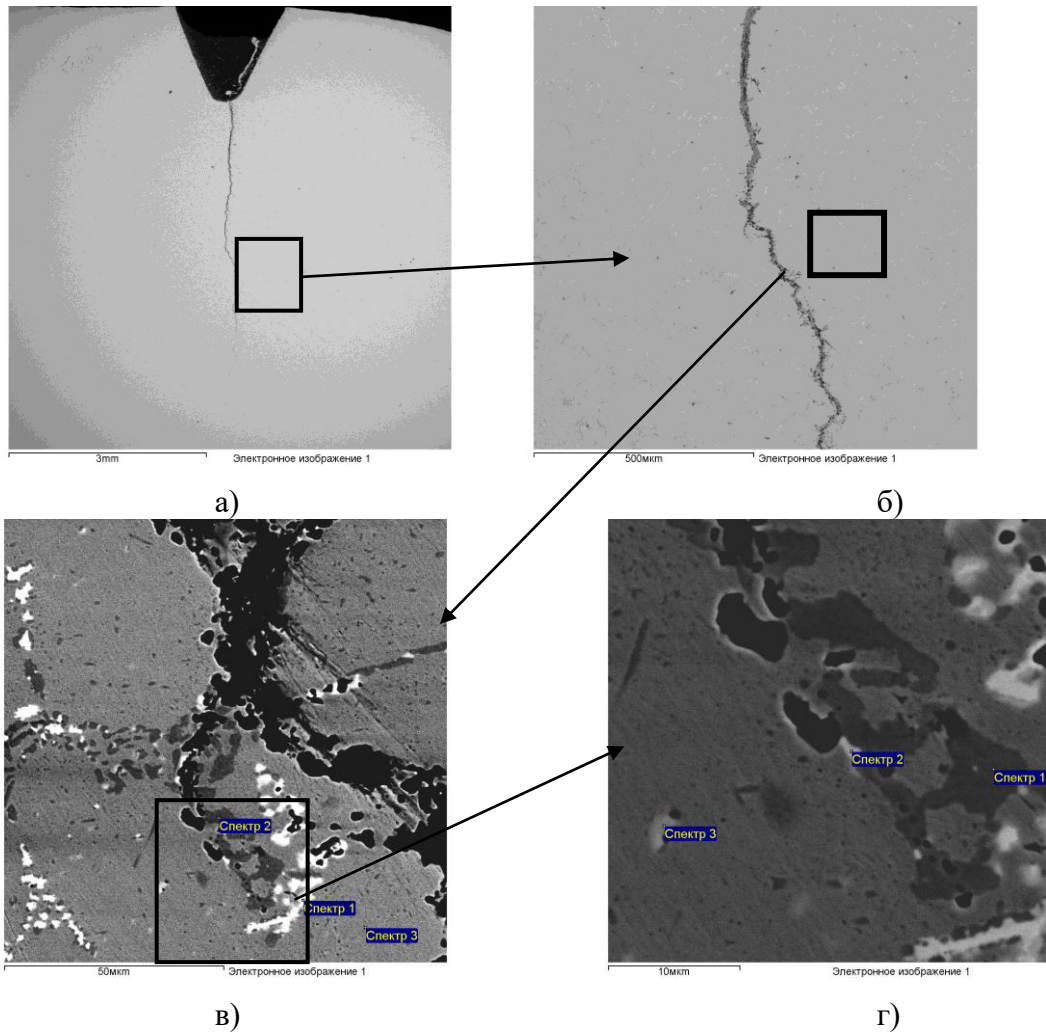


Рисунок 5.26 – Траектория развивающейся трещины в сплаве 45X26H33C2B2 при температуре 900 °С под нагрузкой 40 МПа.

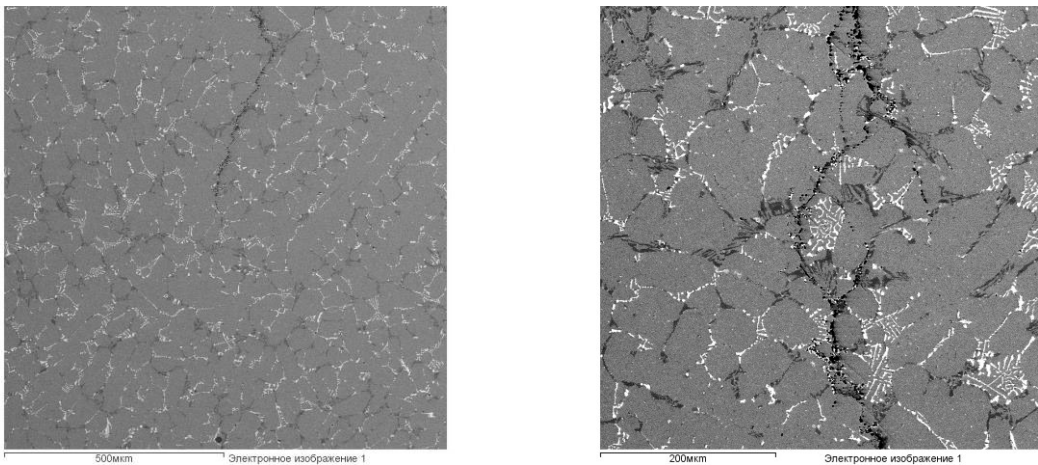


Рисунок 5.27 – Изменения траектории развивающейся микротрещины в сплаве 45X26H33C2B2 при температуре 900 °С под нагрузкой 40 МПа.

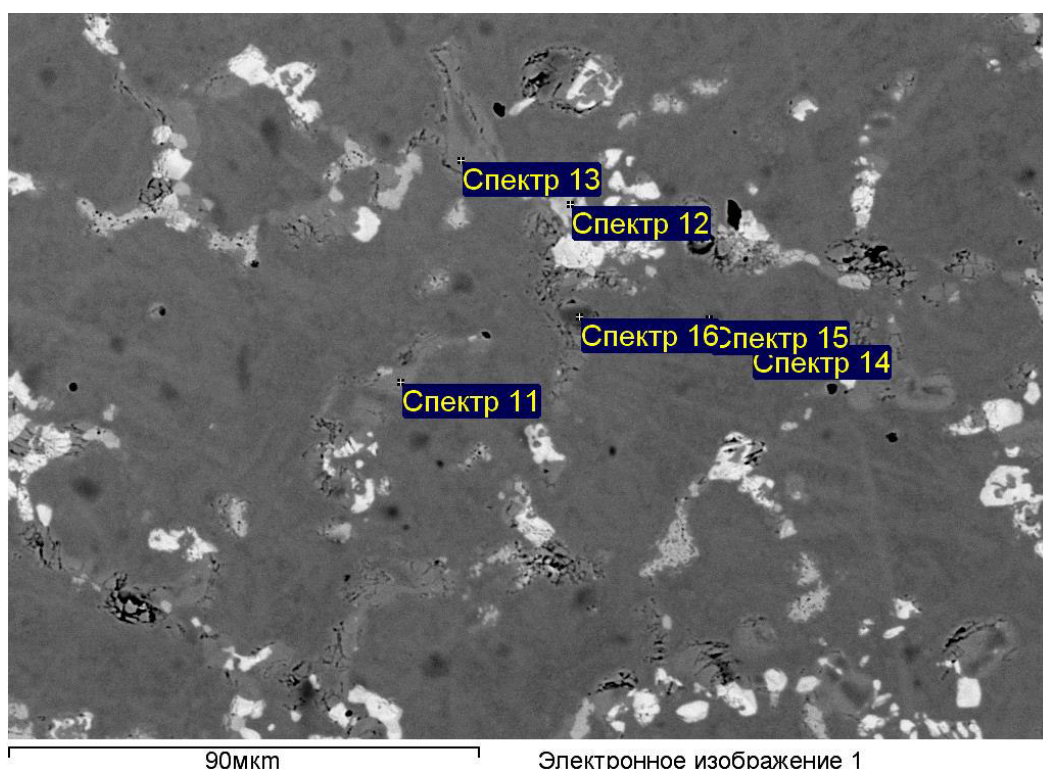


Рисунок 5.28 – Микроструктура образца после испытаний на длительную прочность при температуре 1000 °С при нагрузке 13 МПа.

Отмеченный в работе [184] отрицательный эффект, связанный с формированием «ожерелья» из карбидов хрома вокруг частиц G-фазы, и развитием трещин по хрупким частицам вторичного карбида хрома, в исследуемом сплаве нивелирован за счет блочной морфологии карбидов ниобия и их локализацией как по границам ячеек, так и в теле дендритов, отмеченной при исследовании исходного состояния сплава.

Таким образом, проведенный комплекс исследований позволяет подтвердить выдвинутый тезис о положительном влиянии трансформации карбида ниобия в интерметаллидную G-фазу на длительную прочность и, следовательно, на эксплуатационный ресурс сплава 45X26H33C2B2 при температурах не более 900 °С.

5.4 Исследования механизмов и кинетики образования G-фазы

Для исследования механизмов и кинетики образования G-фазы проведены исследования методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии с использованием универсального дифрактометра «Ultima IV». Нагрев образца осуществлялся в высокотемпературной рентгеновской камере до температуры 900 °С с последующей выдержкой в течение 10 часов. Рентгеновская съемка производилась в излучении $\text{CuK}\alpha_1$ с периодичностью 30 минут после достижения температуры 900 °С. Для

проведения исследований использован специально выплавленный модельный сплав типа 20X21H43C2B2. Соотношение углерода и ниобия в этом сплаве обеспечивает отсутствие в исходном литом состоянии этого сплава карбида хрома. Практически весь, имеющийся в составе сплава углерод связывается сильным карбидообразующим элементом – ниобием. В связи с этим в исходном состоянии присутствует максимальное количество карбида ниобия, а карбид хрома отсутствует, что обеспечивает максимальную интенсивность отражения рефлексов карбида ниобия, а после высокотемпературной выдержки максимальную интенсивность отражений G-фазы.

Микроструктура модельного сплава в исходном состоянии и после изотермической выдержки при температуре 900 °С в течение 129 часов представлена на рисунке 5.29. Фаза, имеющая наиболее светлый контраст, в исходном состоянии – карбид ниобия, а после изотермической выдержки – G-фаза. В исходном состоянии карбид хрома отсутствует, после изотермической выдержки с использованием РСМА обнаружено незначительное количество частиц карбида хрома, образующихся за счет высвобождения углерода в результате превращения карбида ниобия в G-фазу. Объёмные доли исследуемых фаз, определенные по доле занимаемой площади с использованием программы цифровой обработки изображений Clemex Vision PE, представлены в Таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Значения объёмных долей для дисперсных выделений модельного сплава в зависимости от времени изотермической выдержки

Время выдержки, ч	Карбид ниобия	Карбид хрома	G-фаза.
0	2.65%	0%	0%
129	0%	1.1%	5%

Полученные результаты подтверждаются рентгеновскими дифрактограммами в исходном состоянии и после изотермической выдержки, рисунок 5.30. В исходном состоянии присутствуют только линии аустенита и карбида ниобия, а после изотермической выдержки карбид ниобия не обнаружен, присутствуют отчетливые линии аустенита и G-фазы, также обнаружены следовые количества карбида хрома $Cr_{23}C_6$.

При исследованиях в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра последовательно сняты дифрактограммы в исходном состоянии при комнатной температуре, через 5 минут после достижения температуры 900 °С, затем съемка проводилась с интервалом 30 минут в течение 10 часов. Полученные фрагменты дифрактограмм для спектрального интервала, содержащего основные дифракционные

максимумы: $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ (422) - $39.23^\circ_{2\theta}$, (511) - $41.72^\circ_{2\theta}$ (ICDD (PDF2008) № 01-074-6575); NbC (200) - $40.54^\circ_{2\theta}$ (ICDD (PDF2008) № 03-065-8784), представлены на рисунке 5.30. Обработка дифрактограмм показала следующее. В течение 10-часовой выдержки при 900°C количество карбида ниобия монотонно уменьшается от 2.65 % об. в исходном состоянии до уровня ниже порога обнаружения, рисунок 5.31. Одновременно растет сигнал G-фазы, данный факт свидетельствует о трансформации частиц, за которым следует локальное обогащение матрицы атомами углерода и возможность его связывания хромом, содержащемся в значительном количестве в аустенитной матрице.

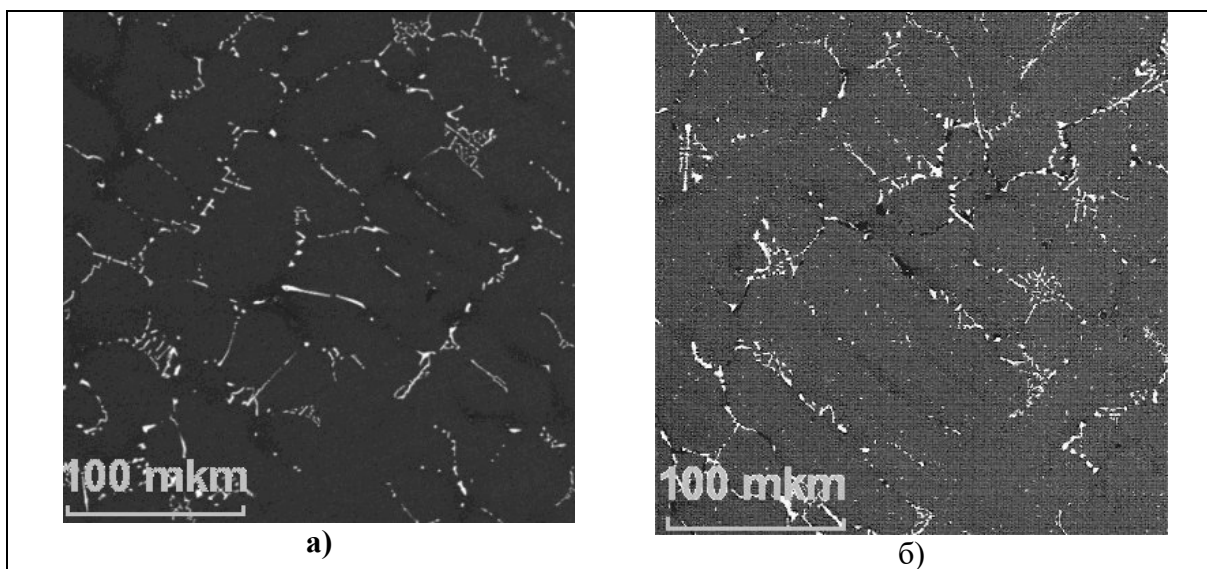
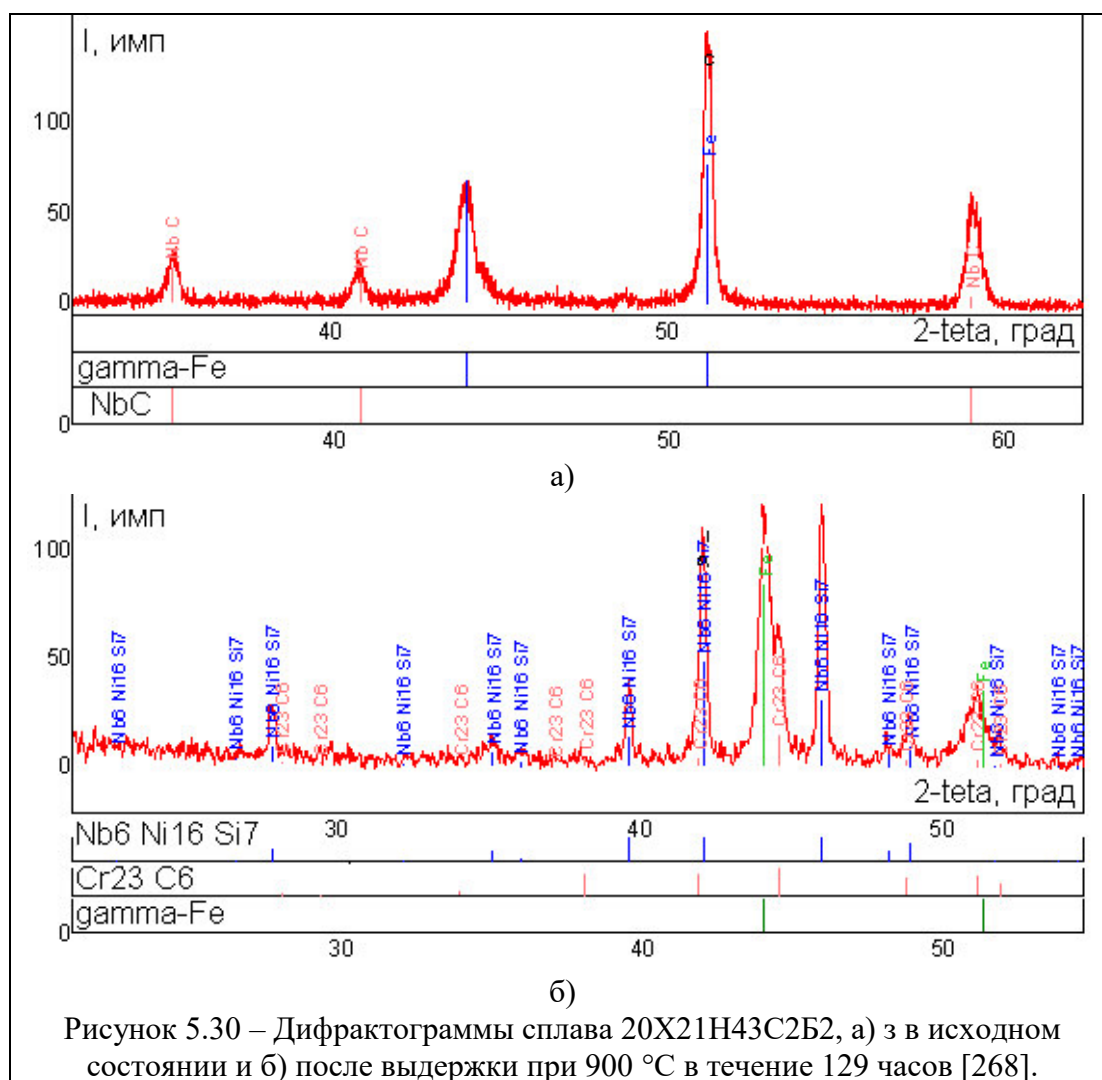


Рисунок 5.29 – Изображения структуры сплава 20X21H43C2B2 в режиме обратнорассеянных электронов в исходном состоянии – а) и после выдержки в течение 129 часов при температуре 900°C – б) [262].

Было установлено, что интегральная интенсивность I линии (511), интерметаллида $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ изменяется немонотонно. Так, в течение первых 200 минут зафиксирован рост интенсивности отражений G-фазы от 2 до 8.5 имп. Затем в промежутке между 200 и 450 минутами выдержки обнаружено снижение интенсивности отражений интерметаллида до 7.5 имп. Последующее увеличение продолжительности изотермического нагрева сопровождается интенсивным ростом объемной доли G-фазы, рисунок 5.32-а.

Обнаруженное изменение концентрации выделений типично для спинодального распада в металлической матрице с неоднородным распределением химических элементов. Накопление агрегатов $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ сопровождается ростом совершенства кристаллической структуры G-фазы, на что указывает снижение интегральной ширины дифракционной линии (511) в течение 10-часовой экспозиции при 900°C , рисунок 5.32-б.



Поскольку любое фазовое превращение сопровождается перестройкой кристаллической решетки и изменениями формы и размеров элементарных ячеек [269], представляется целесообразным рассмотреть основные параметры обнаруженных фаз, Таблица 5.6.

Таблица 5.6 – Параметры обнаруженных фаз [270]

Фаза	Тип решетки	Элементарная ячейка, Å	Тип связей
Матрица, γ -Fe (аустенит)	ГЦК	3.610	металлическая
Карбид NbC	ГЦК	4.447	Nb ⁵⁺ и C ⁴⁻ образуют 6 σ -связей в ковалентном кристалле
Интерметаллид Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇ (G-фаза)	ГЦК (D ₈₄)	11.24	Si ⁴⁺ ; Ni; Nb ⁵⁺ одновременно ковалентные и металлические связи
Карбид Cr ₂₃ C ₆	ГЦК (D ₈₄)	10.66	Cr ⁶⁺ и C ⁴⁻ , образуют ковалентные связи

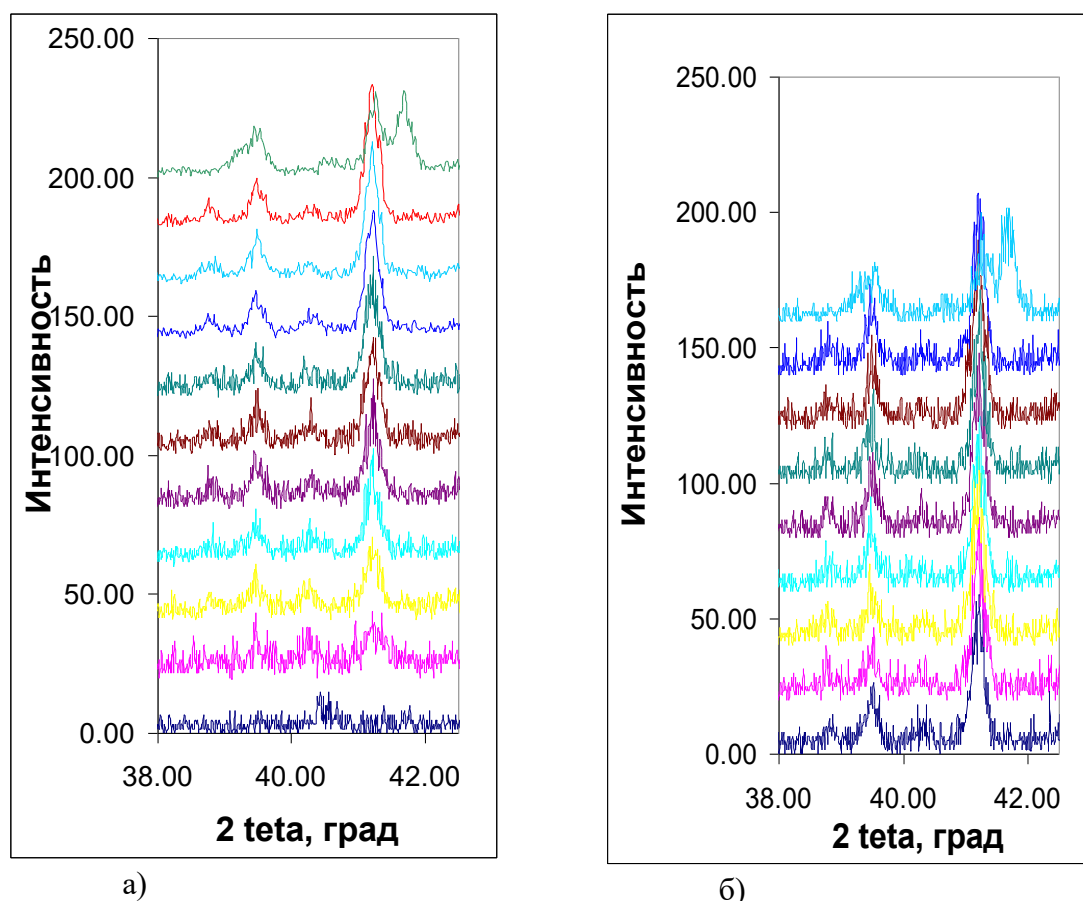


Рисунок 5.31 – Участки дифрактограмм образца сплава 20X21H43C2B2 при температуре 900°C в разных временных интервалах: а) – первый нагрев, нижний участок снят при комнатной температуре. Последующие спектры сняты с интервалом 30 минут после достижения температуры 900°C . б) – продолжение съемки с интервалом 30 минут, верхний спектр снят после охлаждения образца до комнатной температуры [268].

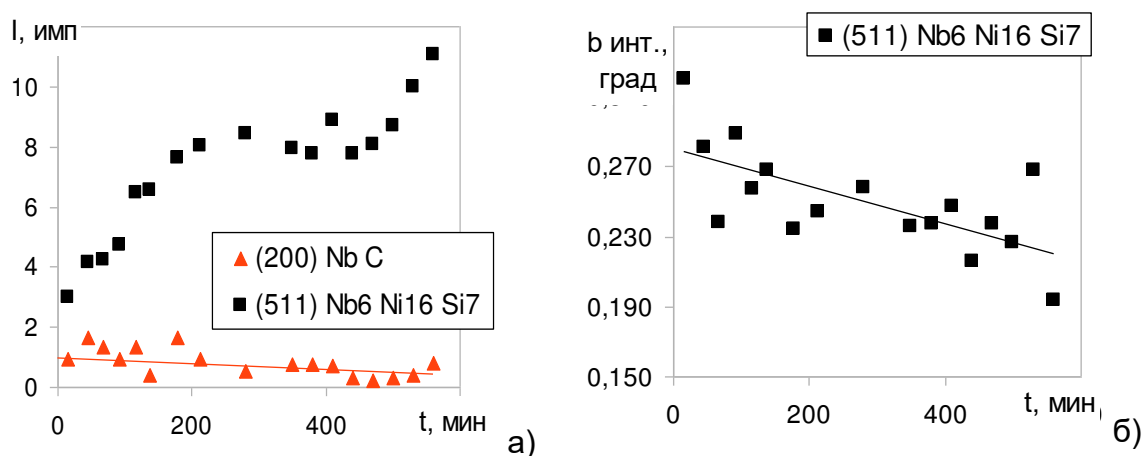


Рисунок 5.32 – Изменения интегральных интенсивностей (I) пиков (511) от частиц $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ и (200) от выделений NbC в течение 10 час. выдержки при 900°C - а), интегральная ширина дифракционной линии (511) от G-фазы $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ - б) [268].

Из данных Таблицы 5.6 следует, что в ходе структурных превращений тип кристаллической решетки сохраняется, но существенно меняется параметр кристаллической решетки. Упругопластическая аккомодация образующихся фаз

осуществляется за счет упругих смещений атомов из положений равновесия и разрывов сплошности в форме дефектов (дислокаций несоответствия и вакансий на границах раздела). Упругие смещения атомов являются источниками внутренних напряжений, которые непосредственно влияют на жаропрочные свойства сплава при высоких температурах. Сравнивая размеры кристаллических решеток фаз, можно заметить, что упругая аккомодация матрицы с карбидом ниобия осуществляется на границах элементарных ячеек с параметром несоответствия 0,81. В то же время для G-фазы ($\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$) и карбида хрома (Cr_{23}C_6) наиболее вероятна аккомодация в пределах трех элементарных ячеек, для которых размерное несоответствие определено в 0,96 и 1,0. Отсюда следует, что для интерметаллида и карбида хрома когерентное сопряжение фаз на границе окажется наиболее благоприятным, а сами границы сохранят достаточную прочность при высоких температурах.

На основании проведенных исследований можно утверждать, что трансформация карбида ниобия в интерметаллидную G-фазу происходит по механизму аналогичному механизму образования G-фазы под облучением, предложенному в [181]. При нагреве углерод, как быстро диффундирующий элемент, уходит из карбида ниобия, (при 900 °C коэффициент диффузии углерода примерно на 4 порядка больше коэффициента диффузии ниобия). Ниобий, как элемент медленно диффундирующий, не успевает за углеродом и остаётся на месте, находящиеся в окружающей аустенитной матрице Ni и Si занимают вакантные места в кристаллической решетке карбида ниобия, таким образом, из карбида ниобия образуется интерметаллидная G-фаза $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$, рисунок 5.33. Такой механизм объясняет и выделение вторичного карбида хрома по границам G-фазы. Углерод, быстро диффундируя из карбида ниобия, соединяясь с хромом, содержащимся в матрице в значительном количестве, образует карбид хрома на границе новообразованной интерметаллидной фазы.

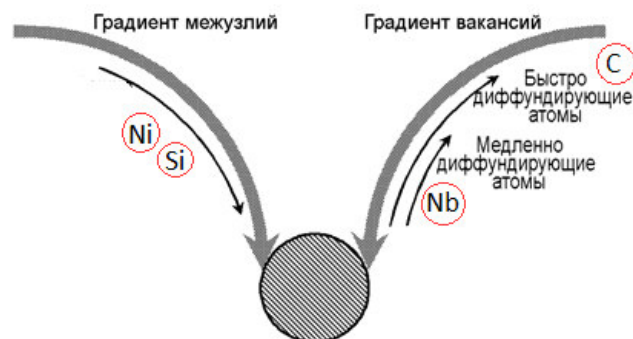


Рисунок 5.33 – Механизм преобразования карбида ниобия в интерметаллидную G-фазу [181].

Таким образом, трансформация карбида ниобия в G-фазу сопровождается релаксацией напряжений на межфазной границе, что должно сопровождаться повышением длительной прочности сплава за счет снижения вероятности зарождения микротрещин на межфазных границах. Предложенный механизм фазового превращения подтверждается результатами микроструктурных исследований развития микротрещин в жаропрочном сплаве при испытаниях на длительную прочность, раздел 5.3.1.

5.5 Исследования микроструктуры частиц дисперсных фаз жаропрочных сплавов

Успешная идентификация G-фазы, проведенная на тонком сечении частиц размером около 5 мкм, приготовленном с помощью прецизионной ионной резки с использованием ФИП, продемонстрировала применимость использованной методики не только для целей идентификации, но и для исследования внутреннего строения частиц дисперсной фазы жаропрочных сплавов, раздел 5.2.2.2. Как было отмечено выше, на полученном сечении частицы G-фазы, рисунок 5.11, отчетливо видно, что она состоит из большого количества фрагментов микронного и субмикронного размера. Наблюдаемые фрагменты достаточно сильно разориентированы друг относительно друга, о чем свидетельствуют значительные изменения контраста изображения фрагментов на полученном светопольном изображении частицы с использованием ПЭМ. По всей видимости, наблюдаемые разориентировки связаны не с деформационными процессами при испытаниях на длительную прочность, а с особенностями зарождения и роста кристаллитов G-фазы, а также отчасти унаследованы от «родительской» частицы карбида ниобия. Следует отметить, что наиболее крупные фрагменты расположены в периферийной области частицы, а более мелкие сосредоточены в центральной части. По-видимому, формирование частицы началось с периферийных участков, первые кристаллиты сформировались на границе субстрата, в роли которого выступила частица карбида ниобия. В связи с этим, периферийные кристаллиты имели достаточно много времени для роста и коагуляции. Затем, по мере продвижения фронта реакции от периферии к центру, вновь формирующиеся зародыши новой фазы находятся под «прессингом» (обусловленным различием соотношений объема и площади поверхности) более крупных соседей – уже сформировавшихся периферийных кристаллитов, вследствие чего значительно уступают им по размеру. Значительное разнообразие ориентировок кристаллитов G-фазы косвенным образом указывает на то, что субстрат, карбид ниобия, также состоял из ряда фрагментов различной ориентировки. В центре частицы G-фазы,

подобно виноградной косточке в изюминке, выявлена субмикронная частица оксида циркония, окруженная сферической частицей нитрида титана. Присутствие этих частиц позволяет предположить следующий механизм образования и эволюции исследуемой частицы. Частица оксида циркония представляет собой продукт раскисления, используемый при выплавке сплава, и образовалась в раскисляемом металле. Затем, вероятно, еще в двухфазной области она послужила подложкой для формирования нитрида титана в кристаллизующемся металле, который, в свою очередь, с понижением температуры выступил в роли подложки для кристаллизации карбида ниобия. В результате длительной изотермической выдержки (1000 часов) и последующих испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С в условиях эффективной диффузии элементов замещения аустенитного твердого раствора прошла реакция образования G-фазы из карбида ниобия. Присутствие нитрида титана в центре частицы G-фазы свидетельствует о ее происхождении из карбида ниобия, поскольку в исходном литом состоянии при исследовании шлифов отмечено присутствие нитрида титана в значительном количестве частиц карбида ниобия, рисунок 5.5, раздел 5.2.1.

Представляется целесообразным с помощью методики прецизионной резки ФИП получить информацию о внутреннем строении и других типичных представителей дисперсных фаз жаропрочных сплавов, в первую очередь, карбидов ниобия и хрома. В разделе 1.4 литературного обзора, а также в разделе 5.2 рассмотрены вопросы трансформации дисперсных фаз в процессе высокотемпературных изотермических выдержек и эксплуатации. Представляется необычным, что такое термодинамически устойчивое соединение как карбид ниобия трансформируется в интерметаллидную G-фазу в интервале температур от 800 °С до 1000 °С. Не исключено, что причина такой необычно легкой трансформации кроется во внутреннем строении частиц карбида ниобия.

5.5.1. Исследование микроструктуры частиц карбида ниобия в исходном литом состоянии жаропрочного сплава 45X26H33C2B2

Типичные микроструктуры сплава 45X26H33C2B2 в исходном литом состоянии представлены на рисунках 5.2, 5.3, 5.5. Как было отмечено ранее, частицы карбида ниобия имеют, в основном, блочную морфологию, в центре некоторых частиц карбида ниобия при исследовании в РЭМ обнаружены субмикронные частицы нитрида титана. Содержание карбида ниобия в исходной структуре литого сплава оценено примерно в

1.5÷2 % об., а размер частиц от нескольких десятых долей до нескольких микрон, причем доля мелких (<2 мкм) карбидов составляет ~30% в их общем количестве. При детализации изображения карбидов ниобия в РЭМ на большинстве частиц, особенно более крупных наблюдается ориентационный контраст, указывающий, что наблюдаемая частица представляет собой кластер, состоящий из нескольких кристаллитов неправильной формы, рисунок 5.34-а. Средний размер отдельных кристаллитов находится в пределах 0.3÷3 мкм (в зависимости от размера кластера). Также обнаружены частицы, как правило, более мелкие, на которых ориентационный контраст отсутствует, по-видимому, они состоят из одного кристаллита, рисунок 5.34-б. Темная точка в центре одной из частиц, представленных на рисунке 5.34-а, представляет собой нитрид титана.

Карта ориентировок, построенная с использованием ДОЭ на частице-кластере, дает прямые доказательства поликристаллического внутреннего строения наблюдаемой частицы, причем разориентировки на границах, входящих в ее состав кристаллитов, весьма высоки, рисунок 5.35. Морфология частицы позволяет предположить, что центральный кристаллит послужил подложкой, стабилизирующей формирование и дальнейший рост зародышей периферийных кристаллитов.

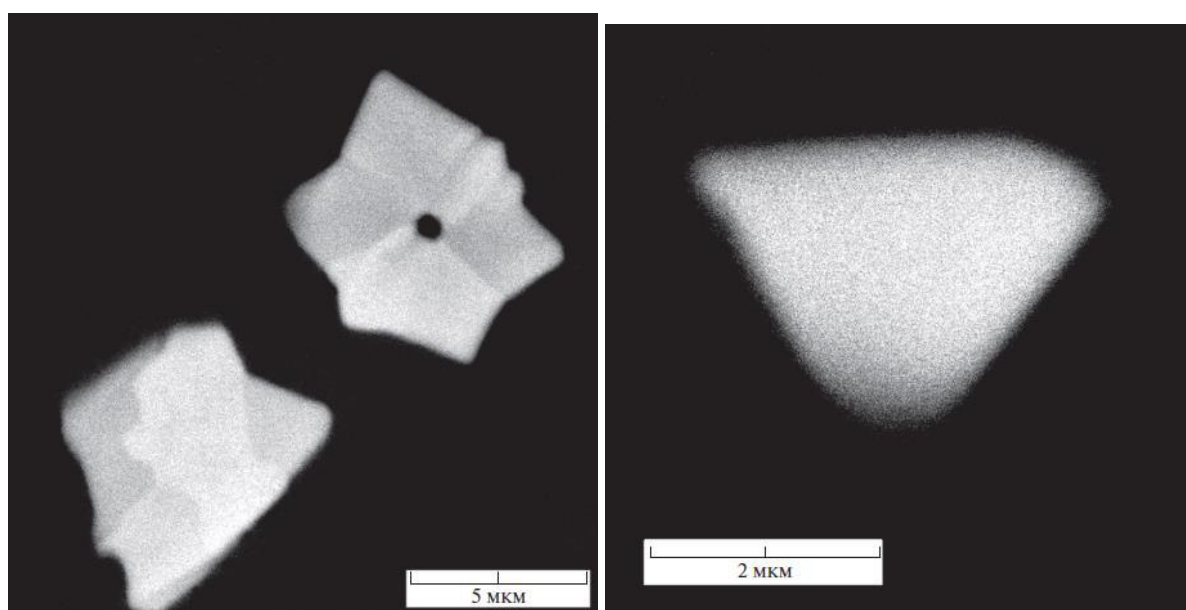


Рисунок 5.34 – Электронномикроскопические изображения частиц карбида ниобия, состоящих из нескольких кристаллитов – а), из одного кристаллита – б) [271].

В ряде других частиц карбида ниобия подложкой являлись частицы нитрида титана, образование которых предшествовало началу процесса формирования карбидов ниобия. На рисунке 5.36 представлена фазовая карта и карты распределения элементов в двух, близко расположенных частицах карбида ниобия. Присутствие азота,

зарегистрированное на карте распределения элементов на тех же участках сканированного поля, что и титан, не позволяет достоверно идентифицировать центральные частицы как нитриды титана из-за наложения характеристических рентгеновских линий $Ti L_{\alpha}$ и $N K_{\alpha}$ (энергии линий 395 эВ и 392 эВ, соответственно). Однако анализ рентгеновского спектра, накопленного в течение 50 с в центре более крупной частицы, и сравнение полученного спектра со спектром металлического титана позволяет сделать вывод о присутствии и титана, и азота, что позволяет идентифицировать частицу как нитрид титана.

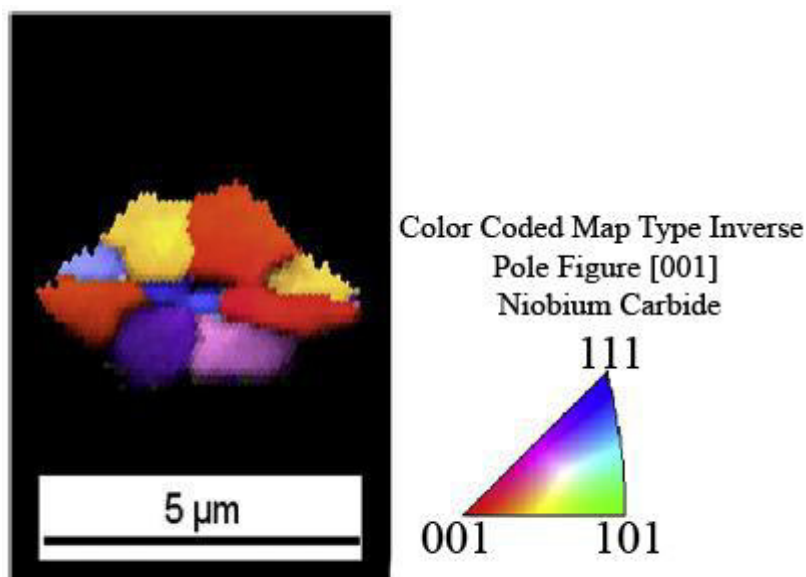


Рисунок 5.35 – Карта ориентировок кристаллитов в частице карбида ниобия [272].

Частицы $(NbTi)C$ подобной морфологии с «ядром» карбонитрида титана в центре обнаружены в литом жаропрочном никелевом сплаве IN718 [273]. Подобные сложные частицы карбидов типа MC с включениями оксидов внутри наблюдали также в жаропрочных железохромникелевых сплавах, модифицированных Nb–Ti–Zr и Nb–Ti–Y [274]. Следует отметить, что детальные исследования внутреннего строения частиц дисперсных фаз жаропрочных сплавов представлены в литературе лишь эпизодически. Наиболее подробная работа опубликована Бухананом [175]. В ней с использованием высокоразрешающей РЭМ исследованы сечения частиц карбида ниобия в исходном литом состоянии сплава, а также морфология частиц на поверхности шлифа после глубокого травления аустенитной матрицы раствором соляной и азотной кислоты в глицерине. Авторам удалось показать поликристаллическое строение частиц карбида ниобия, растущих на нитриде титана, а также выявить в центре нитрида титана присутствие оксидов алюминия. Также проведены исследования границы между частицей карбида

ниобия и аустенитной матрицей с использованием ПЭМ. Авторам удалось приготовить тонкий объект с использованием электролитического травления и последующего утонения ионами аргона в установке Gatan PIPS. На тонкой фольге, а также на изображениях сечений частиц блочных карбидов ниобия на шлифах авторами обнаружено присутствие карбидов хрома Cr_7C_3 на границе раздела карбида ниобия и аустенитной матрицы.

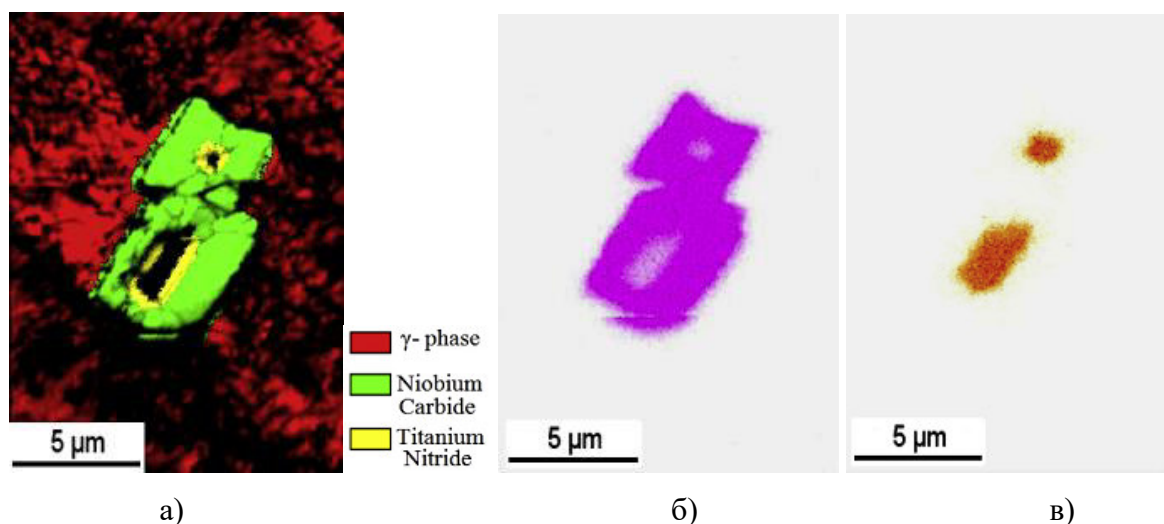


Рисунок 5.36 – Фазовая карта – а), карты распределения ниобия – б), титана – в) в двух, близко расположенных частицах карбида ниобия [272].

В связи с изложенным, исследование внутренней структуры крупных поликристаллических частиц карбида ниобия на приготовленных с помощью прецизионной ионной резки ФИП сечениях по методике, изложенной в разделе 5.2.2.2, представляет несомненный интерес. На рисунке 5.37 представлено ПЭМ-изображение приготовленного сечения частицы карбида ниобия, состоящей из 11 кристаллитов. Проведена идентификация типа кристаллической решетки с использованием метода одиночных рефлексов [206], результаты идентификации каждого кристаллита представлены на рисунке 5.37-б (идентификация каждого кристаллита проведена не менее, чем по 5 рефлексам). Кроме того, проведен контроль элементного состава с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра, подтвердивший, что основным элементом всех кристаллитов является ниобий.

В результате проведенной идентификации выявлено три типа карбидов, входящих в состав одной частицы карбида ниобия: NbC , Nb_2C , Nb_6C_5 , имеющих, согласно картотеке JCPDS-ASTM, соответственно кубическую, орторомбическую и моноклинную кристаллические решетки. Изменения контраста, наблюдаемые в пределах большинства кристаллитов, обусловлены изгибными контурами, свидетельствующими о том, что

кристаллиты деформированы в поле действующих сжимающих напряжений, возникающих за счет значительного различия температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) аустенитной матрицы и карбида ниобия при остывании расплава. Расчеты показывают, что при охлаждении от температуры солидуса до 20 °С уменьшение размеров аустенитной матрицы более чем в 2 раза больше соответствующего уменьшения размеров частицы карбида ниобия (ТКЛР – $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно). Наиболее вероятной причиной полиморфизма карбида ниобия является высокая скорость роста кристаллитов, приводящая к образованию неравновесных карбидов ниобия.

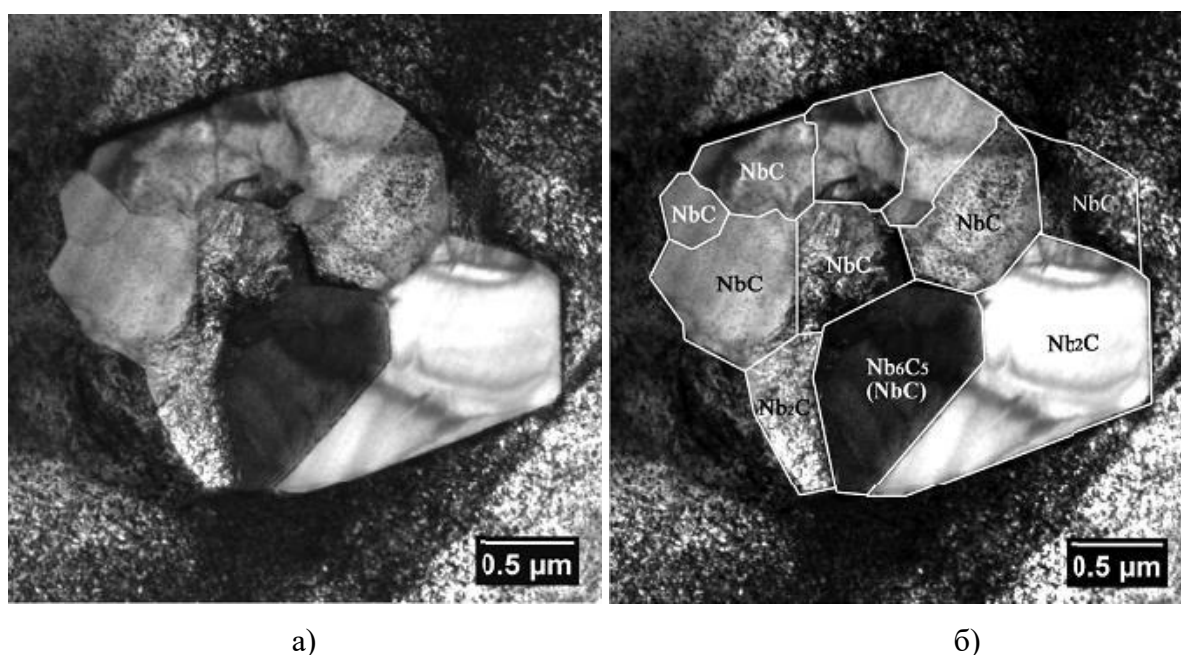


Рисунок 5.37 – Изображение подготовленного сечения частицы карбида ниобия, состоящей из 11 кристаллитов – а), результаты идентификации типа кристаллической решетки каждого кристаллита – б) [272].

При более детальном исследовании границы карбида ниобия с аустенитной матрицей на межфазной границе была обнаружена прослойка карбида хрома Cr_{23}C_6 толщиной около 30 нм, рисунок 5.38.

Идентификация карбида хрома проведена по типу кристаллической решетки, а также по наличию отчетливого пика хрома на элементном профиле, пересекающем на границу раздела фаз. Подобные прослойки наблюдались Бухананом с соавторами [175] в исходном литом состоянии, но были идентифицированы как карбид хрома Cr_7C_3 . Выявленное формирование карбида хрома Cr_{23}C_6 позволяет предположить, что он образовался в результате уменьшения растворимости углерода в аустенитной матрице при охлаждении литой заготовки, а межфазная граница способствовала стабилизации зародыша кристаллита Cr_{23}C_6 [275].

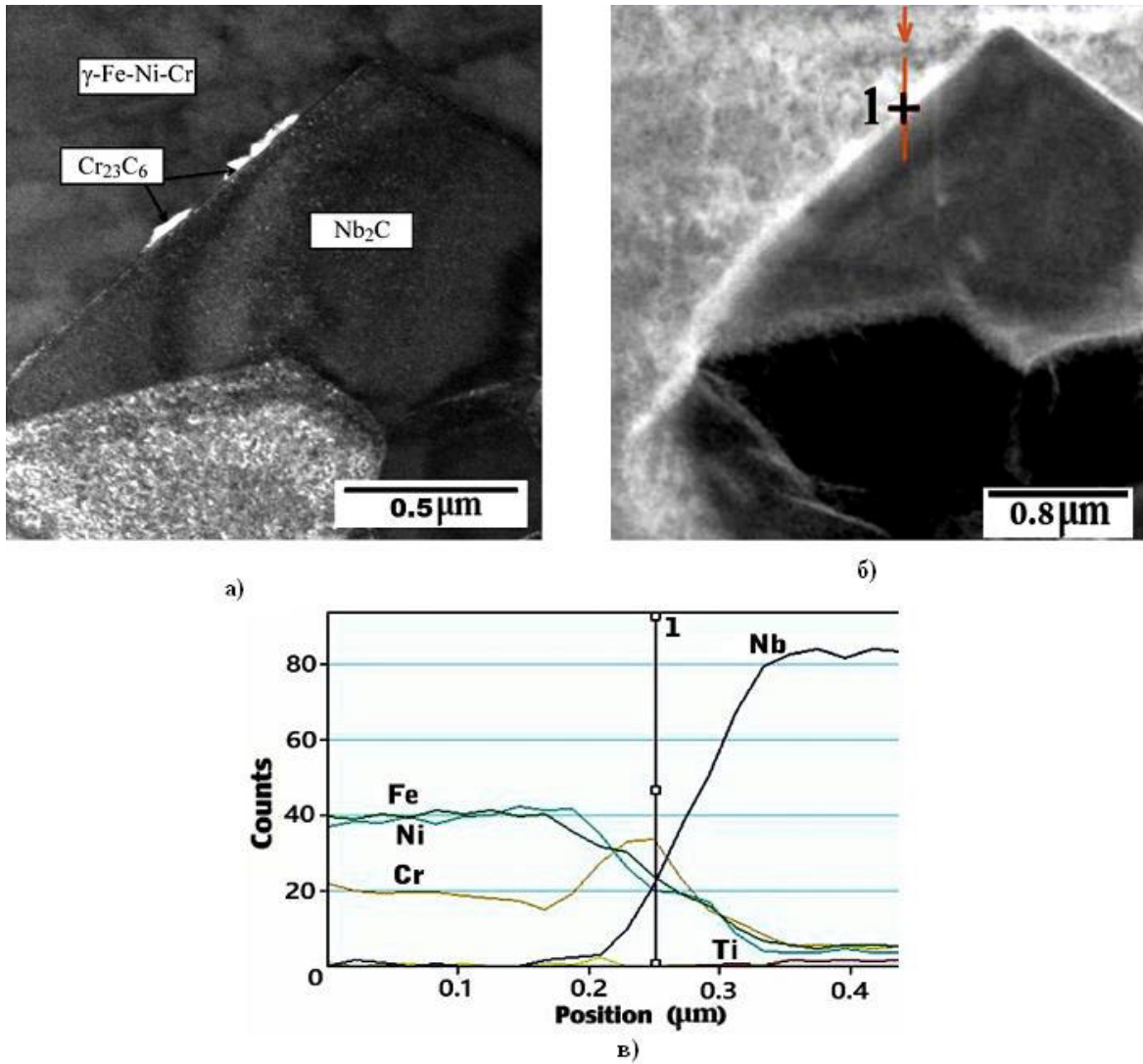


Рисунок 5.38 – Прослойка карбида хрома на межфазной границе карбид ниобия – аустенитная матрица. Темнопольное изображение в рефлексе Cr₂₃C₆ – а), участок построения элементного профиля – б), профиль распределения элементов на межфазной границе – в) [272].

Таким образом, на основании проведенного исследования сечения крупной частицы карбида ниобия, полученного при прецизионной ионной резке ФИП, можно заключить, что частицы карбида ниобия в структуре литого жаропрочного сплава 45X26N33C2B2 преимущественно являются многофазными поликристаллическими кластерами, неоднородными по химическому составу и кристаллическому строению. В центре кластера может находиться нитрид титана TiN, вокруг которого располагаются кристаллиты карбида ниобия. Эти кристаллиты имеют различные модификации кристаллической решетки. Выявленная микроструктура частицы, состоящей из нескольких кристаллитов, свидетельствует о значительных термических напряжениях, возникающих на межфазных границах при первичном охлаждении слитка. При

охлаждении карбиды ниобия испытывают значительные напряжения сжатия, поскольку ТКЛР аустенитной матрицы более чем в 2 раза больше по сравнению с карбидом ниобия.

5.5.2 Исследование микроструктуры частиц карбида хрома жаропрочного сплава 45X26H33C2B2 в исходном литом состоянии и после изотермической выдержки при температуре 1150 °С

Не менее важную роль в обеспечении жаропрочности играют и другие фазы дисперсной системы, в частности, карбиды хрома. В связи с этим внутреннее строение крупных частиц карбида хрома представляет также значительный интерес. Карбиды хрома в жаропрочных железохромникелевых сплавах, образуются, как правило, при кристаллизации расплава в результате значительного обогащения ликвата углеродом и хромом. В связи с этим они располагаются преимущественно в междендритных пространствах и имеют характерную эвтектическую морфологию в исходном литом состоянии сплава. Характерные микроструктуры исходного литого состояния представлены в разделе 5.2.1. За счет значительного обогащения междендритных пространств углеродом и хромом в литом состоянии формируются карбиды хрома стехиометрического состава Cr_7C_3 , а не более термодинамически устойчивые $Cr_{23}C_6$ [276]. При последующем термическом воздействии происходит трансформация карбида хрома Cr_7C_3 в более стабильную форму $Cr_{23}C_6$, раздел 5.2.2.3.

По методике, представленной в разделе 5.2.2.2, приготовлено сечение эвтектического карбида хрома в исходном литом состоянии сплава с помощью прецизионной ионной резки ФИП. На рисунке 5.39 представлено изображение заготовки для утонения, содержащей сечение карбида хрома. После проведения утонения в прозрачной для электронов области обнаружено несколько частиц карбидов хрома. Идентификация этих частиц по методу одиночных рефлексов [206] показала, что все они имеют гексагональную решетку Cr_7C_3 с параметрами $a=1.398$ нм, $c=0.4506$ нм. На рисунках 5.40 и 5.41 представлены ПЭМ-изображения полученных сечений частиц карбидов хрома.

Различие контраста темнопольных изображений в пределах одной частицы свидетельствует о различной ориентировке составляющих ее кристаллитов и, следовательно, о ее поликристаллическом строении. Причем частица, даже имеющая в

сечении вид практически правильного шестигранника, состоит из нескольких кристаллитов, рисунок 5.41-а.

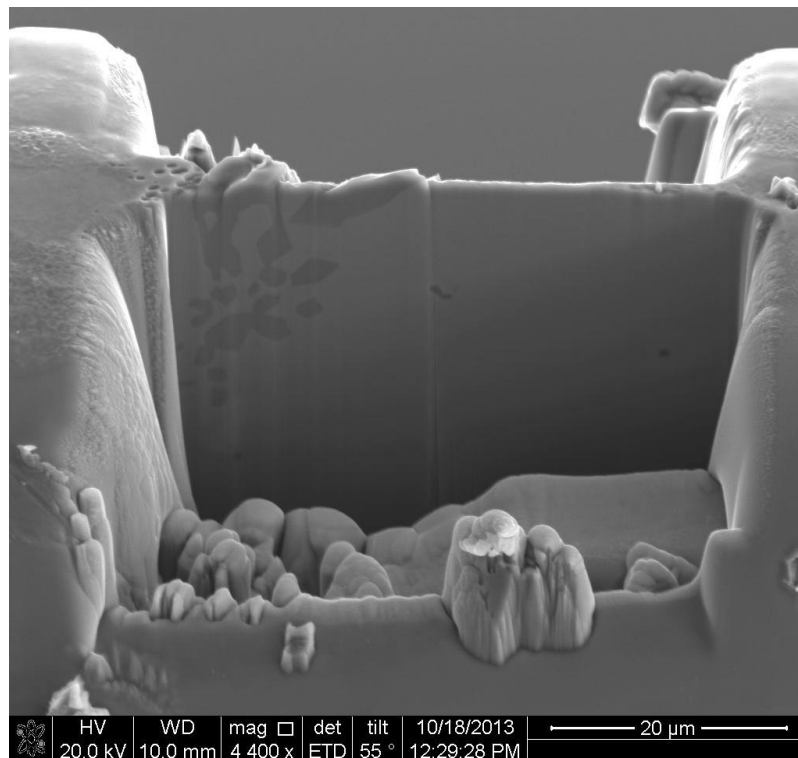


Рисунок 5.39 – Заготовка для утонения, содержащая сечение эвтектического карбида хрома.

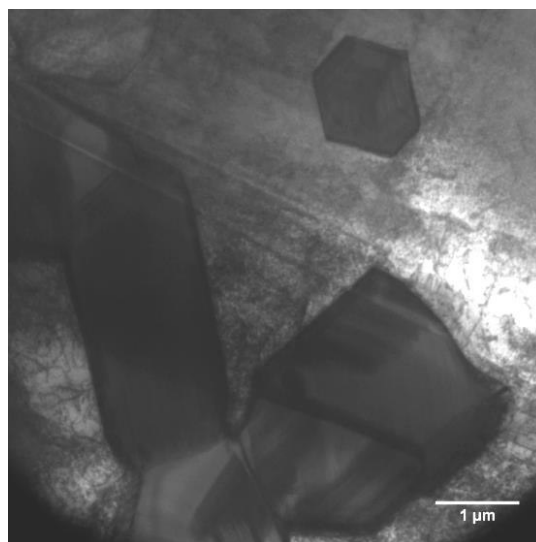


Рисунок 5.40 – Электронномикроскопическое изображений сечений карбидов хрома.

После изотермической выдержки при температуре 1150 °С размеры первичных частиц карбида хрома несколько увеличиваются, одновременно появляется большое

количество мелких частиц вторичного карбида хрома. На рисунке 5.42 представлено изображение сечения частицы крупного карбида хрома после изотермической выдержки при температуре 1150 °С.

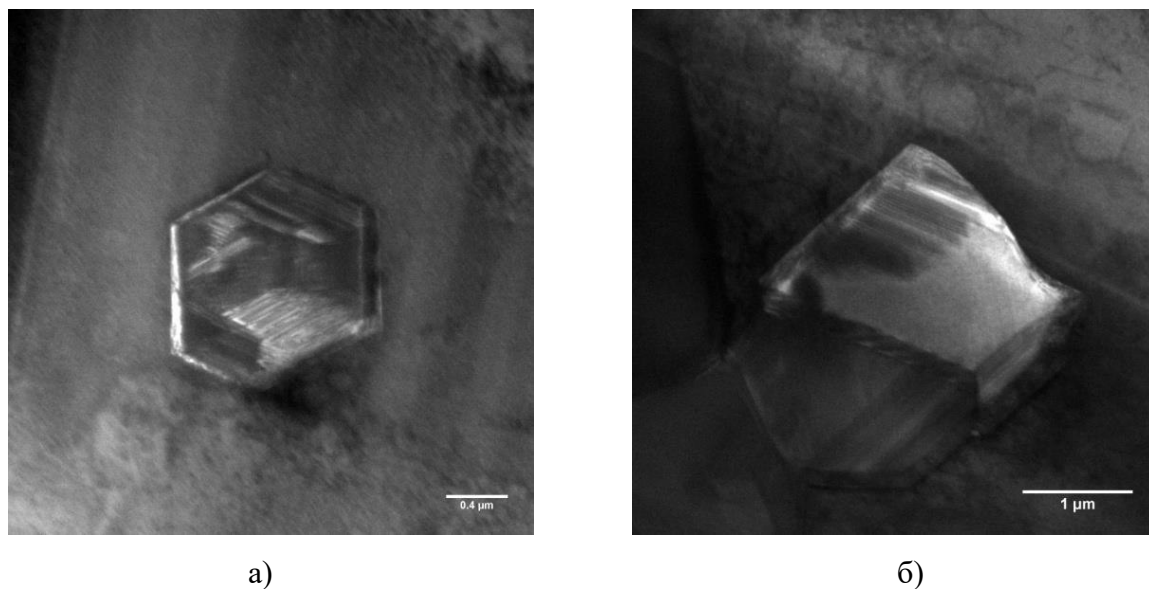


Рисунок 5.41 – Укрупненные темнопольные изображения сечений карбидов хрома в рефлексе решетки Cr_7C_3 а) и б).

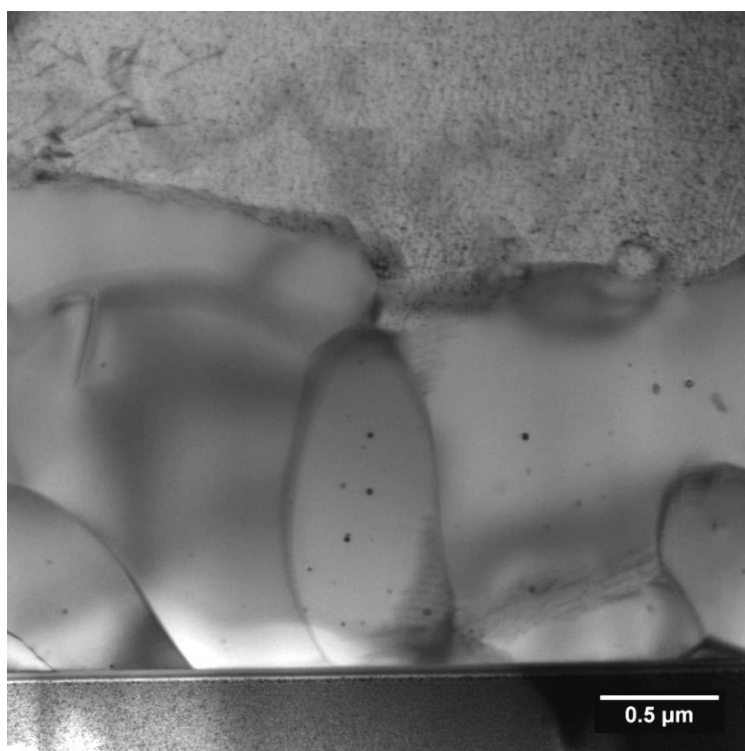


Рисунок 5.42 – Светлопольное ПЭМ-изображение сечения крупного карбида хрома после изотермической выдержки при температуре 1150 °С.

Частица карбида хрома так же, как и в исходном литом состоянии, состоит из нескольких кристаллитов, рисунок 5.42. В отличие от исходного состояния кристаллиты имеют округлую форму, практически отсутствуют прямолинейные границы и острые углы. Полученные электронограммы позволяют идентифицировать кристаллическую решетку всех кристаллитов как гранецентрированную кубическую с параметром 1.064 нм, характерную для карбида хрома Cr_{23}C_6 . Как на светлопольном, так и на темнопольном изображении, рисунок 5.43 внутри кристаллита Cr_{23}C_6 отчетливо видны инородные частицы округлой формы нанометрового диапазона размеров.

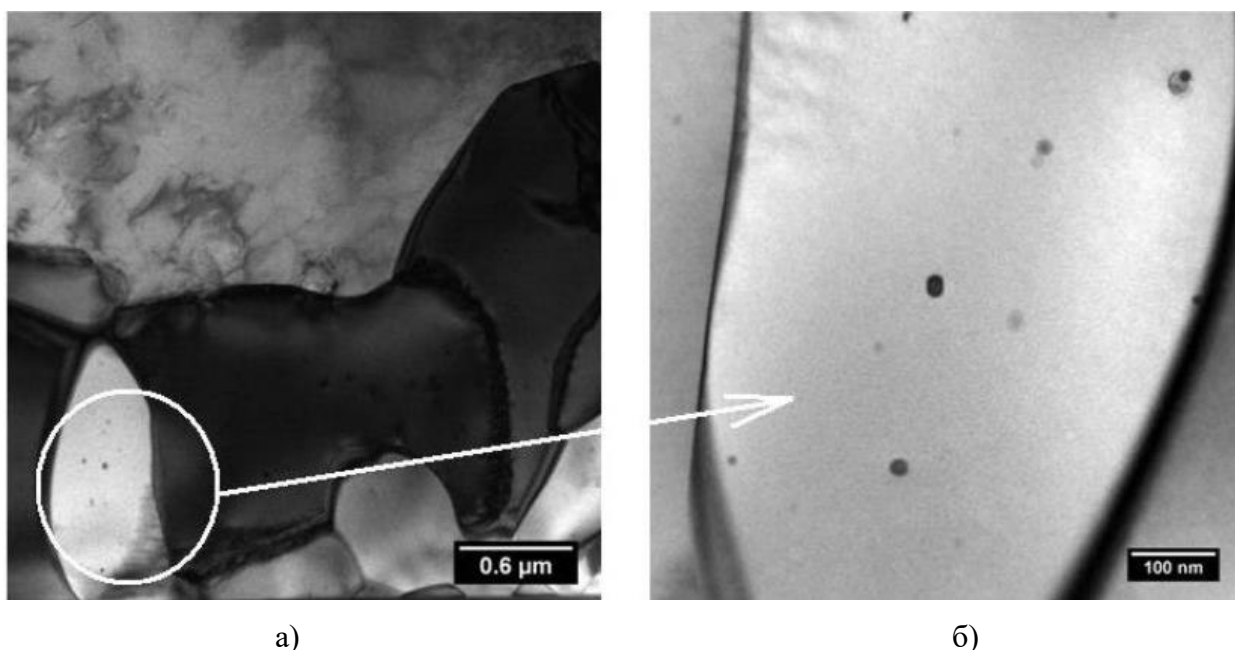


Рисунок 5.43 – Дисперсные частицы карбида ниобия внутри кристаллита карбида хрома Cr_{23}C_6 после изотермической выдержки при температуре 1150 °С. а) – темнопольное изображение в рефлексе Cr_{23}C_6 , б) – укрупненное светлопольное изображение [277].

Идентификация нанометровых дисперсных включений внутри кристаллита Cr_{23}C_6 , проведенная по 4 рефлексам, позволила определить тип кристаллической решетки частиц, соответствующий Nb_2C . Повышенное содержание ниобия выявлено при определении элементного состава в пределах частицы. В области карбида хрома, не содержащей включений, сигнал ниобия отсутствует, что подтверждает результаты идентификации, проведенной по типу и параметрам кристаллической решетки. По-видимому, в результате изотермической выдержки атомы ниобия, содержащиеся в карбиде хрома в позициях изоморфного замещения, образовали отдельную фазу. Перестройка решетки карбида хрома, а также высвобождение углерода при трансформации $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, по-видимому, способствовали образованию дисперсных частиц карбида ниобия в кристаллитах карбида хрома.

Таким образом, исследование сечений крупных частиц карбида хрома, приготовленных с помощью прецизионной ионной резки ФИП позволило установить поликристаллическую природу частиц карбида хрома как в исходном литом состоянии, так и после изотермической выдержки. Подтверждена трансформация $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ в результате изотермической выдержки. Обнаружены частицы карбида ниобия Nb_2C нанометрового диапазона размеров, образующиеся внутри кристаллитов Cr_{23}C_6 после изотермической выдержки при температуре 1150 °С.

На примере крупных частиц дисперсных фаз жаропрочных сплавов показана эффективность использования методики приготовления сечений с помощью прецизионной резки ФИП для исследования внутреннего строения дисперсных частиц и процессов, происходящих в них при высокотемпературном воздействии. Впервые показано наличие полиморфизма карбидов ниобия в исходном литом состоянии, а также образование частиц карбида ниобия нанометрового диапазона размеров внутри кристаллитов карбида хрома в результате изотермической выдержки при температуре 1150 °С.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Количественный фазовый анализ жаропрочных железохромникелевых сплавов по разработанной методике с использованием ДОЭ в исходном литом состоянии, после предварительной изотермической выдержки, а также после испытаний на длительную прочность позволил установить корреляцию между изменениями значений длительной прочности в результате предварительной изотермической выдержки и содержанием интерметаллидной G-фазы. Максимум длительной прочности при температуре 900 °С соответствует максимальному содержанию G-фазы перед началом испытаний. О положительном влиянии G-фазы на жаропрочность указывают также исследования траекторий микротрещин, формирующихся при испытаниях на длительную прочность.

2. По результатам фазового анализа с использованием ДОЭ определены объемные доли дисперсных фаз после различных режимов предварительной изотермической выдержки и испытаний на длительную прочность. Установлен температурный интервал существования G-фазы в сплаве 45X26H33C2B2 – 800 ÷ 1000 °С. Возможность проведения анализа фазового состава методом ДОЭ была обеспечена за счет идентификации G-фазы на подготовленном тонком сечении частицы по типу и параметру

кристаллической решетки, а также по локальному элементному составу, полученным с использованием ПЭМ.

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

4. Приготовление тонкого сечения частицы микронного диапазона размеров позволило не только установить фазовый и элементный состав частицы G-фазы, но и исследовать ее внутреннюю структуру, несущую информацию о ее генезисе. Было установлено, что при кристаллизации расплава на частице оксида циркония, продукта раскисления, сформировалась частица нитрида титана сферической формы, на поверхности которой при снижении температуры расплава образовался карбид ниобия. В результате предварительной изотермической выдержки и последующих испытаний на длительную прочность карбид ниобия трансформировался в интерметаллидную G-фазу. Установлено, что частица G-фазы представляет собой агломерат кристаллитов субмикронного размера.

5. Разработанная методика утонения участка полудиска толщиной около 0.2 мм и диаметром 3 мм, соответствующего диаметру держателя образцов ПЭМ, позволяет получить прозрачное для электронов сечение всей частицы микронного диапазона размеров и обеспечивает проведение исследований внутренней структуры частиц с использованием ПЭМ. По этой методике проведены исследования частиц карбида ниобия и карбида хрома. В результате этих исследований подтверждено поликристаллическое строение карбидных частиц, установлен полиморфизм карбида ниобия в исходном литом состоянии, а также формирование на его поверхности тонких прослоек карбида хрома стехиометрического состава Cr_{23}C_6 , нехарактерного для исходного состояния. Подтверждена трансформация в результате изотермической выдержки карбида хрома Cr_7C_3 , формирующегося после кристаллизации, в карбид хрома Cr_{23}C_6 , сопровождающаяся снижением межфазных напряжений. 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.

6. Проведенные исследования показали эффективность использования методики приготовления тонких, прозрачных для электронов сечений с помощью прецизионной ионной резки ФИП для исследования внутреннего строения дисперсных частиц и процессов, происходящих в них при высокотемпературном воздействии.

ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ДИСПЕРСНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ В ЖАРОПРОЧНЫХ ЖАРОСТОЙКИХ ЖЕЛЕЗОХРОМНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ И АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА ДЛИТЕЛЬНУЮ ПРОЧНОСТЬ И В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В СОСТАВЕ УСТАНОВОК НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

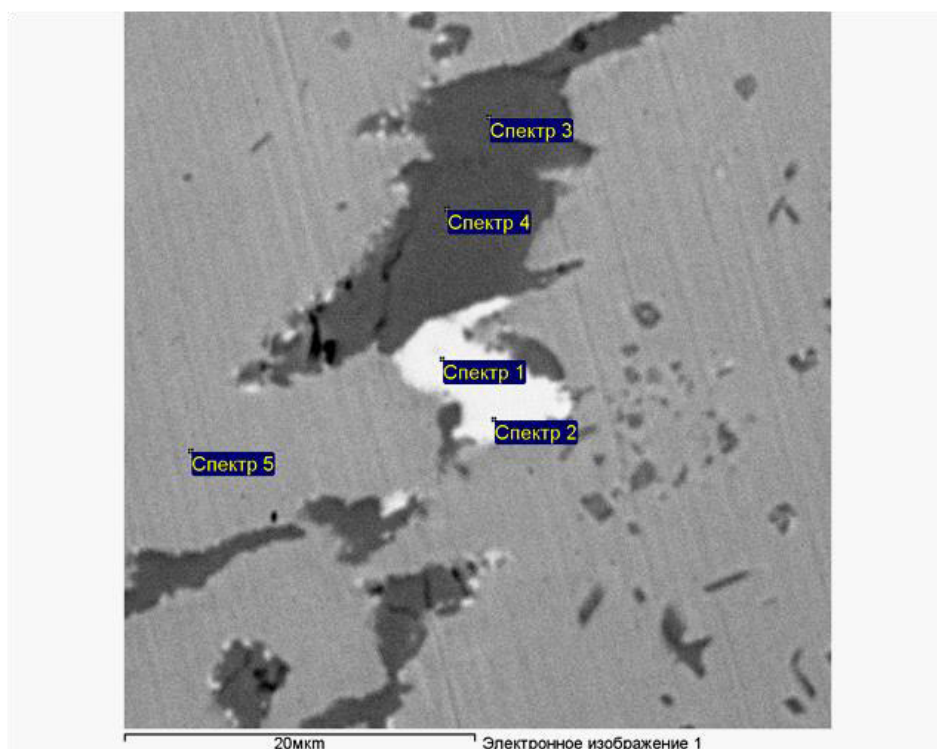
Использованная в предыдущих исследованиях МВИ «Методика измерения объемной доли дисперсных выделений в жаропрочных сталях и сплавах методами растровой электронной микроскопии» [200] непосредственно и достоверно определяет количественный фазовый состав жаропрочных сплавов, однако требует значительного рабочего ресурса электронномикроскопического оборудования, так как построенные с ее помощью фазовые карты состоят из огромного количества точек определения типа и ориентировки кристаллитов. Для получения достоверного результата необходимо просканировать представительный участок шлифа исследуемого образца, на котором флуктуации микроструктуры статистически нивелированы. Для обеспечения представительности участок должен содержать не менее $10 \div 15$ ячеек литой микроструктуры при характерном размере ячейки до 100 мкм. При этом увеличение шага сканирования свыше 0.2 мкм будет приводить к снижению точности определения площади, занимаемой дисперсными частицами, поскольку они имеют размеры в микронном и субмикронном диапазоне размеров и развитую поверхность. Это приводит к необходимости длительного накопления карт, значительных затрат аппаратного времени, что увеличивает вероятность сбоев в процессе накопления информации.

В связи с выявленными недостатками, для обеспечения исследований структурно-фазовых изменений при испытаниях жаропрочных сплавов на длительную прочность и в процессе их длительной эксплуатации в составе установок нефтехимического синтеза был предложен другой метод, обеспечивающий более оперативное получение информации о количественном фазовом составе.

6.1 Разработка метода количественного фазового анализа дисперсных выделений в жаропрочных жаростойких железохромникелевых сплавах

Для количественных оценок объемной доли дисперсных фаз разработана методика, основанная на совместном использовании методов количественной РЭМ и РСМА. На первом этапе исследования по результатам локального элементного анализа

идентифицируются типы соединений, присутствующие в виде дисперсных фаз. На рисунке 6.1 в качестве примера такой идентификации представлено электронномикроскопическое изображение участка образца модельного сплава базовой композиции 50X32N43, содержащего 0.65 % масс. ниобия, после изотермического отжига при температуре 1000 °С в течение 100 ч, полученное в режиме обратноотраженных электронов, и элементный состав частиц дисперсной фазы, для которых проведена идентификация состава. В этом образце идентифицированы 2 типа частиц дисперсной фазы – карбиды хрома (более темные по сравнению с аустенитной матрицей) и G-фаза стехиометрического состава $Nb_6Ni_{16}Si_7$ (значительно светлее аустенитной матрицы).



Спектр	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	
	Массовая доля, %						
Спектр 1	11.02	3.19	0.22	1.89	51.12	32.55	G-фаза
Спектр 2	9.54	17.16	0.38	2.62	45.74	24.55	G-фаза
Спектр 3	0.10	90.51	0.83	5.02	3.21	0.34	Карбид хрома
Спектр 4	0.08	90.65	0.91	5.08	3.07	0.21	Карбид хрома
Спектр 5	2.35	26.02	1.33	19.42	50.89	0.00	Матрица

Рисунок 6.1 – Участок поверхности шлифа образца модельного сплава базовой композиции 50X32N43 после изотермической выдержки при температуре 1000 °С в течение 100 ч. Изображение получено в обратнорассеянных электронах в режиме контраста атомного номера [278].

На следующем этапе проводится оптимизация уровней яркости изображения частиц в режиме обратнорассеянных электронов. Цель оптимизации – добиться

максимального усиления сигнала в диапазоне контраста разделяемых частиц. Поскольку интенсивность сигнала определяется значением среднего атомного номера облучаемого участка (контраст атомного номера), участки поверхности, мало отличающиеся друг от друга по своему элементному составу, будут иметь близкие значения интенсивности сигнала, а участки различного состава будут иметь значимо различающиеся значения яркости изображения. Это дает возможность провести количественные определения доли площади, занимаемой частицами того или иного типа путем подсчета количества пикселей в заданном диапазоне контраста видеосигнала.

Для проведения количественной обработки получаемых изображений необходимо полутоновое изображение участка поверхности (подобное представленному на рисунке 6.1) трансформировать в 2-х, 3-х или 4-х тоновое изображение, в зависимости от количества типов обнаруженных частиц. Для этого на распределении интенсивности сигнала обратноотраженных электронов дискриминируется соответствующее количество пороговых значений интенсивности сигнала, после чего участки изображения, имеющие интенсивность сигнала в пределах заданных пороговых значений выделяются каким-либо цветом.

Пример преобразования полутонового изображения в 3-х тоновое представлен на рисунке 6.2. В образце модельного сплава базовой композиции 50X32H43 с содержанием ниобия 0.89 % масс. после изотермической выдержки при температуре 1000 °С в течение 100 ч обнаружены частицы карбида хрома (более темные по сравнению с аустенитной матрицей) и G-фазы (более светлые по сравнению с аустенитной матрицей). На распределении интенсивности 8-битного видеосигнала в пределах зафиксированного кадра, представленного на рисунке 6.2-б, наблюдается отчетливый пик, соответствующий интенсивности аустенитной матрицы, занимающей значительную долю площади наблюдаемого поля, слева и справа от него присутствуют менее выраженные пики, соответствующие карбиду хрома (слева) и G-фазе (справа). Установленные значения порогов сигнала для карбида хрома (от 0 до 114 бит) и для G-фазы (от 178 до 256 бит) позволяют трансформировать полученное полутоновое изображение в 3-х тоновое, на котором области занимаемые карбидом хрома окрашены синим цветом, а G-фазой – красным (рисунок 6.2-в). Переход от полутонового к 3-х тоновому изображению позволяет определить долю площади кадра, занимаемую частицами разделяемых фаз, путем простого подсчета доли пикселей того или иного цвета. Использование ПО для цифровой обработки изображений позволяет также определить ряд морфологических параметров частиц выявленной фазы (приведенный диаметр, аспектное отношение,

периметр, характеристики формы частиц и др.). Такой подход к обработке полученных изображений позволяет проводить количественные определения объемной доли фаз различных типов на ряде представительных участков образца. Достоверность определяемой величины зависит от разницы значений среднего атомного номера определяемых частиц и однородности структуры исследуемого сплава. По предварительным оценкам предложенный метод позволяет определить объемную долю дисперсных фаз в жаропрочных жаростойких сплавах, размером свыше $0.2\div 0.3$ мкм. Тщательная настройка пороговых значений позволяет разделить частицы, отличающиеся по среднему атомному номеру на $0,05\div 0.1$, с относительной погрешностью определения объемной доли не более 10 %.

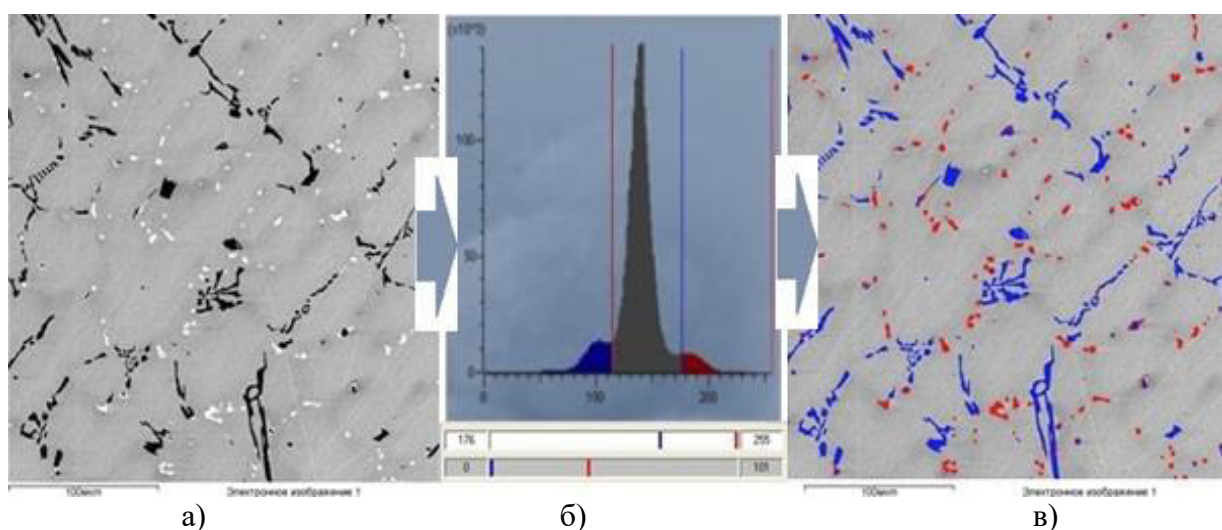


Рисунок 6.2 – Получение 3-х тонового изображения структуры сплава базовой композиции 50X32H4; а) – полутоновое изображение в режиме обратнорассеянных электронов, б) – распределение интенсивности видеосигнала и установленные пороги яркости (по горизонтали 256 бит для 8-битного изображения, по вертикали – количество пикселей [278], в) – 3-х тоновое изображение того же участка,

На точность дискриминации типов частиц большое влияние оказывает качество подготовки шлифа. Царапины на поверхности шлифа могут приводить к артефактам, так как изменения интенсивности сигнала матрицы в зоне царапин могут попадать в дискриминированные диапазоны, и эти области будут идентифицированы как дисперсная фаза. С другой стороны, полное удаление наклепанного слоя с поверхности шлифа приводит к появлению, так называемого, ориентационного контраста за счет дифракции обратнорассеянных электронов, приводящей к перераспределению пространственного распределения объемной плотности рассеянных электронов в зависимости от ориентировки кристаллита. При этом участки матрицы с различной ориентировкой

кристаллитов будут различаться по интенсивности регистрируемого сигнала, что затрудняет установку пороговых значений интенсивности, рисунок 6.3.

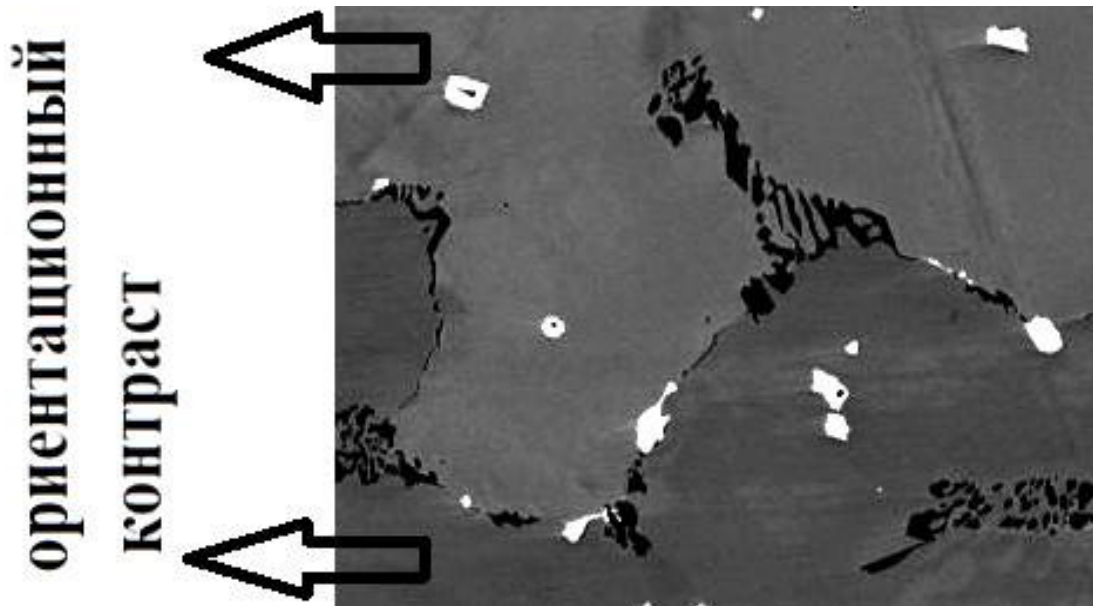


Рисунок 6.3. Пример влияния ориентационного контраста на интенсивность видеосигнала, регистрируемого от матрицы [279].

Большое влияние на точность получаемых результатов оказывает выбранное увеличение изображения. Необходимо найти оптимальный размер анализируемого поля, определяющий представительность анализа и возможность разрешения частиц малого размера. Исследуемый сплав имеет литую структуру, состоящую из ячеек с характерным размером порядка 100 мкм, разделенных эвтектическими выделениями карбидов хрома по границам. При длительных изотермических выдержках основные особенности литой ячеистой структуры сохраняются, но изменяется количество частиц, за счет выделения дисперсных вторичных карбидов хрома как в теле зерна, так и вокруг первичных карбидов. Представительность анализа будет зависеть от количества ячеек и количества частиц на поле анализа, но с другой стороны важно задать минимальный размер частиц, принимаемых в расчет. С учетом этих факторов оптимальным является участок размером примерно 400x400 мкм, содержащий не менее 5 ячеек. Такой участок содержит несколько сотен частиц дисперсных фаз. При таком размере участка возможно оценить площадь частицы размером на уровне $1\div 2$ мкм с погрешностью не хуже 30 % отн., для более крупных частиц точность определения занимаемой площади будет значительно выше (для частиц размером 10 мкм она составит не более 3 % отн.). С учетом того, что в исходной

литой структуре преобладают частицы размером $3\div 5\text{ мкм}$ и выше поле выбранного размера ($400\times 400\text{ мкм}$) обеспечит приемлемую точность, а увеличение количества полей до $10\div 20$ даст необходимую представительность результата.

Не менее важно правильно выбрать скорость сканирования таким образом, чтобы изображение не содержало существенных шумов, но и время сканирования было не слишком большим. Экспериментально установлено, что скорость развертки должна быть не менее 150 мкс/пикс , при этом накопление одного кадра происходит примерно за 3 минуты.

При необходимости значительного увеличения представительности получаемого результата определения объемных долей дисперсных фаз могут быть выполнены в автоматическом режиме с использованием программно-аппаратного комплекса INCA FEATURE, входящего в пакет ПО энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA X-Max-50. В этом случае после настройки уровней дискриминации видеосигнала в пределах исследуемого образца задается большой участок, его размеры могут достигать нескольких мм^2 . Затем задается размер одного поля исследования, то есть увеличение микроскопа, при котором отчетливо наблюдаются самые мелкие частицы дисперсных фаз. Далее предварительно заданный большой участок разбивается на соответствующее количество полей сканирования. После запуска программы в пределах большого участка последовательно сканируются поля заданного размера, рисунок 6.4, а полученная информация о морфологии наблюдаемых частиц накапливается в базе данных [197].

Этот метод имеет значительное преимущество в плане трудозатрат на его реализацию, так как проводит сканирование в автоматическом режиме, однако, в ряде случаев достаточно трудно настроить уровни дискриминации видеосигнала так, чтобы они эффективно разделяли фазы в пределах участка большого размера без тонкой подстройки для каждого отдельного поля. В связи с этим автоматизированный метод имеет преимущество при необходимости дифференцировать дисперсные фазы, значительно отличающиеся по уровню контраста. При незначительных различиях контраста приходится отказаться от автоматизированного накопления информации и проводить определение объемной доли фаз при ручной подстройке контраста и дискриминаторов на каждом поле сканирования [279, 280], выбирая их положение на шлифе случайным образом.

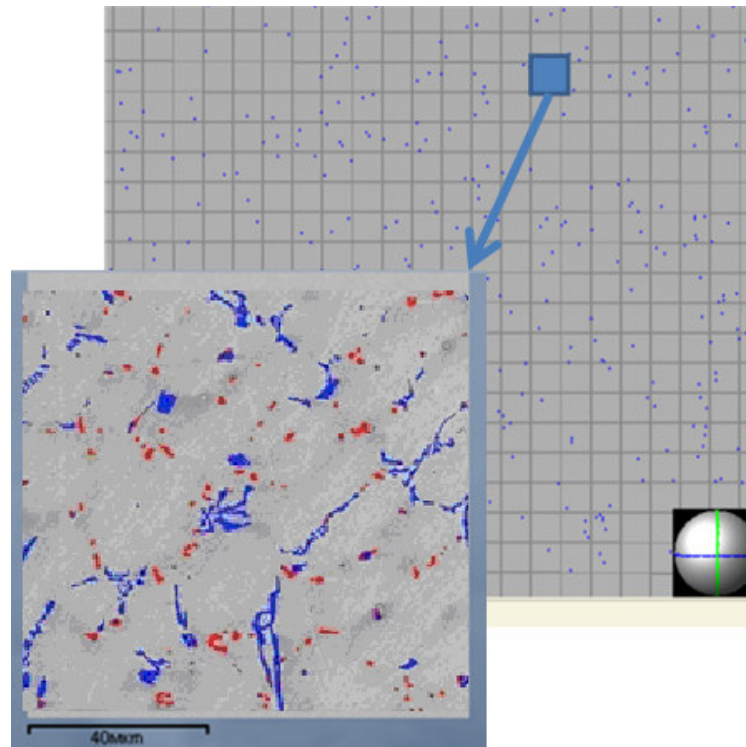


Рисунок 6.4 – Схема разбиения участка большой площади на сетку сканируемых полей с последовательным накоплением информации об объемной доле и морфологии частиц каждого выявленного типа.

Разработанная методика позволяет эффективно исследовать изменения объемной доли дисперсных фаз различных типов в жаропрочных жаростойких сплавах в зависимости от режима термообработки и нагружения с использованием количественного подхода для описания протекающих процессов структурно-фазовых превращений, коагуляции частиц дисперсной фазы, образования и роста частиц вторичных фаз.

6.2 Анализ морфологических изменений дисперсной фазы в результате длительных изотермических выдержек сплава 45X26H33C2B2

Разработанная методика в варианте автоматизированного анализа опробована на примере анализа морфологических изменений дисперсной фазы в результате длительных изотермических выдержек сплава 45X26H33C2B2 при температуре 1150 °С [279]. Значение температуры выбрано с целью минимизации взаимных превращений дисперсных фаз. При этой температуре на первой стадии нагрева происходит лишь превращение карбида хрома $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$. В интервале длительности нагрева от 2 до 500 часов получена информация об объемной доле карбидов ниобия и хрома, а также об изменениях морфологических параметров карбидов каждого типа: относительной доли (в

штуках) и объемной доли различных фракций, а также аспектного отношения (отношения размеров минимальной и максимальной хорды).

На рисунке 6.5 представлена зависимость объемной доли карбидов от времени выдержки при температуре 1150 °С. Видно, что на начальной стадии температурного воздействия происходит значительное увеличение объемной доли карбидов хрома, очевидно, за счет снижения количества углерода в карбиде вследствие трансформации $Cr_7C_3 \rightarrow Cr_{23}C_6$. Содержание углерода в карбиде Cr_7C_3 около 9 % масс., а в карбиде $Cr_{23}C_6$ примерно 5.7 % масс. Высвобождающийся при фазовом превращении углерод снова связывается с хромом, количество которого в аустенитной матрице около 25 % масс. С увеличением времени выдержки рост объемной доли карбида хрома замедляется и зарегистрированное увеличение от 5.3 % об. при выдержке 50 часов до 5.8 % об. при выдержке 500 часов не превышает погрешности определения. Объемная доля карбида ниобия значимо увеличилась после 2 часов выдержки, при дальнейшей выдержке полученные значения объемной доли практически не изменяются.

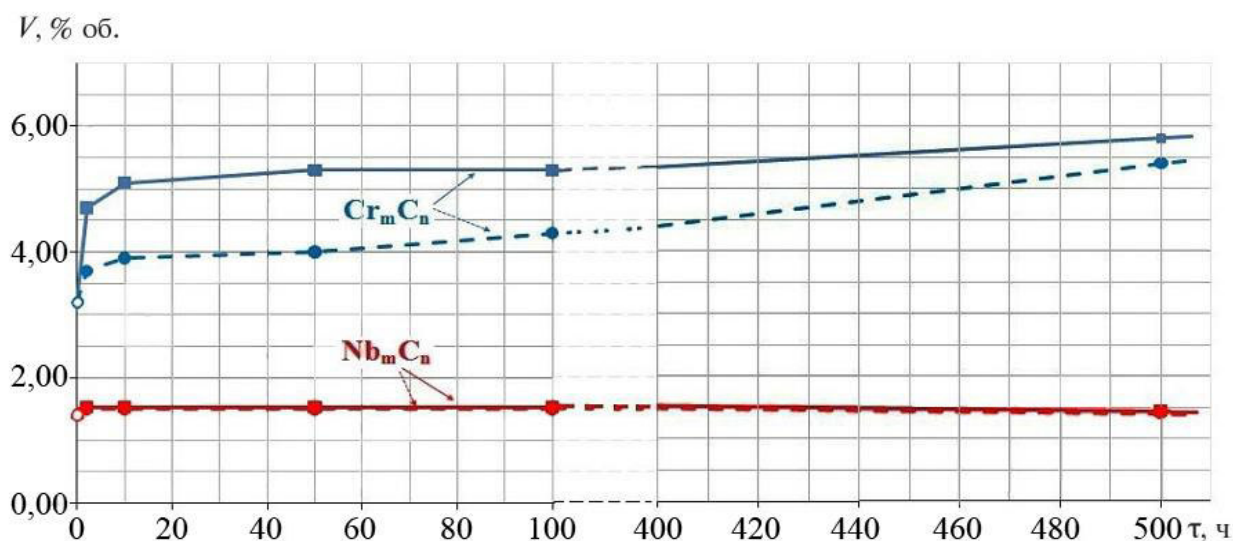


Рисунок 6.5 – Зависимость объемной доли карбидов хрома и ниобия от времени выдержки сплава 45X26H33C2B2 при температуре 1150 °С и скорости охлаждения с печью (—■—) или в воде (•••••) [281].

Весьма интересно проследить изменения доли карбидов различных размерных фракций. На рисунке 6.6 представлено изменение доли карбидов различных фракций при суммировании количества частиц по формуле:

$$V_d = N_i / \Sigma(N_i) \quad (6.1),$$

где V_d – относительная доля карбидов i -той фракции, N_i – количество (штук) карбидов в i -той фракции.

На представленной зависимости отчетливо видно, что даже в исходном литом состоянии преобладают мелкие карбиды (по количеству частиц), на начальной стадии температурного воздействия их количество резко возрастает, соответственно снижается доля всех более крупных карбидов, что указывает на формирование большого количества вторичных карбидов. С увеличением длительности воздействия доля мелких карбидов (менее 2 мкм) плавно уменьшается, соответственно плавно увеличивается доля карбидов следующей размерной фракции, что свидетельствует о протекании процессов коагуляции и постепенном переходе мелких карбидов в следующую размерную фракцию. Это явление характерно и для карбидов хрома, и для карбидов ниобия. Факт резкого увеличения мелких карбидов ниобия в течение первых часов нагрева свидетельствует о наличии некоторого количества ниобия в аустенитной матрице после кристаллизации расплава. При высвобождении углерода из карбида Cr_7C_3 ниобий, содержащийся в твердом растворе, связывается с углеродом и образует вторичные карбиды ниобия.

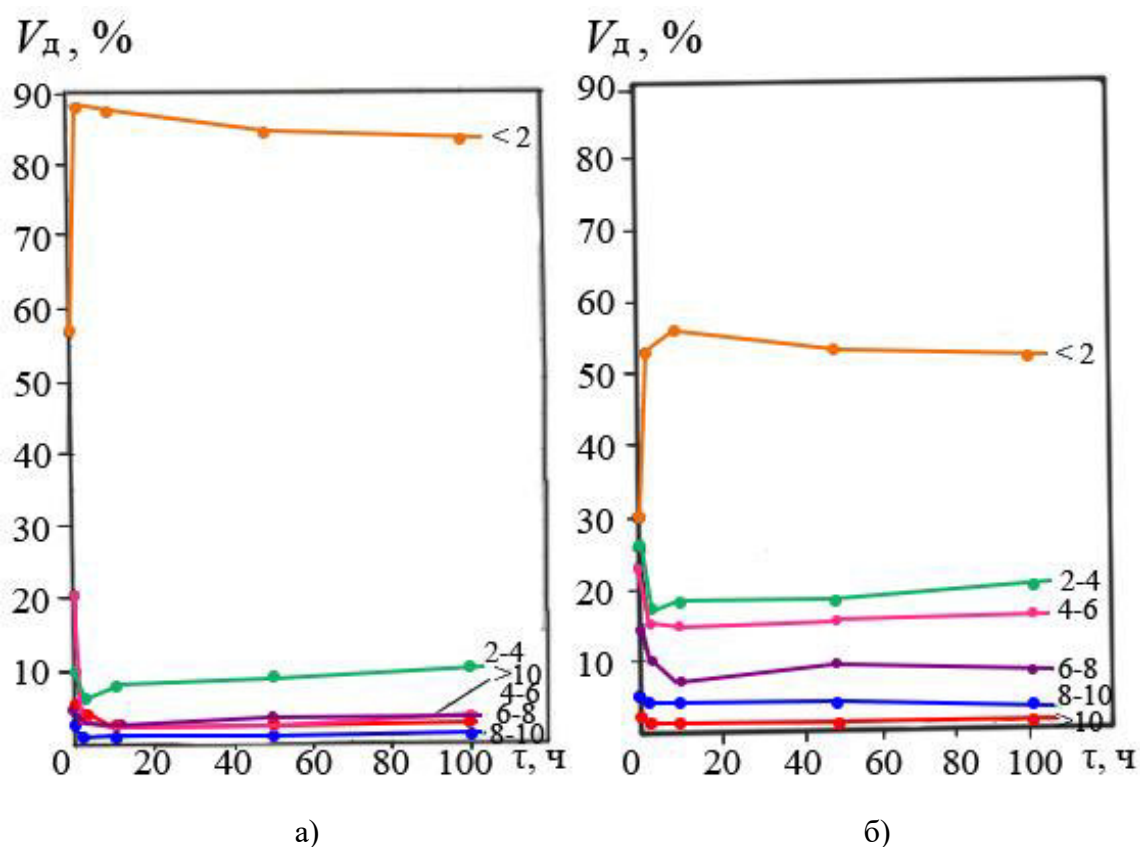


Рисунок 6.6 – Зависимость относительной доли карбидов различных размерных фракций, рассчитанных по (6.1), от времени выдержки сплава 45X26N33C2B2 при температуре 1150 °С, карбиды хрома – а), карбиды ниобия – б). [279].

В металловедении для оценки влияния размеров структурных элементов на свойства в ряде случаев важно знать фракционный состав при усреднении по доле занимаемой площади, а не при усреднении по количеству частиц, а также сопоставлять

распределение при усреднении по количеству частиц с аналогичным распределением по доле занимаемой площади. На рисунке 6.7 представлены зависимости доли карбидов различных фракций, рассчитанные по доле занимаемой площади, от времени выдержки при температуре 1150 °С. В качестве характеристики размера использована площадь, занимаемая частицей на шлифе.

Для карбида хрома после резкого роста мелких вторичных карбидов в начале термического воздействия происходит существенное снижение их объемной доли, одновременно с этим заметно увеличивается доля наиболее крупных карбидов, то есть вслед за резким скачком количества вторичных карбидов начинается стадия коагуляции, приводящая к росту крупных карбидов за счет мелких. Для карбидов ниобия такая тенденция не прослеживается. После незначительного увеличения мелких карбидов в начале процесса наступает стадия стабилизации и значительного изменения фракционного состава при дальнейшей выдержке не происходит.

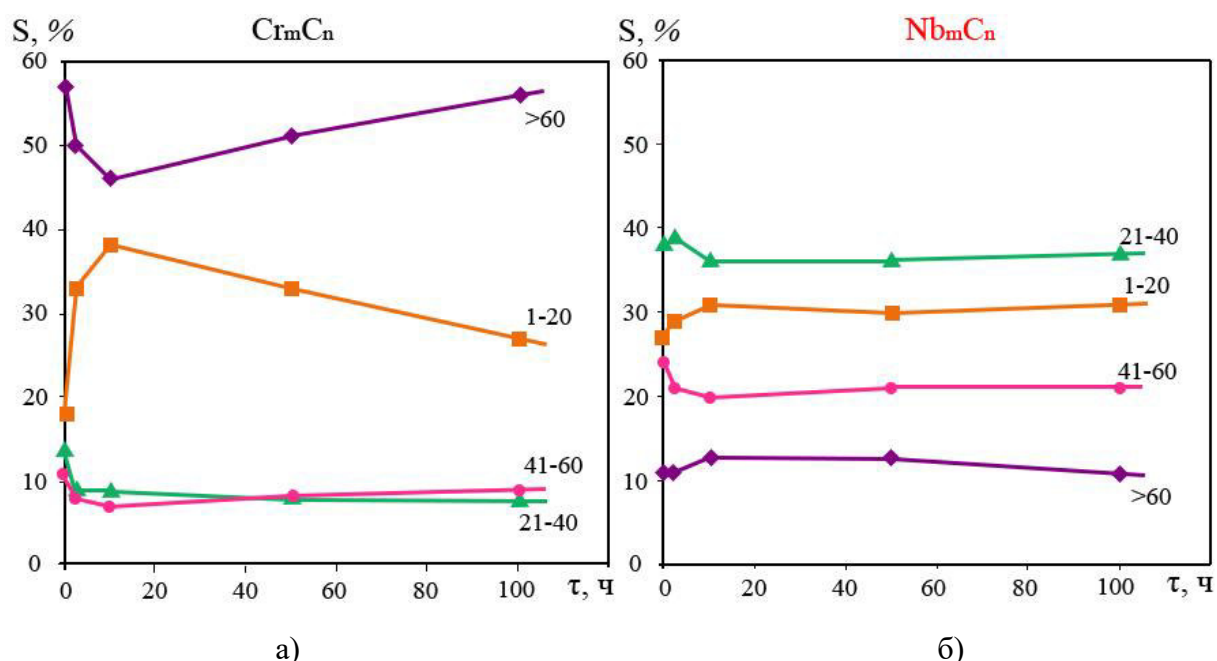


Рисунок 6.7 – Зависимость относительной доли карбидов различных размерных фракций, рассчитанных по доле занимаемой площади, от времени изотермической выдержки сплава 45X26N33C2B2 при температуре 1150 °С, карбиды хрома – а), карбиды ниобия – б).

Цифры у кривых – диапазон площади в μm^2 , занимаемой одной частицей [281].

Однако слабо проявляемую тенденцию увеличения количества вторичных карбидов ниобия на первой стадии изотермической выдержки и последующий процесс коагуляции и роста крупных карбидов за счет мелких вторичных можно проследить по зависимостям формы карбидных частиц от времени выдержки. Для характеристики формы может быть использовано аспектное отношение (округлость) – отношение длины максимальной хорды в пределах контура частицы к длине максимальной

перпендикулярной хорды. Значение аспектного отношения единица характеризует частицы, форма которых близка к сферической, вытянутость частиц в одном из направлений уменьшает значения аспектного отношения. Поскольку вторичные карбиды имеют практически сферическую форму, а морфология карбидов исходного литого состояния характеризуется меньшими значениями аспектного отношения, изменения доли карбидов со значениями, приближающимися к единице, будут косвенно отображать изменения содержания вторичных карбидов, рисунок 6.7. Для карбидов хрома эта тенденция выражена очень отчетливо вследствие характерной «эвтектической» формы карбидов исходного литого состояния, расположенных, в основном, по границам ячеек литой структуры, рисунок 6.7-а, но и для карбидов ниобия, имеющих преимущественно глобулярную форму тенденция роста и последующего растворения вторичных карбидов выявляется весьма отчетливо, рисунок 6.7-б.

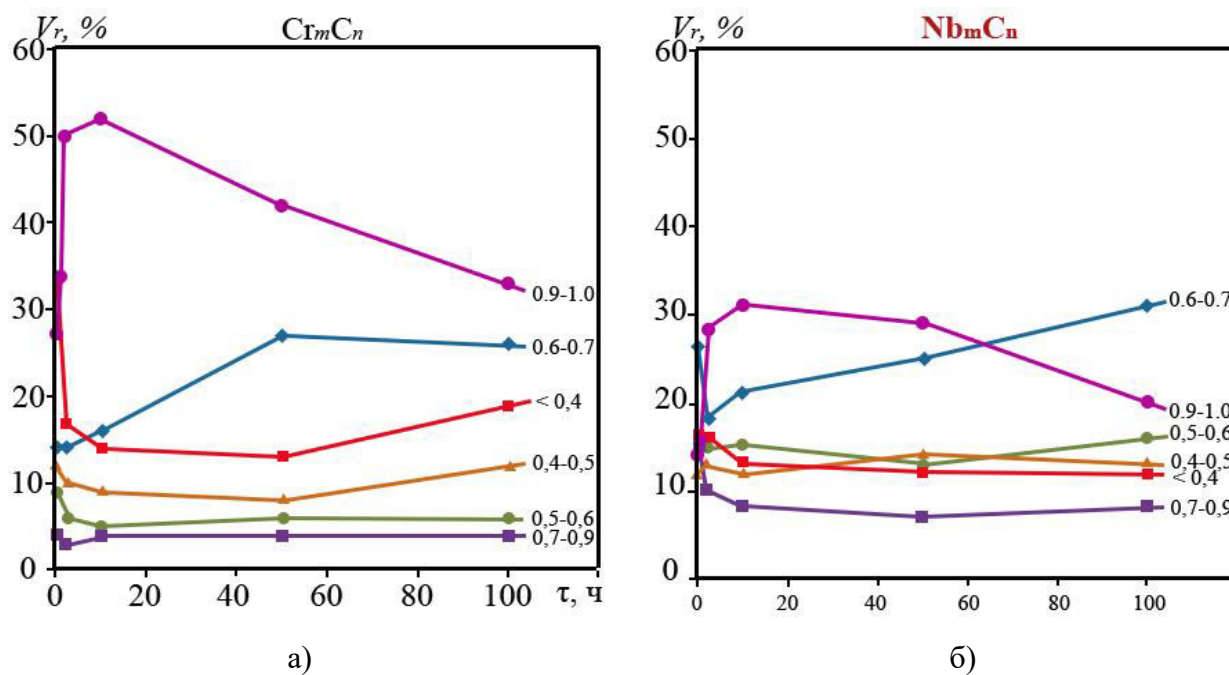


Рисунок 6.8 – Зависимость относительной объемной доли карбидов с различными значениями аспектного отношения от времени изотермической выдержки сплава 45X26N33C2B2 при температуре 1150 °С, карбиды хрома – а), карбиды ниобия – б). Цифры у кривых – значения аспектного отношения [281].

Таким образом, приведенный пример исследования дисперсных частиц жаропрочного сплава с помощью разработанной методики показывает, что можно не только определять изменение содержания фаз различной природы в процессе высокотемпературного воздействия, но и одновременно получать информацию об изменении морфологии частиц, что непосредственным образом может влиять на ресурс сплава при эксплуатации.

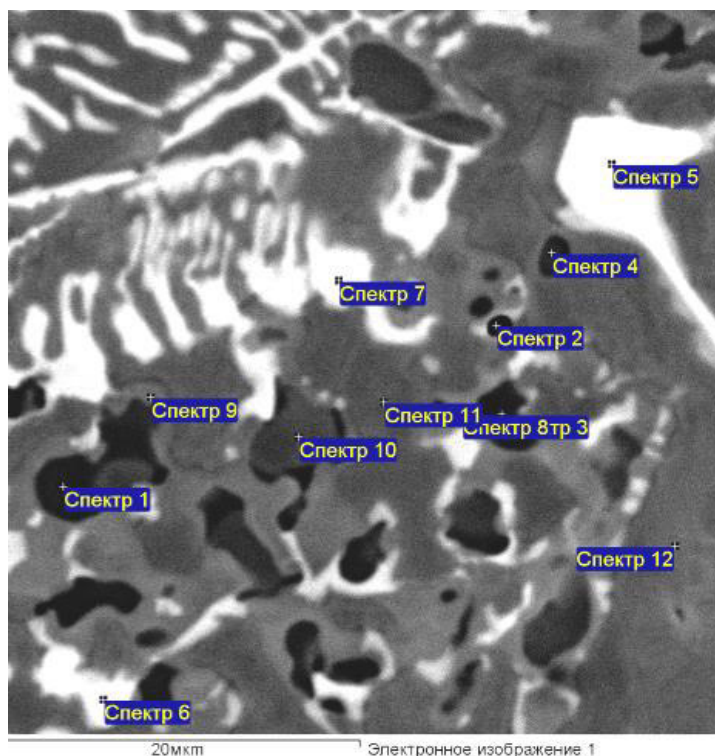
6.3 Анализ структурно-фазовых изменений сплава базовой композиции 50X32H43 при стабилизации и испытаниях на длительную прочность

Данные, представленные в главе 5, а также ряд исследований длительной прочности показали, что сплав 45X26H33C2B2 сохраняет работоспособность только до температуры 1040÷1070 °С. При температуре 1100 °С происходит значительное разупрочнение сплава. По-видимому, для эффективного сопротивления деформации ползучести при этой температуре необходимо создавать более мощную сеть дисперсных выделений, подобно тому, как это наблюдается в микроструктуре сплава 50X32H43B5C2B2 после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С. На рисунке 6.9 представлена микроструктура и результаты определения локального элементного состава дисперсных фаз в сплаве 50X32H43B5C2B2 после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С с нагрузкой 10 МПа в течение 3055 часов. Следует отметить присутствие нитридов хрома, а также высокое содержание азота в интерметаллидных фазах. Очевидно, при этой температуре происходит взаимодействие сплава с атмосферным азотом, проникающим через надрывы оксидной пленки, формирующейся на поверхности в процессе испытаний. Азот, диффундирующий от поверхности, вступает во взаимодействие с компонентами твердого раствора, в первую очередь, с хромом, а также с интерметаллидной фазой системы Cr-Ni-W-Nb-Si.

Представленные в Таблице 6.1 значения характеристик жаропрочности сплавов 50X32H43B5C2B2 и 45X26H33C2B2 свидетельствуют о значительном различии их структурной стабильности при температуре 1100 °С. Сплав 50X32H43B5C2B2 обладает высокой жаропрочностью, из него изготавливают теплонагруженные элементы змеевиковых систем установок нефтехимического синтеза, однако, этот сплав плохо сваривается и не может быть использован для изготовления сварных конструкций радиантных змеевиков. Для их изготовления необходима разработка свариваемого сплава, превосходящего по жаропрочности сплав 45X26H33C2B2, очевидно, что это должен быть более легированный сплав.

Для оптимизации состава жаропрочного сплава, работоспособного при температуре 1100 °С и выше проведены исследования на модельных сплавах базовой композиции 50X32H43. Ключевым элементом системы легирования указанного типа жаропрочных жаростойких сплавов является ниобий. От содержания ниобия, имеющего наибольшее сродство к углероду, существенным образом зависит формирование каркаса по границам ячеек литой структуры на основе карбидов хрома. Кроме того, участие

ниобия в реакциях карбид – интерметаллид на ранних стадиях термического воздействия приводит к перераспределению углерода и формированию вторичных дисперсных фаз, что способствует стабилизации структуры сплава и повышает сопротивляемость структуры воздействию нагрузок при высоких температурах.



Фаза	N	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W
	Массовая доля, %								
Карбонитрид ниобия (спектр 5)	4,67	0,1	5,0	0,08	0,43	0,88	88,5	0	1,16
Карбиды и нитриды хрома (спектры 1, 3, 4, 8, 9, 10)	0,6-5,8	–	63-75	0,5-0,96	3-9,6	1,3-8,1	1,0-2	1,5-1,8	10,7-14
Интерметаллиды системы Cr-Ni-W-Nb-Si-N (спектры 6, 7)	2,0-2,4	5,8	28	0,55	4,65	26	6,6	3,3	22-21
Матрица (спектр 12)		1,5	20	1,2	27,5	46	–	0,2	3

Рисунок 6.9 – Микроструктура металла центробежнолитой трубы сплава 50X32N43B5C2B2 после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С ($\sigma=10$ МПа, $\tau_p=3055$ ч).

Таблица 6.1 – Характеристики жаропрочности литого металла сплавов 50X32N43B5C2B2 и 45X26N33C2B2, определенные по результатам испытаний на длительную прочность на базе ~ 3000 ч при температуре 1100 °С и напряжении 10 МПа

Марочный состав сплава	Время до разрушения, ч	Скорость ползучести, %/ч	ψ_p , %
50X32N43B5C2B2	3055	$1 \cdot 10^{-3}$	3
45X26N33C2B2	1847	$6 \cdot 10^{-3}$	28

Поиск оптимального состава разрабатываемого сплава проведен на основании определения кратковременных механических свойств и длительной прочности, а также исследований фазового состава серии выплавленных модельных сплавов в исходном литом состоянии после предварительной изотермической выдержки при температуре 900 °С и 1000 °С в течение 100 часов. Для подтверждения вывода о завершении стабилизации в течение первых 100 часов для отдельных состояний проведена изотермическая выдержка при температуре 900 °С в течение 1000 часов. Состав исследованных модельных сплавов представлен в Таблице 2.1. Для образцов выплавленных модельных сплавов изготовлены металлографические шлифы, на поверхности которых по разработанной методике, раздел 6.1, проведены количественные определения содержания дисперсных фаз в вышеуказанных состояниях.

Для исходного литого состояния во всех исследованных составах модельных сплавов обнаружены только 2 типа частиц дисперсной фазы – карбид хрома и карбид ниобия (за исключением сплава, не содержащего ниобия). Значения объемной доли фаз, измеренные на представительных участках исследованных образцов, представлены в Таблице 6.2. Характерная микроструктура представлена на рисунке 6.10-а. Просматривается отчетливая тенденция снижения объемной доли карбида хрома (независимо от его общего содержания в сплаве) при увеличении содержания ниобия в составе сплава. Такая тенденция обусловлена конкурентной борьбой карбидообразующих элементов за углерод, в которой неизбежно побеждает ниобий, имеющий более высокую константу равновесия реакции образования карбида [266]. Так, например, в сплаве с высоким содержанием ниобия (2.8 % масс.) в исходном литом состоянии отсутствуют карбиды хрома, поскольку практически весь углерод связан в более стабильный карбид ниобия.

Таблица 6.2 – Результаты количественного анализа дисперсных фаз после различных режимов изотермического отжига

Массовая доля ниобия, %	Режим изотермического отжига							
	Без отжига		900 °С, 100 ч		900 °С, 1000 ч		1000 °С, 100 ч	
	Карбид хрома	Карбид ниобия	Карбид хрома	G-фаза	Карбид хрома	G-фаза	Карбид хрома	G-фаза
0	8.6	0	12.5	0	-*	-*	12.6	0
0,33	5.7	0.2	8.4	0.2	-*	-*	10.0	0.1
0,46	7.7	0.4	12.1	0.6	-*	-*	9.9	0.1
0,65	5.3	1.1	10.2	0.8	-*	-*	-*	-*
0,87	5.8	0.8	11.8	0.8	-*	-*	11.9	0.7
1,34	4.9	1.1	10.2	1.9	10.5	2.1	8.3	2.1
2,85	0.4	5.1	8.6	6.0	8.0	6.0	8.4	7.0
* - для данного состояния не определено								

После изотермической выдержки при температуре 900 °С в течение 100 часов во всех модельных сплавах (за исключением сплава, не содержащего ниобия) обнаружено также 2 типа фаз – карбид хрома и G-фаза. Карбида ниобия не обнаружено даже в сплавах с высоким содержанием ниобия, т.е. в процессе изотермической выдержки произошла полная трансформация карбида ниобия в интерметаллидную G-фазу. При этом освободившийся углерод перераспределяется между аустенитной матрицей и карбидами хрома, что приводит к образованию дисперсных вторичных карбидов хрома, расположенных как вокруг частиц G-фазы, так и в теле зерна аустенитной матрицы. Характерная структура представлена на рисунке 6.10-б. Объемная доля карбидов хрома после предварительного изотермического отжига вырастает в 1.5-2 раза.

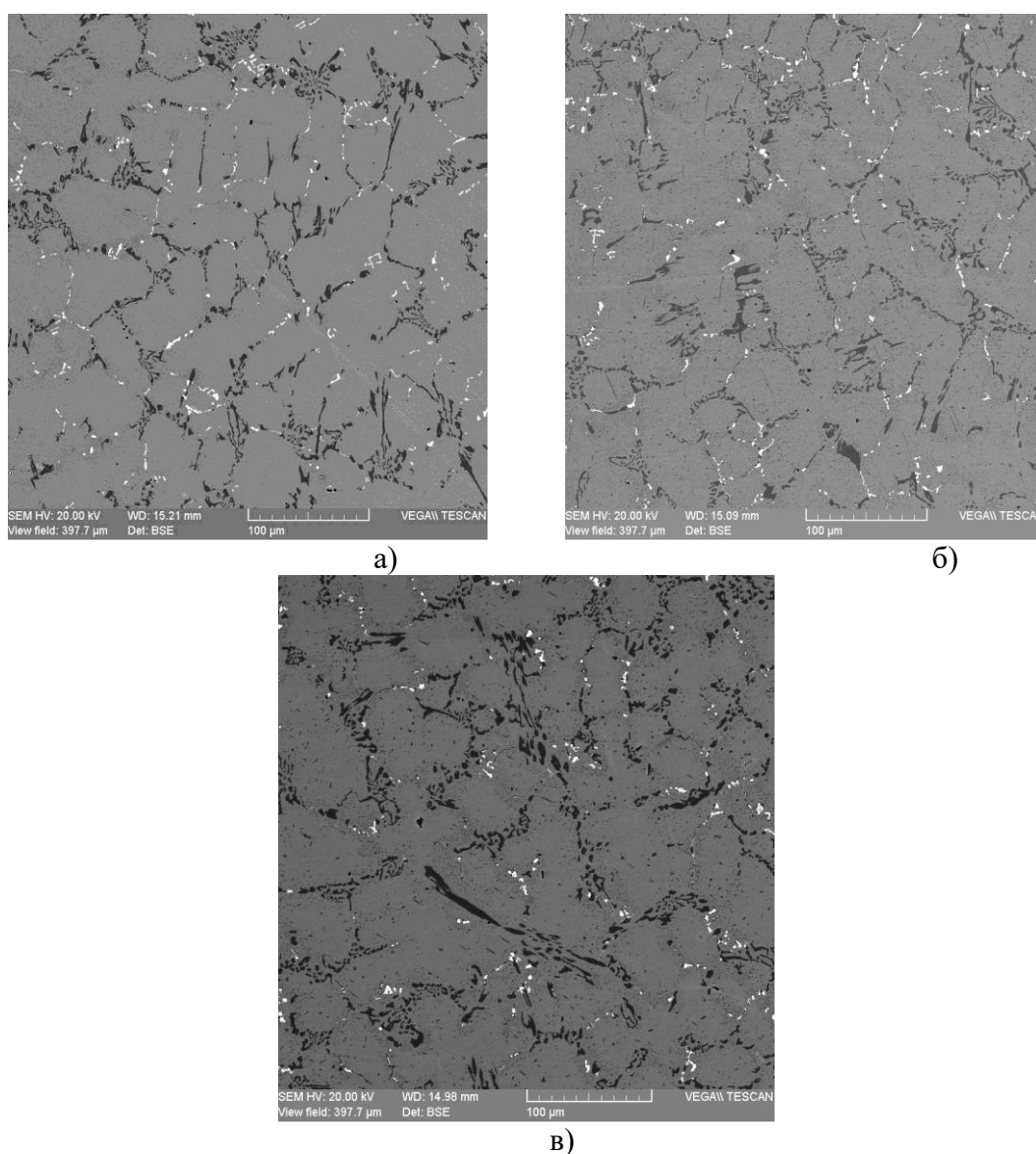


Рисунок 6.10 – Структура модельного сплава с содержанием ниобия 0.87 % масс. а) исходное литое состояние, б) после изотермической выдержки при температуре 900 °С в течение 100 часов, в) после изотермической выдержки при температуре 1000 °С в течение 100 часов.

Таким образом, после предварительной изотермической выдержки при температуре 900 °С происходит практически полная трансформация карбида ниобия в интерметаллидную G-фазу стехиометрического состава $Nb_6Ni_{16}Si_7$ и формируется сетка выделений вторичных карбидов хрома в теле зерна и по границам первичных (крупных) частиц дисперсной фазы (границы частиц при этом становятся менее гладкими), препятствующая развитию течения материала при малых нагрузках и зернограничному проскальзыванию. По-видимому, формирование такой структуры наряду с частичной релаксацией внутренних решеточных напряжений за счет образования когерентной аустениту G-фазы приводит к ранее выявленному для сплава 45X26H33C2B2 повышению длительной прочности железохромникелевых сплавов после предварительной изотермической выдержки [189, 263]. Увеличение времени изотермической выдержки при температуре 900 °С до 1000 часов не приводит к превращениям дисперсных фаз, а также к изменениям их количества, что свидетельствует о стабилизации структуры сплава за первые 100 часов выдержки и позволяет сделать вывод о ее достаточной длительности для стабилизации структуры.

После предварительной изотермической выдержки при температуре 1000 °С в течение 100 часов в модельных сплавах с содержанием ниобия 0.33 и 0.46 % масс. обнаружено около 0.1 % об. G-фазы. В сплавах с содержанием ниобия 0.87 и 1.34 % масс. обнаруженные количества G-фазы близки к количествам, полученным после изотермического отжига при 900 °С, карбидов ниобия не обнаружено. Это позволяет сделать вывод о стабилизации G-фазы в сплаве с более высоким содержанием никеля и расширении температурного интервала ее существования свыше 1000 °С. Характерная микроструктура после изотермической выдержки при температуре 1000 °С представлена на рисунке 6.10-в. Для всех модельных сплавов значимых отличий содержания карбида хрома после изотермического отжига при температурах 900 °С и 1000 °С не обнаружено. Таким образом, трансформация карбида ниобия, сформировавшегося в исходной литой структуре, в интерметаллидную G-фазу при предварительной изотермической выдержке приводит к увеличению объемной доли карбидов хрома за счет формирования дисперсных вторичных карбидов хрома, связывающих освободившийся углерод.

Результаты определения содержания избыточных фаз в модельных сплавах в исходном состоянии и после изотермической выдержки в течение 100 часов при 900 °С представлены на рисунке 6.11. Зависимости, представленные на рисунке 6.11, показывают, что в исходном состоянии увеличение концентрации ниобия в сплаве увеличивает содержание карбидов ниобия и заметно уменьшает содержание карбидов хрома. В результате выдержки сплавов при температуре 900 °С доля карбидов хрома

увеличивается, достигая максимального значения 12,5 % при отсутствии ниобия. Карбиды ниобия, образовавшиеся на границах ячеек в процессе кристаллизации металла и замедленного остывания слитков в изложнице, трансформируются в интерметаллидную G-фазу стехиометрического состава $Nb_6Ni_{16}Si_7$. Исследование микроструктуры показало, что образование G-фазы происходит, в основном, на границах ячеек между карбидами хрома. Как отмечалось в работе [264], такой тип выделения интерметаллидных частиц оказывает блокирующее воздействие на распространение межкристаллитных трещин при высоких температурах.

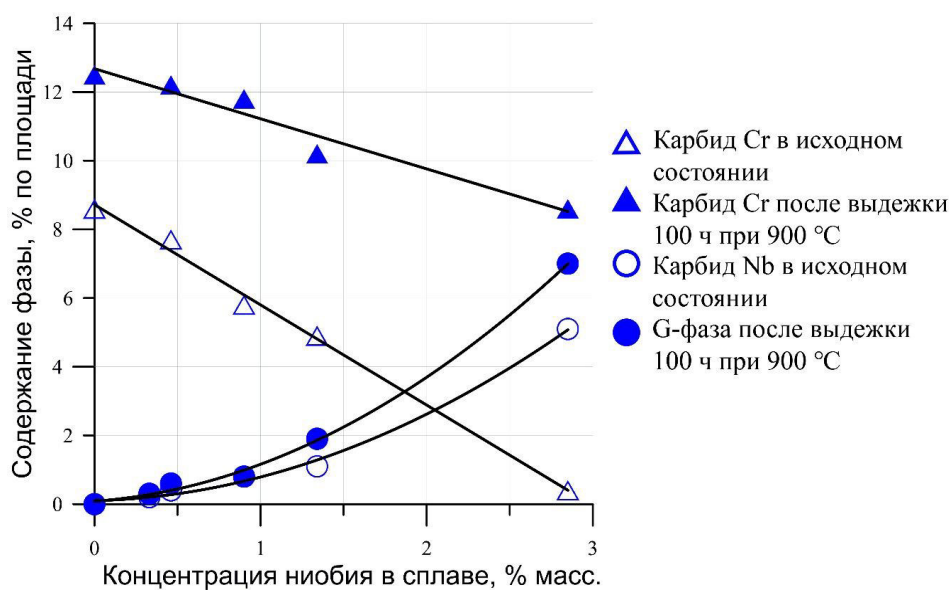


Рисунок 6.11 – Влияние легирования ниобием модельных сплавов и их отжига на фазовый состав [282].

Таким образом, при температуре 900 °C в модельных сплавах, содержащих ниобий, возрастает содержание карбидов хрома, происходит трансформация карбида ниобия в интерметаллидную G-фазу. Это влияет как на кратковременные механические свойства, так и на жаропрочность сплавов.

6.3.1 Взаимосвязь фазового состава и кратковременных механических свойств модельных жаропрочных сплавов при температурах испытаний 20 °C и 900 °C

Информация о механических свойствах, полученная при испытаниях жаропрочных сплавов на статическое растяжение, в меньшей степени определяет уровень эксплуатационных характеристик, чем показатели длительной прочности. Однако у

сплавов с гетерогенной нестабильной структурой при рабочих температурах в интервале 800-1100 °С происходит выделение новых и увеличение содержания уже существующих фаз, что не может не влиять и на комплекс кратковременных механических свойств. Испытания кратковременных механических свойств металла модельных сплавов проводили в исходном состоянии и после 100-часовой выдержки при температуре 900 °С. На рисунках 6.12 и 6.13 представлены результаты испытания модельных сплавов в виде зависимостей предела прочности (σ_B) и относительного сужения (ψ) от содержания карбида ниобия и G-фазы. Из рисунка 6.12 следует, что при температуре испытания 20 °С для ряда составов модельных сплавов предел прочности σ_B после изотермической выдержки на 40-50 МПа превышает предел прочности сплавов в исходном состоянии. Однако при температуре 900 °С эти различия нивелируются. На основании этих данных можно заключить, что увеличение содержания карбидов хрома, распад карбидов ниобия и образованием G-фазы при изотермической выдержке имеет упрочняющее воздействие на низкотемпературную прочность.

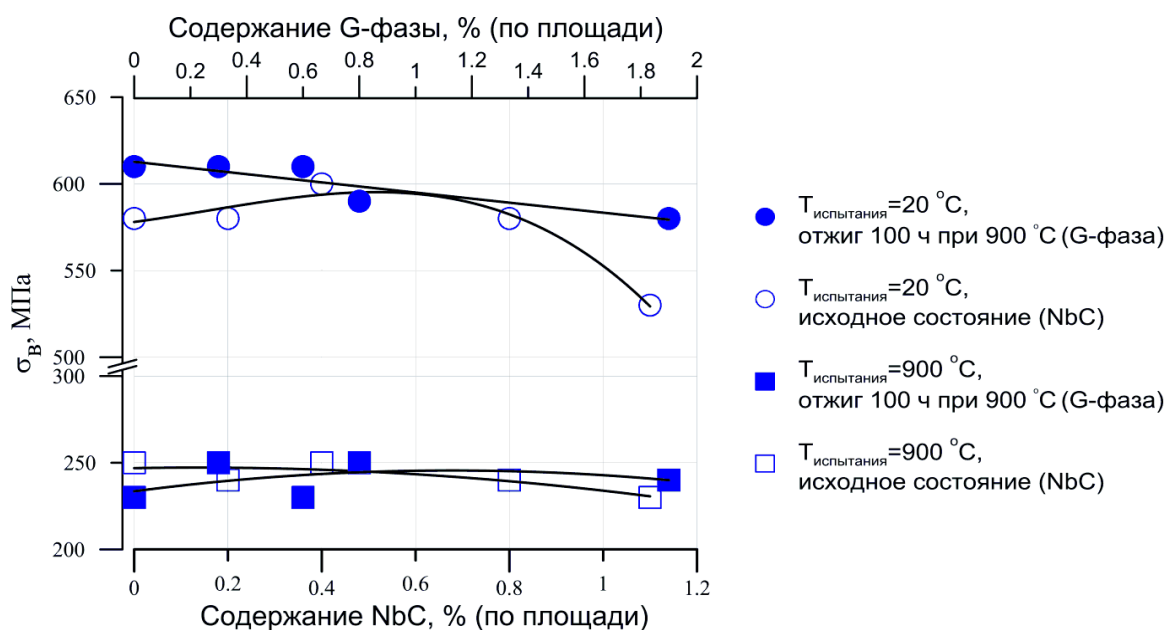


Рисунок 6.12 – Влияние объёмного содержания избыточных фаз на предел прочности (σ_B) модельных сплавов при температурах испытания 20 °С и 900 °С [282].

Данные, приведённые на рисунке 6.13, свидетельствуют о повышении низкотемпературной пластичности сплавов в исходном состоянии при содержании карбида ниобия от 0.2 % до 0.8 %, что соответствует концентрации ниобия в сплавах 0.33÷0.9 %. Изотермическая выдержка вызывает заметное уменьшение пластичности при 20 °С. При температуре 900 °С пластичность сплавов в исходном состоянии незначительно зависит от содержания карбидов ниобия и находится на уровне 34÷37 %.

После отжига высокотемпературная пластичность сплава без ниобия увеличивается до 55 %. С увеличением содержания G-фазы пластичность понижается и при содержании G-фазы свыше 0,4 % находится на уровне сплавов в исходном состоянии.

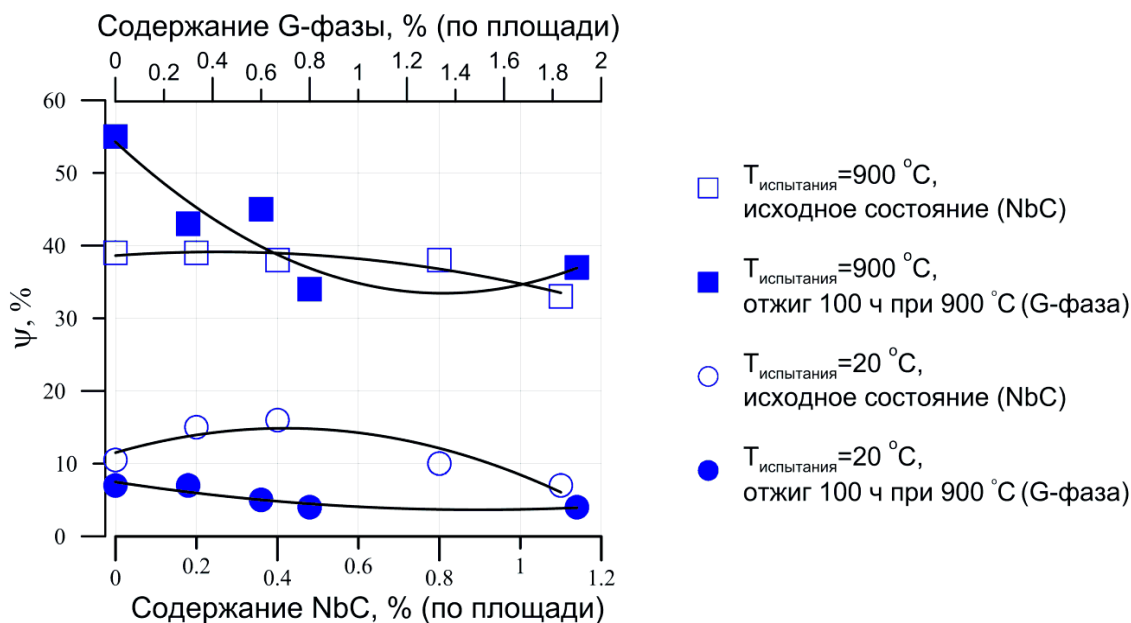


Рисунок 6.13 – Влияние объёмного содержания избыточных фаз на относительное сужение (ψ) модельных сплавов при температурах испытания 20 °C и 900 °C [282].

На основании анализа данных, полученных при температуре испытания 20 °C, рисунки 6.12 и 6.13, можно заключить, что по сравнению со сплавами в исходном состоянии, содержащими карбид ниобия, сплавы с G-фазой, несмотря на сравнительно небольшое увеличение значений предела прочности $\sigma_{\text{в}}$, характеризуются значительным уменьшением относительного сужения ψ , значения которого составляют 3-4 %. В меньшей степени такая корреляция между значениями $\sigma_{\text{в}}$ и ψ реализуется при температуре испытания 900 °C. Как следует из данных об изменении фазового состава сплавов, рисунок 6.11, данное явление может быть вызвано также значительным увеличением содержания карбидов хрома при изотермической выдержке.

6.3.2 Исследование влияния содержания G-фазы на жаропрочность

Экспериментальные результаты, полученные при проведении испытаний на длительную прочность модельных сплавов с концентрацией Nb от 0 до 2.85 % при температурах 900 °C и 1000 °C, представлены на рисунке 6.14. Предварительная 100-

часовая изотермическая выдержка была выполнена при температурах 900 °С и 1000 °С с целью стабилизации структурного состояния образцов и обеспечения образования в них G-фазы. При увеличении концентрации ниобия в сплавах от 0 до 2,85 % увеличивается содержание G-фазы от 0 до 6,3 % при 900 °С и до 7 % при 1000 °С, рисунок 6.14-а. Содержание G-фазы практически не зависит от температуры изотермической выдержки, что свидетельствует о ее стабильности при температуре 1000 °С в сплаве базовой композиции 50X32H43.

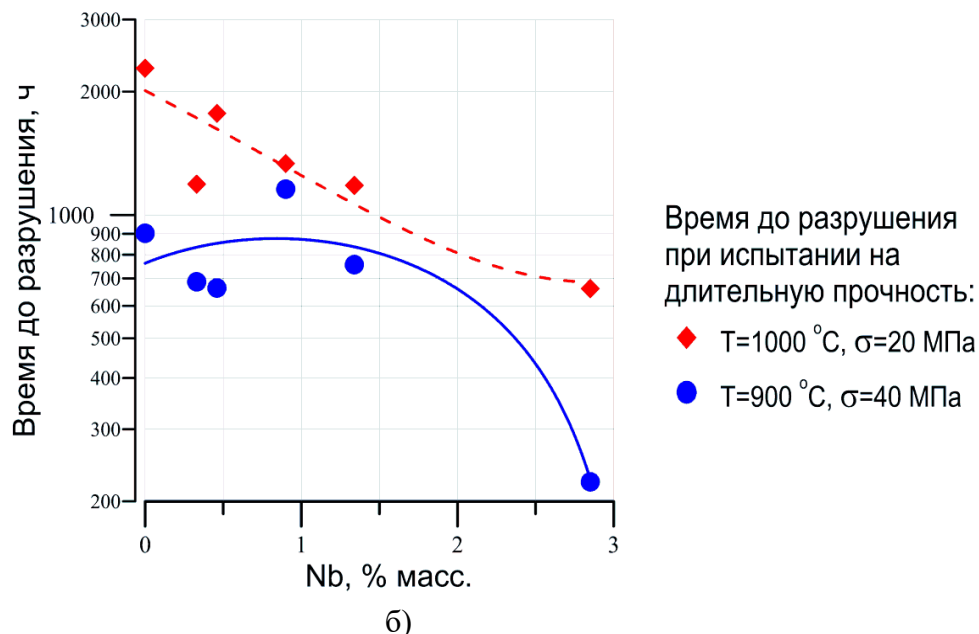
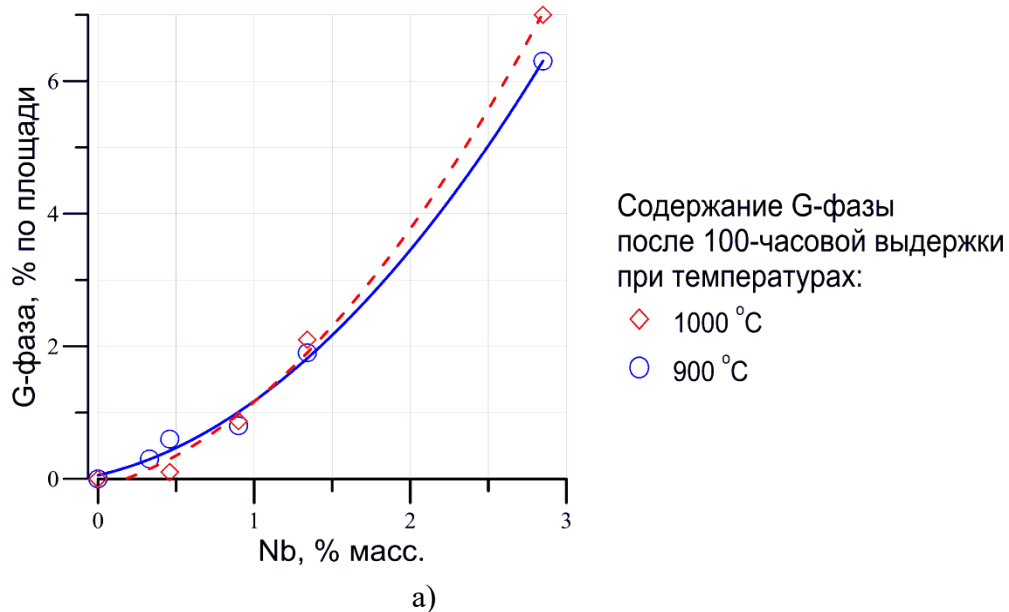


Рисунок 6.14 – Влияние концентрации Nb на содержание G-фазы (а) и длительную прочность (б) [282].

Зависимости, приведённые на рисунке 6.14, показывают значительное снижение длительной прочности металла слитка с содержанием ниобия 2,85 % как при 900 °С, так и

при 1000 °С. Значения длительной прочности слитков с содержанием ниобия от 0.87 % до 1,34 % при температурах испытания 900 °С и 1000 °С находятся на близких уровнях, имея некоторый разброс, что может быть связано с экспериментальной погрешностью.

Анализ кратковременных механических свойств, а также экспериментальных результатов, представленных на рисунке 6.14, даёт основание сделать предварительный вывод: в условиях воздействия статического нагружения в течение около 1000 часов при температурах 900 °С и 1000 °С модельные сплавы с содержанием ниобия от 0.87 % до 1.34% являются предпочтительными. Соответственно, содержание G-фазы в сплавах до 2.1% (по площади) следует считать признаком её положительного влияния на длительную прочность.

В результате проведённых исследований впервые получены сведения о фазовом составе и структуре модельных сплавов после выдержек при температурах 900 °С и 1000 °С. Образование G-фазы при этих температурах коррелирует с содержанием ниобия в сплаве и, соответственно, с содержанием частиц карбида ниобия в исходном литом состоянии. Анализ упрочняющего каркаса дисперсных частиц модельных сплавов показал, что только у сплавов с содержанием ниобия 0,87 % и 1,34 % частицы G-фазы образуют регулярную сеть, разделяя выделения карбидов хрома, рисунки 6.10 и 6.15. Учитывая отмеченное ранее блокирующее воздействие такой гетерогенной структуры на распространение межкристаллитных трещин, раздел 5.3.1, этот эффект был принят в качестве дополнительного критерия оптимизации состава сплава базовой композиции 50X32H43.

Таким образом, увеличение степени гетерогенности структуры и образование на границах ячеек литой структуры интерметаллидных фаз, из которых в сплаве базовой композиции 50X32H43 формируется каркасный тип структуры, увеличивает стабильность структурного состояния сплава, уменьшает скорость ползучести, повышает сопротивляемость границ разрушению, продлевая тем самым сроки безотказной эксплуатации высокотемпературных реакционных змеевиков.

На основании комплекса проведенных исследований фазового состава и механических свойств жаропрочных модельных сплавов для получения свариваемого сплава, обладающего удовлетворительными эксплуатационными характеристиками при температурах 1000 °С и выше, оптимизирована система легирования жаропрочного сплава, разработан сплав 45X32H43СБ, рекомендованный интервал содержания ниобия в котором составляет от 0.85 до 1.35 % масс.

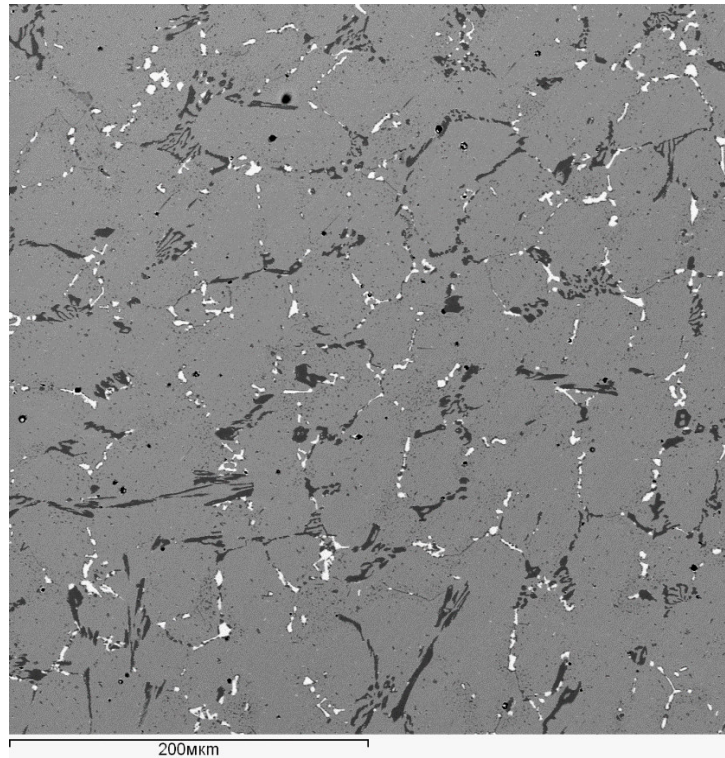


Рисунок 6.15 – Микроструктура модельного сплава базовой композиции 50X32N43, содержащего 1.34 % ниобия после стабилизации в течение 100 часов при температуре 900 °С.

6.3.3 Исследование жаропрочности и механических свойств металла центробежно-литых труб, изготовленных из сплава 45X32N43СБ, разработанного с использованием количественного фазового анализа модельных сплавов

Для проведения испытаний кратковременных механических свойств и длительной прочности разработанного сплава 45X32N43СБ, а также для исследования фазового состава после испытаний на длительную прочность при температуре 1000 °С и 1100 °С из металла опытной плавки изготовлена центробежно-литая труба ($\varnothing 118,5 \times 14$ мм). Химический состав металла исследованной трубы опытной плавки № 655 приведен в Таблице 2.1.

На рисунках 6.16 и 6.17 представлена температурная зависимость механических свойств сплава 45X32N43СБ и ранее разработанного сплава 50X32N43В5С2Б2 (использовались данные, усреднённые по трубам и местам вырезки образцов). Как видно из графиков, сплав 45X32N43СБ имеет более низкие прочностные свойства и более высокие пластические по сравнению со сплавом 50X32N43В5С2Б2. При этом значения прочности и пластичности сплава 45X32N43СБ удовлетворяют требованиям технической

документации на радиантные трубы, в то время как пластичность сплава 50X32H43B5C2B2 при 20 °С находится ниже минимального регламентированного значения 3 %. (среднее значение для труб из сплава 50X32H43B5C2B2 – 2.38 %).

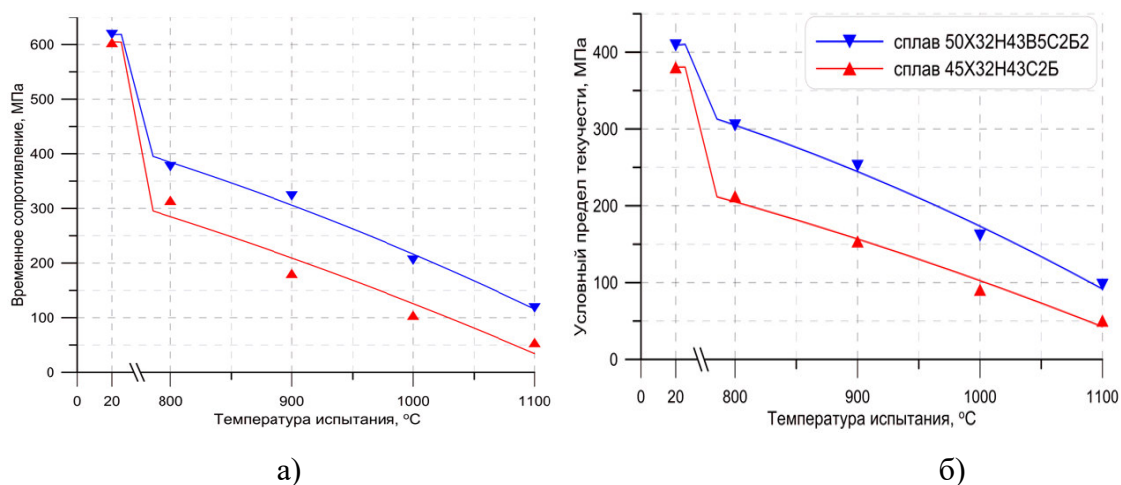


Рисунок 6.16 – Температурная зависимость прочностных свойств сплавов 45X32H43CB и 50X32H43B5C2B2, временного сопротивления – а), условного предела текучести – б).

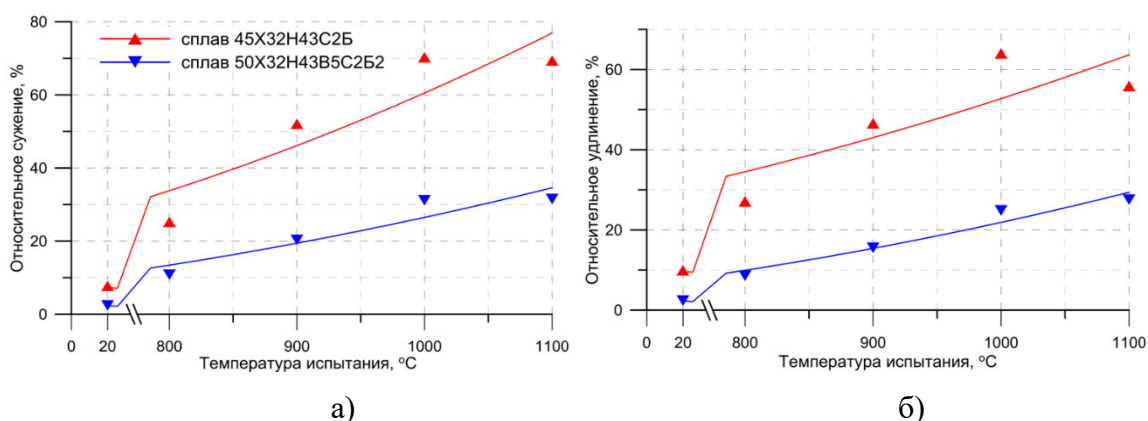


Рисунок 6.17 – Температурная зависимость пластических характеристик сплавов 45X32H43CB и 50X32H43B5C2B2, относительного сужения – а), относительного удлинения – б).

При сравнении полученных кратковременных механических свойства металла труб из сплава 45X32H43CB с опубликованными данными фирм Kubota Corp. и Schmidt + Clemens GmbH для сплавов KHR45A и ET45Micro [283-286] установлено, что кратковременные механические свойства сплава 45X32H43CB превышают показатели зарубежных аналогов, рисунок 6.18 а-в. По длительной прочности при температурах 1000 °С и 1100 °С разработанный сплав не уступает зарубежным аналогам, рисунок 6.19.

Рассчитанные уравнения аппроксимирующих кривых длительной прочности имеют вид [287]:

$$1000^{\circ}\text{C} \quad \sigma = 72,47 \tau^{-0,1606}, R^2 = 0,97 \quad (6.3),$$

$$1100^{\circ}\text{C} \quad \sigma = 36,35 \tau^{-0,1569}, R^2 = 0,86 \quad (6.4),$$

где τ - время до разрушения, R^2 – коэффициент детерминации.

На рисунке 6.20 представлены расчетные кривые скорости установившейся ползучести для сплава 45X32H43СБ при температурах 1000 °С и 1100 °С. Наклон кривых скорости установившейся ползучести исследуемого сплава при температурах испытания 1000 °С и 1100 °С практически одинаков.

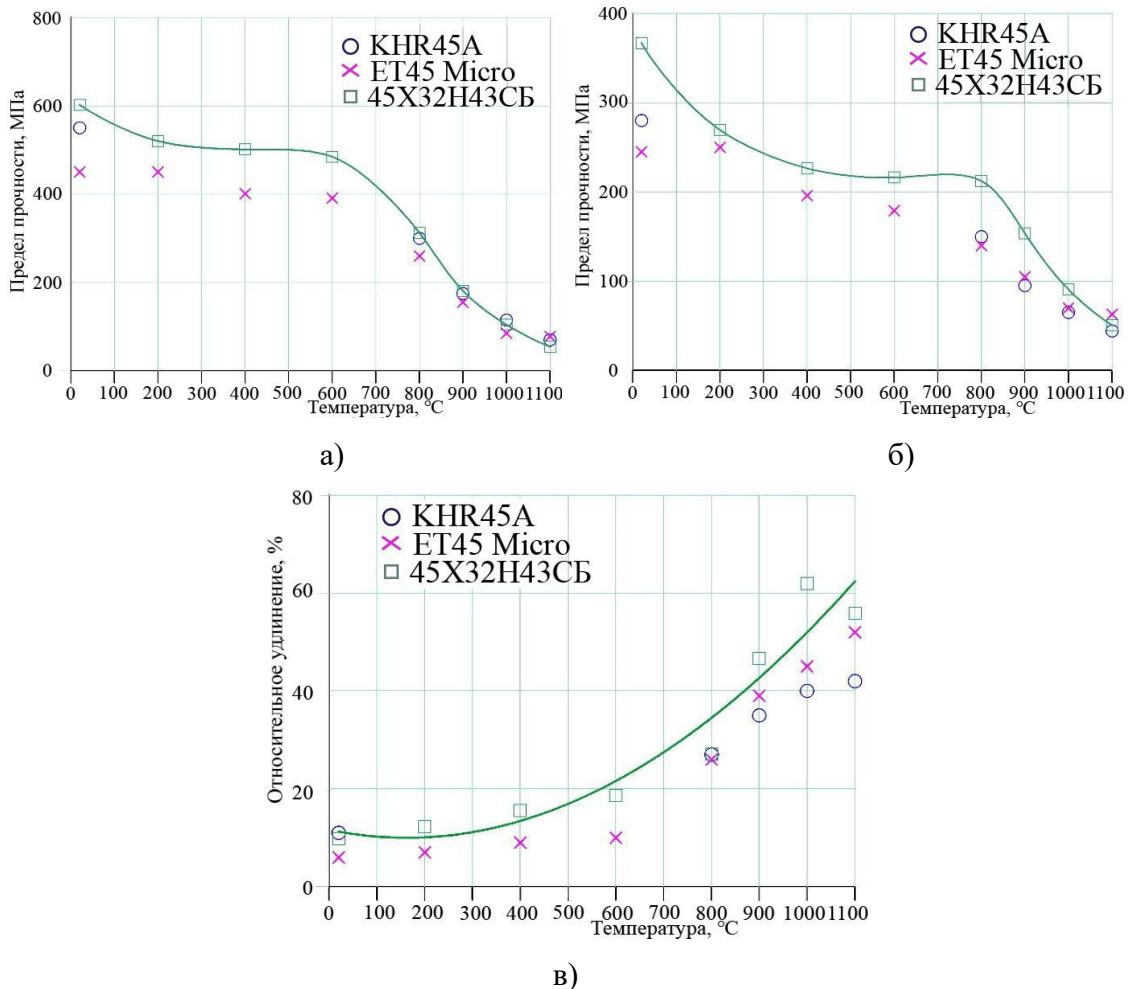


Рисунок 6.18 – Температурная зависимость предела прочности – а), предела текучести – б) и относительного удлинения – в) сплавов 45X32H43СБ, KHR45A и ET 45 Micro [287].

Показатель ползучести, рассчитанный по [288-289], в степенной зависимости

$$\dot{\epsilon}_i^c = B_c \sigma_i^{n_c} \quad (6.5)$$

приблизительно равен 7.0.

Таким образом, сплав 45X32H43СБ разработанный на основе проведенных исследований фазового состава модельных сплавов имеет повышенные пластические характеристики по сравнению с ранее разработанным сплавом 50X32H43B5C2B2, несколько уступая ему по прочности. Сетка карбидно-интерметаллидных выделений

после испытаний на длительную прочность при температурах 1100 °С и 1150 °С, рисунок 6.21, сохраняется, что свидетельствует о структурной стабильности сплава и его способности сопротивляться высокотемпературной ползучести. Дисперсная фаза после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С и 1150 °С представлена карбидами хрома и интерметаллидами системы Si-Cr-Ni-Nb-Fe-N (детали взаимодействия интерметаллидов с атмосферным азотом представлены в разделе 6.4).

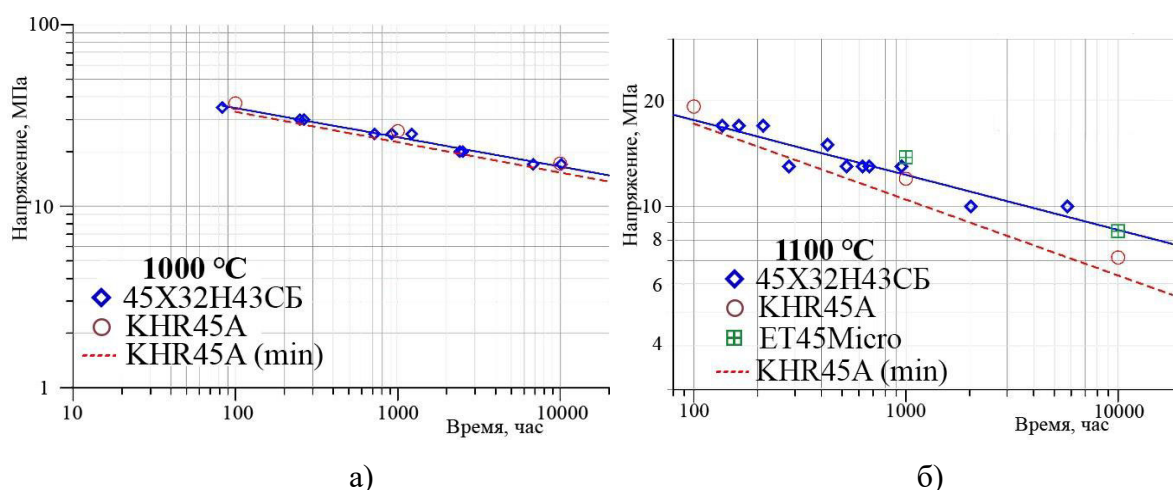


Рисунок 6.19 – Расчетные кривые длительной прочности сплава 45X32H43CB при температурах 1000 °С и 1100 °С (сплошные линии). Пунктирные линии – кривые минимальных значений длительной прочности сплава KHR45A при тех же температурах [287].

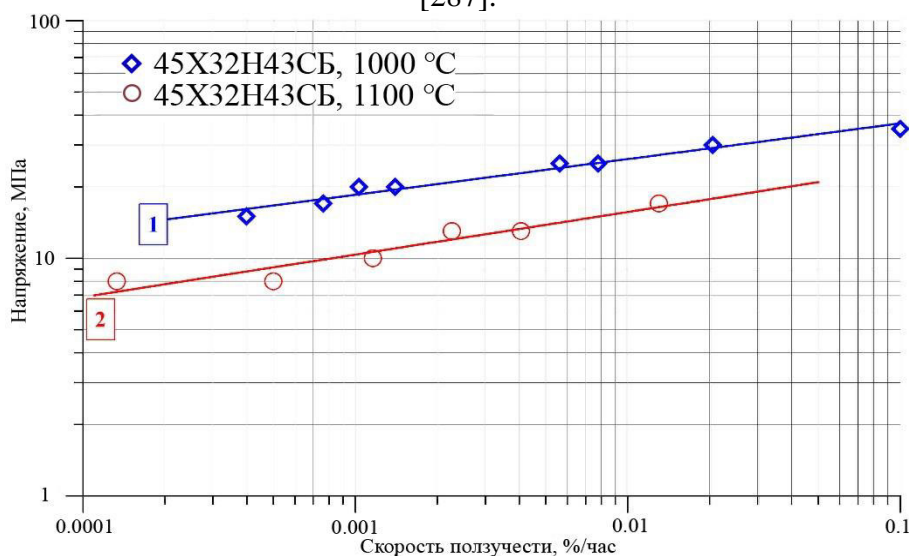
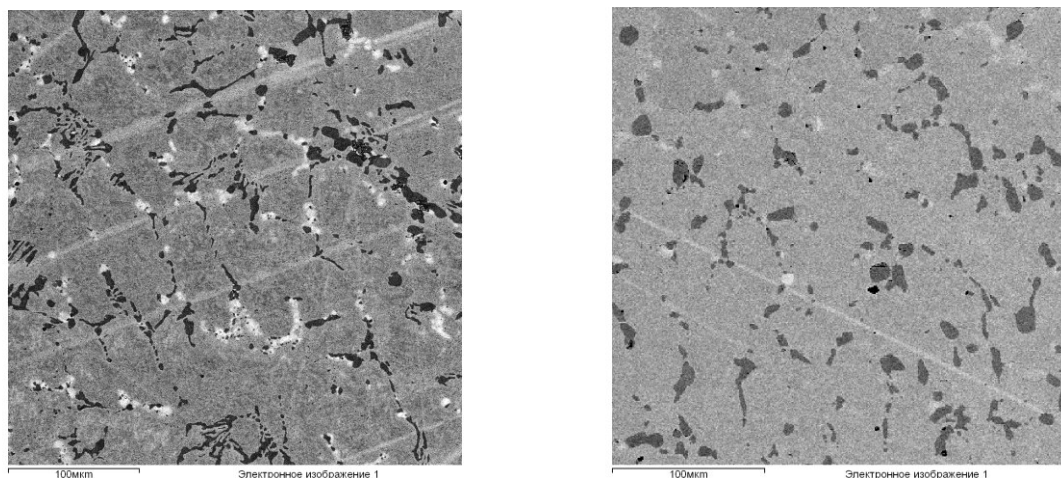


Рисунок 6.20 – Скорость установившейся ползучести сплава 45X32H43CB в логарифмических координатах $Lg \dot{\epsilon}$ - $Lg \sigma$ при двух температурах испытания [287].

Исследования фазового состава модельных сплавов с использованием разработанной методики позволили оптимизировать систему легирования жаропрочного сплава и разработать сплав 45X32H43CB с содержанием ниобия от 0.85 % масс. до 1.3 %

масс. Разработанный сплав может быть рекомендован для использования при температуре 1100 °С, по длительным механическим свойствам он не уступает зарубежным аналогам, а по кратковременным механическим свойствам несколько превосходит их.



а)

б)

Рисунок 6.21 – Сетка карбидно-интерметаллидных выделений после испытаний на длительную прочность сплава 45X32H43СБ при температуре 1100 °С – а) и 1150 °С – б).

6.4 Взаимодействие жаропрочных сплавов с атмосферным азотом

Отмеченное взаимодействие железохромникелевых сплавов с атмосферным азотом при исследованиях фазового состава сплава 45X32H43СБ после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С и выше приводит к необходимости более подробного рассмотрения этого вопроса. Тем более что в литературе он освещен достаточно слабо. Ряд авторов [171, 290, 291] отмечает взаимодействие с атмосферным азотом с образованием карбонитридов в приповерхностном слое и только МакЛеод [290] отмечает образования соединений азота при взаимодействии с фазами дисперсной системы, идентифицируя их как карбонитрид $M_6(C,N)$.

6.4.1 Взаимодействие в процессе изотермической выдержки при температуре 900 °С

При исследовании фазового состава образцов модельных сплавов после изотермической выдержки при температуре 900 °С в течение 100 часов установлено, что в соответствии с ранее выявленными закономерностями, разделы 5.2÷5.4, практически весь карбид ниобия трансформировался в интерметаллидную G-фазу, а высвободившийся при

этом превращении углерод образовал большое количество дисперсных вторичных карбидов хрома в окрестностях частиц G-фазы. Характерная микроструктура участка шлифа в окрестностях выделений G-фазы представлена на рисунке 6.22. Дисперсные темные частицы вторичного карбида хрома оконтуривают частицы G-фазы.

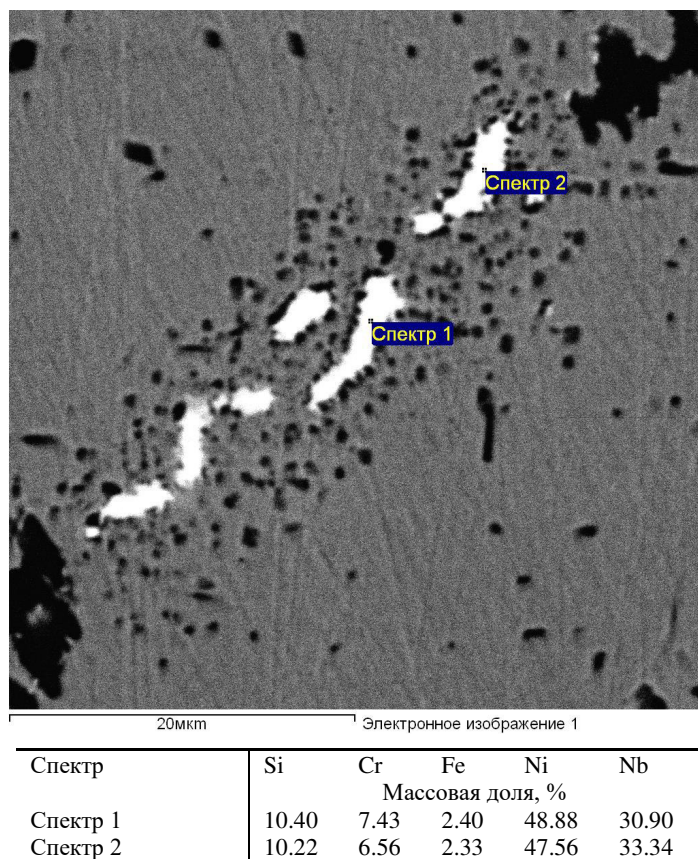


Рисунок 6.22 – Характерная микроструктура сплава 45X32H43СВ (содержание ниобия – 0.87 % масс.) в зоне выделений G-фазы после изотермической выдержки в течение 100 часов при температуре 900 °С. Состав выделений G-фазы.

При детальном анализе элементного состава выделений G-фазы установлено, что при практически постоянном стехиометрическом составе содержание железа лежит в пределах от 2 % масс. до 2.5 % масс., тогда как определяемое содержание хрома слегка варьируется и лежит в пределах от 3 % масс. до 9 % масс. Это может быть связано как с различной степенью изоморфного замещения элементов G-фазы, так и с артефактом за счет возбуждения излучения хрома от вторичных карбидов хрома, оконтуривающих частицы G-фазы. При этом постоянство состава частиц G-фазы в процессе изотермической выдержки сохраняется, так же как и частиц карбида хрома. При увеличении длительности изотермического отжига при температуре 900 °С до 1000 часов микроструктура выделений избыточных фаз по границам ячеек, в целом, сохраняется. Однако появляются изменения контраста изображения в пределах частиц и G-фазы, и

карбида хрома, рисунок 6.23. Кроме того, по границам крупных частиц карбида хрома появляются субмикронные выделения частиц более светлого контраста (отмечены на рисунке 6.23 стрелками), указывающие на наличие в них элементов с более высоким атомным номером по сравнению с основными матричными элементами (хромом, железом и никелем). На рисунке 6.23 представлено изображение микроструктуры сплава 45X32N43СБ (содержание ниобия – 0.87 % масс.) в зоне выделений G-фазы после изотермического отжига в течение 1000 часов при температуре 900 °С, а также состав выделений G-фазы.

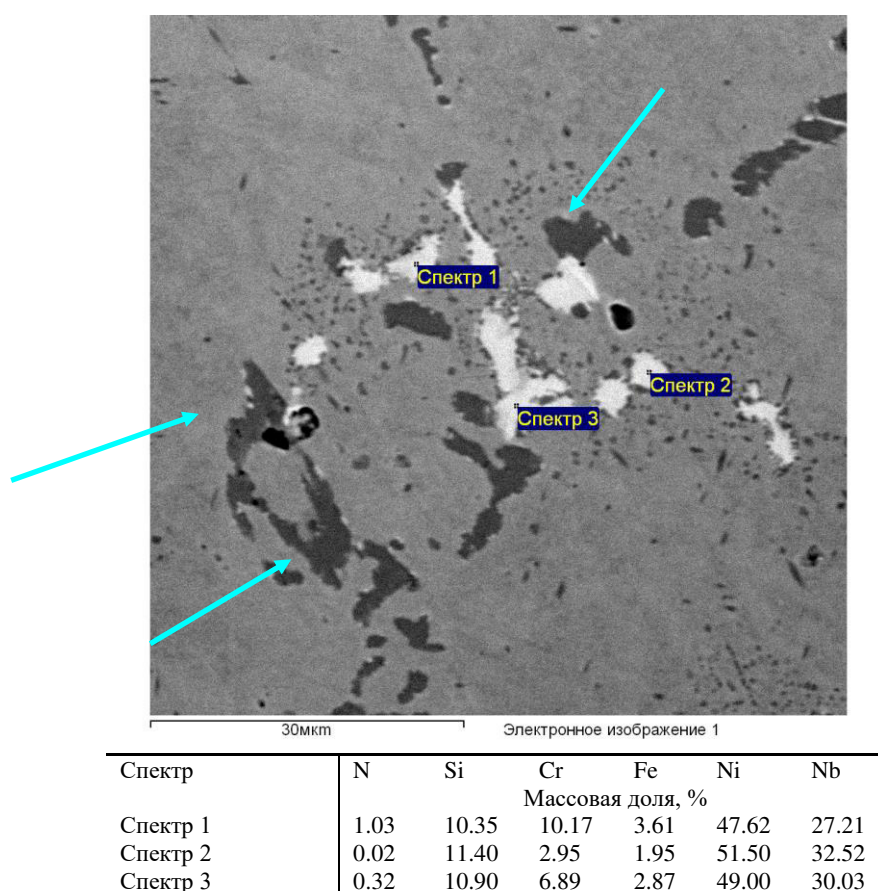


Рисунок 6.23 – Микроструктура сплава 45X32N43СБ (содержание ниобия – 0.87 % масс.) в зоне выделений G-фазы после изотермического отжига в течение 1000 часов при температуре 900 °С. Состав выделений G-фазы.

При детальном анализе частиц G-фазы установлено, что изменения контраста обусловлены изменением содержания в частицах хрома и железа, Спектры 1 и 3. Кроме того, увеличение содержания хрома и железа отчетливо коррелирует с увеличением содержания обнаруженного в частице азота. При этом наряду с частицами G-фазы измененного состава в микроструктуре присутствует и частица, сохранившая свой характерный состав, аналогичный составу частиц G-фазы после 100-часовой

изотермической выдержки. Можно предположить, что взаимодействие G-фазы с азотом, проникающим в сплав при длительной изотермической выдержке, дестабилизирует G-фазу и приводит к перестройке кристаллической решетки, сопровождающейся увеличением содержания хрома и железа.

Многочисленные выделения светлого контраста по границам карбидов хрома, рисунок 6.24, наблюдаемые при большом увеличении после изотермической выдержки в течение 1000 часов при температуре 900 °С, содержат кремний и ниобий. Однако достоверно идентифицировать эти выделения по элементному составу как G-фазу не представляется возможным, поскольку их размеры составляют 300÷400 нм, и при возбуждении рентгеновского спектра аналитический сигнал генерируется также и от окружающих фаз: карбида хрома и аустенитной матрицы.

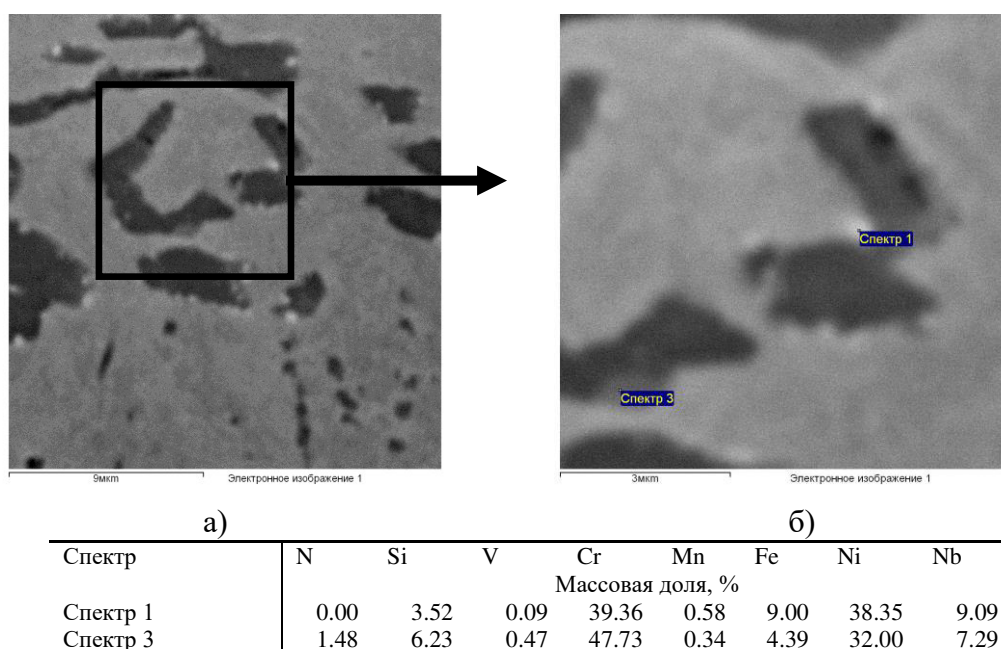


Рисунок 6.24 – Микроструктура сплава 45X32N43СВ (содержание ниобия – 0.87 % масс.) в зоне выделений карбидов хрома после изотермической выдержки в течение 1000 часов при температуре 900 °С. Состав выделений.

Тем не менее следует отметить два факта: во-первых, эти выделения не обнаружены после 100-часового отжига при температуре 900 °С, во-вторых, частицы карбида ниобия нанометрового диапазона размеров обнаружены при исследовании внутренней структуры частиц карбида хрома после изотермической выдержки при температуре 1150 °С, раздел 5.5.2. Не исключено, что в результате длительной изотермической выдержки в температурном диапазоне стабильности G-фазы произошла трансформация этих частиц в G-фазу субмикронного диапазона размеров. Следует также отметить, что диффузионный поток кремния и ниобия из аустенитной матрицы

способствует локализации этих частиц на границах карбида хрома. В периферийной части частицы карбида хрома, представленной на рисунке 6.24-б, Спектр 3, наблюдается выделение светло-серого контраста, в котором помимо повышенного содержания кремния и ниобия, обнаружен также и азот. Выделения с повышенным содержанием кремния и ниобия обнаружены не только на границах частиц карбида хрома, но и внутри них, рисунок 6.25.

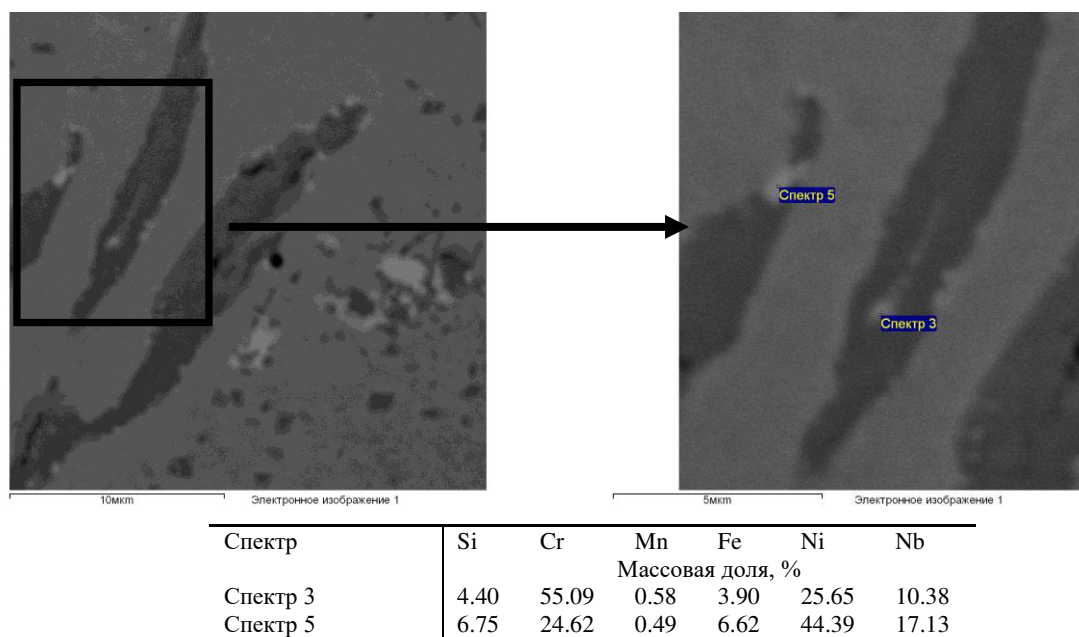


Рисунок 6.25 – Выделения с повышенным содержанием кремния и ниобия на границах и внутри частиц карбидов хрома в сплаве 45X32H43СБ (содержание ниобия – 0.87 % масс.) после изотермической выдержки в течение 1000 часов при температуре 900 °С. Состав выделений.

Таким образом, наблюдаемые после изотермической выдержки при температуре 900 °С в течение 1000 часов микроструктурные изменения, приводящие к образованию новых фаз, содержащих азот обусловлены взаимодействием сплава с атмосферным азотом, медленно проникающим в сплав через поверхностный оксидный слой. При этом происходят изменения состава как частиц G-фазы, так и частиц карбидов хрома. Для G-фазы изменения заключаются в увеличении содержания хрома и железа, сопровождающимся появлением в составе азота. Частицы карбида хрома, вероятно, взаимодействуют с субмикронными выделениями G-фазы, образующимися из включений нанометровых частиц карбида ниобия, в процессе длительной (до 1000 часов) изотермической выдержки при температуре 900 °С, причем этот процесс также сопровождается, а, вероятно, и инициируется взаимодействием с азотом. Очевидно, что связанные с проникновением азота процессы пойдут интенсивнее при повышении

температуры, в связи с чем, следует подробнее рассмотреть микроструктуру образцов после изотермической выдержки и испытаний на длительную прочность при температуре 1000 °С.

6.4.2 Взаимодействие с атмосферным азотом при температуре 1000 °С

В образце сплава 45X32H43СБ (содержание ниобия – 0.87 % масс.) после предварительной изотермической выдержки при температуре 1000 °С в течение 100 часов и последующих испытаний на длительную прочность при этой же температуре в течение 1335 часов микроструктурные изменения выглядят более отчетливо. На рисунках 6.26 и 6.27 представлены изображения микроструктуры с участками определения локального элементного состава.

На рисунке 6.26 отчетливо наблюдаются выделения еще одной фазы (помимо G-фазы и карбидов хрома) светло-серого контраста, близкого к контрасту аустенитной матрицы. Постоянство состава этих выделений, Спектры 1-3, подтверждает вывод о формировании новой фазы, содержащей азот. Отчетливо видно, что одним из субстратов для формирования новой фазы являются частицы G-фазы. На это указывают сохранившиеся фрагменты частиц G-фазы в центре выделений новой фазы, что позволяет сделать вывод о том, что процесс роста начинается на поверхности частиц G-фазы. На поверхности частиц карбида хрома также происходит формирование новой фазы. На это указывает отчетливый контур растущей фазы вокруг частицы карбида хрома, отмеченной на рисунке 6.26 стрелкой. На рисунке 6.27 представлен фрагмент микроструктуры, демонстрирующий, что карбиды хрома также активно участвуют в формировании новой фазы, являясь самостоятельным (без участия G-фазы) субстратом для нее.

Сопоставляя участки, представленные на рисунках 6.26 и 6.27, следует отметить, что частицы новой фазы, образующиеся на подложке G-фазы, имеют однородный контраст по всему наблюдаемому сечению и практически постоянный состав, тогда как для частиц, образующихся на подложке карбида хрома, наблюдаются заметные изменения контраста на изображении и отсутствие постоянства состава. По-видимому, это связано с различием кинетических условий и разной скоростью роста. В G-фазе находится достаточное количество ниобия и кремния для формирования новой фазы, а концентрация еще одного компонента, хрома, достаточно высока в аустенитной матрице, окружающей частицу, поэтому по мере проникновения азота в сплав начинается формирование новой

фазы. Напротив, высокая концентрация хрома в карбиде не обеспечивает быстрого роста, который, по-видимому, лимитируется диффузией наименее подвижного из компонентов, ниобия, содержание которого в окружающей частицу аустенитной матрице минимально [292].

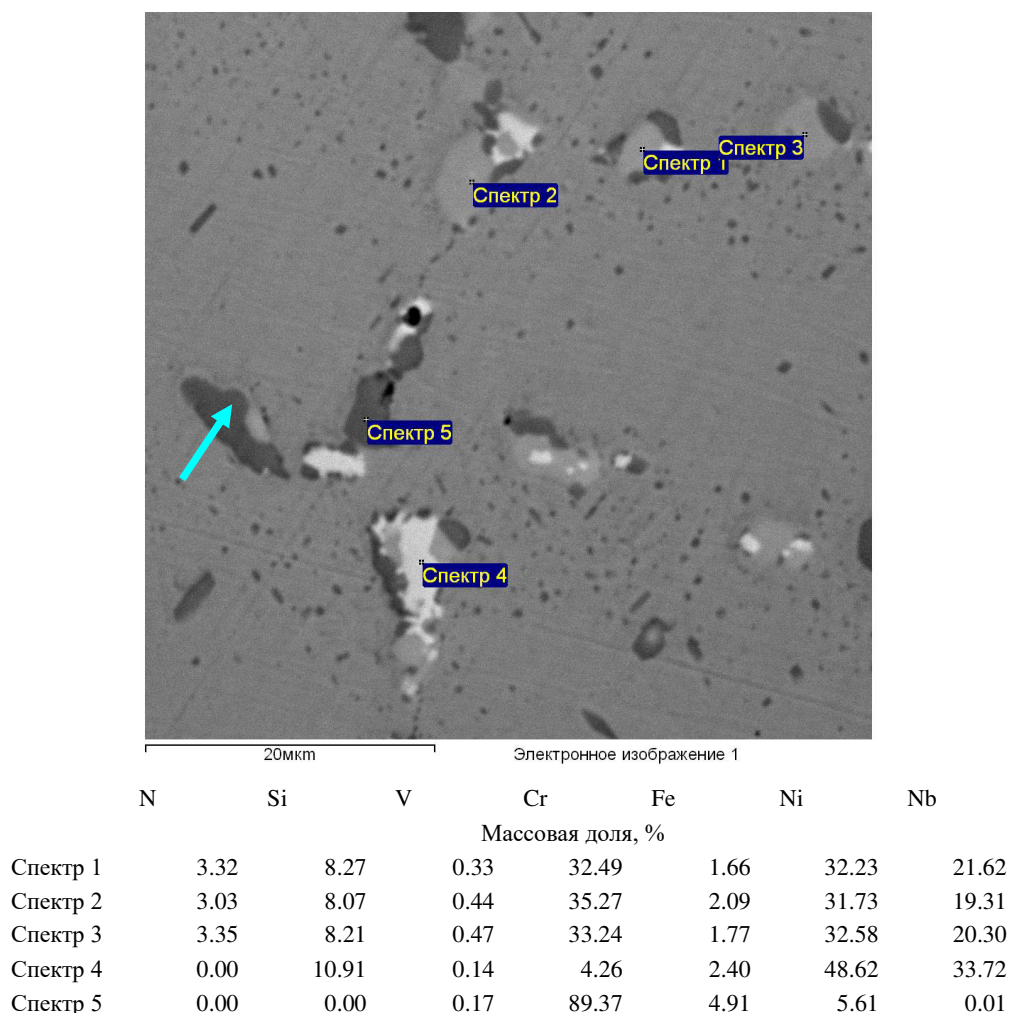
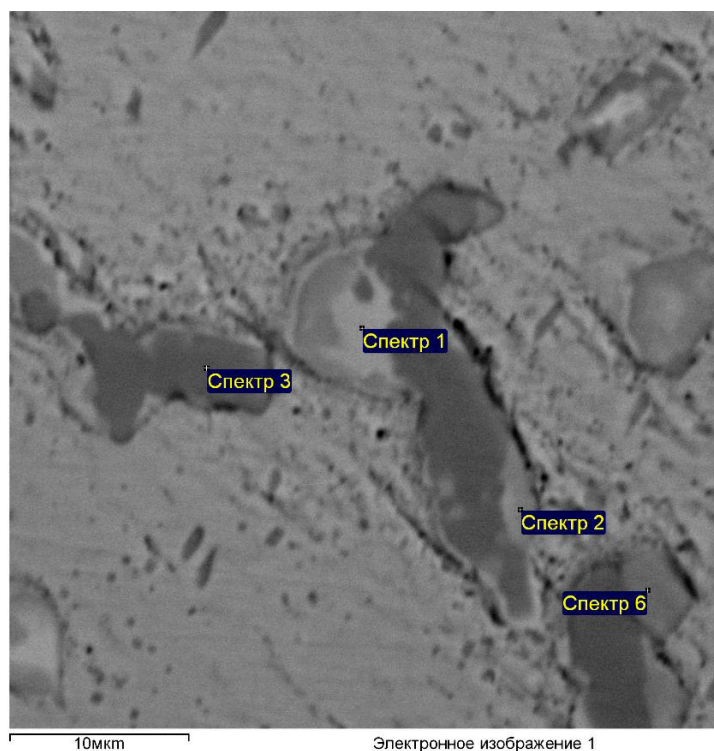


Рисунок 6.26 – Микроструктура сплава 45X32N43СВ (содержание ниобия – 0.87 % масс.) после изотермической выдержки в течение 100 часов при температуре 1000 °С и последующих испытаний на длительную прочность при этой же температуре в течение 1335 часов. Состав выделений.

В связи с принципиальным влиянием ниобия на рост новой азотсодержащей фазы весьма интересно детально исследовать элементный состав дисперсных фаз, образующихся после изотермической выдержки в течение 100 часов при температуре 1000 °С и последующих испытаний на длительную прочность при этой же температуре в течение 2281 часа модельного сплава базовой композиции 45X32N43, не содержащего ниобия. Несомненно, что отсутствие в составе этого сплава ниобия не может принципиально изменить условия проникновения атмосферного азота. На рисунке 6.28

представлено изображение и элементный состав образовавшихся дисперсных частиц, видны два типа фаз, различающихся по контрасту: более темные – карбиды хрома, более светлые – частицы азотсодержащей фазы на основе хрома, никеля и кремния.



Спектр	N	Si	V	Cr	Fe	Ni	Nb
	Массовая доля, %						
Спектр 1	0.82	8.65	0.48	35.89	1.91	33.69	18.54
Спектр 2	0.79	8.24	0.54	43.41	2.16	36.28	8.54
Спектр 3	0.00	0.17	0.00	88.72	4.93	5.95	0.34
Спектр 6	2.22	8.78	0.54	45.71	1.64	35.55	5.52

Рисунок 6.27 – Микроструктура сплава 45X32N43СВ (содержание ниобия – 0.87 % масс.) после изотермической выдержки в течение 100 часов при температуре 1000 °С и последующих испытаний на длительную прочность при этой же температуре в течение 1335 часов. Состав выделений.

Равномерность контраста в пределах наблюдаемых частиц и постоянство состава свидетельствуют об образовании новой фазы, содержащей азот. Сопоставление результатов элементного анализа азотсодержащей фазы в образце, содержащем ниобий, и без него наводит на мысль о сходстве их природы. В обоих случаях происходит значительное увеличение содержания кремния, в составе присутствуют также азот, хром и никель. Качественное различие состава фаз заключается лишь в присутствии ниобия. В Таблице 6.3 представлены рассчитанные атомные доли элементов для среднего состава частиц азотсодержащей фазы, определенных в образце сплава 45X32N43, содержащем 0.87 % масс. ниобия, и образце, не содержащем ниобия, после испытаний на длительную

прочность. Массовые доли взяты из данных состава, представленных на рисунках 6.26 и 6.28.

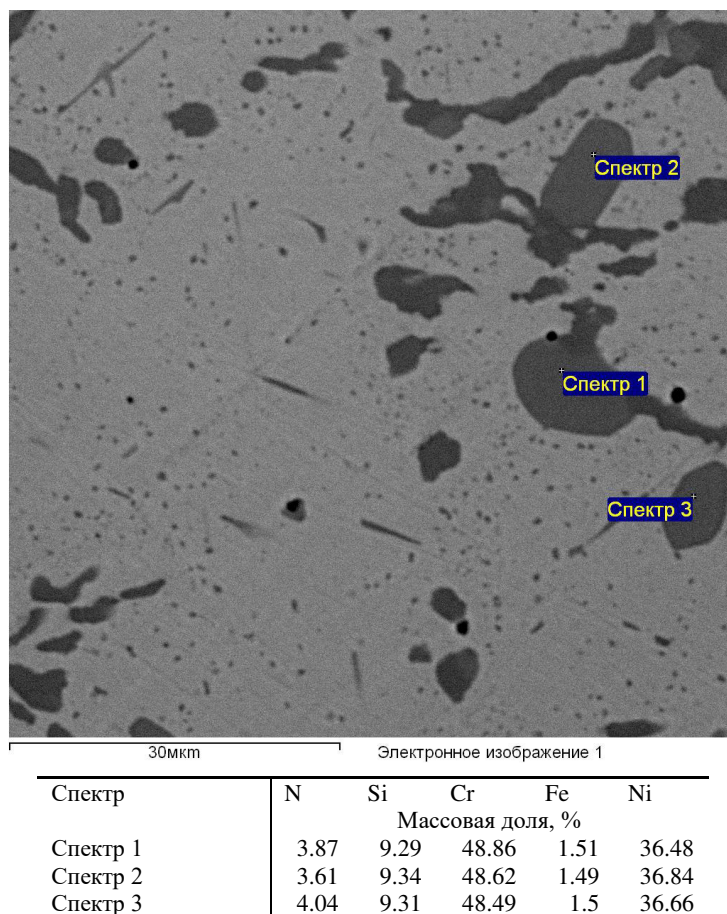


Рисунок 6.28 – Микроструктура модельного сплава 45X32N43C, не содержащего ниобия, после изотермического отжига в течение 100 часов при температуре 1000 °С и последующих испытаний на длительную прочность при этой же температуре в течение 2281 часа. Состав выделений.

Сопоставление результатов показывает, что различие не превышает 1%. Это достаточно близко к погрешности определения содержания для частиц небольшого размера. Значимое различие наблюдается только для ниобия и хрома, однако полученные значения разности близки между собой по абсолютной величине, но противоположны по знаку. Проведенное сопоставление косвенно подтверждает предположение о сходстве природы образующихся фаз систем Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N и Cr-Ni-Si-Fe-N, в случае изоморфного замещения ниобия хромом в решетке исследуемой фазы.

Таким образом, наметившийся после предварительной изотермической выдержки при температуре 900 °С эффект взаимодействия с атмосферным азотом с образованием азотсодержащей фазы, отчетливо проявляется при температуре 1000 °С. Обнаруженная фаза образуется как на субстрате из частиц G-фазы, так и из частиц карбида хрома,

причем наличие ниобия не является обязательным условием для ее образования, поскольку фаза подобной природы была обнаружена и в образце, не содержащем ниобия. При изотермической выдержке образцов сплава 45X26H33C2B2 при температуре 1150 °С также была обнаружена подобная азотсодержащая фаза [293], что указывает на закономерный характер ее появления независимо от изменений легирования жаропрочных железохромникелевых сплавов.

Таблица 6.3 – Сопоставление стехиометрического состава азотсодержащей фазы в образцах модельного сплава базовой композиции 45X32H43, не содержащего ниобия, и содержащего 0.87 % масс. ниобия, после изотермической выдержки в течение 100 часов при температуре 1000 °С и последующих испытаний на длительную прочность

Содержание ниобия, % масс.	N	Si	V	Cr	Fe	Ni	Nb
	Атомная доля, %						
0	12.46	15.11	0	42.50	1.22	28.71	0
0.87	11.63	14.72	0.41	32.60	1.65	27.94	11.05
Разность атомных долей	0.83	0.39	-0.41	9.90	-0.44	0.77	-11.05

Таким образом, наметившийся после предварительной изотермической выдержки при температуре 900 °С эффект взаимодействия с атмосферным азотом с образованием азотсодержащей фазы, отчетливо проявляется при температуре 1000 °С. Обнаруженная фаза образуется как на субстрате из частиц G-фазы, так и из частиц карбида хрома, причем наличие ниобия не является обязательным условием для ее образования, поскольку фаза подобной природы была обнаружена и в образце, не содержащем ниобия. При изотермической выдержке образцов сплава 45X26H33C2B2 при температуре 1150 °С также была обнаружена подобная азотсодержащая фаза [293], что указывает на закономерный характер ее появления независимо от изменений легирования жаропрочных железохромникелевых сплавов.

Очевидно, что атмосферный азот проникает в сплав через разделяющую реакционный фронт оксидную пленку. При этом азот может проникать в сплав, диффундируя по точечным дефектам оксидной пленки, либо непосредственно к поверхности металла через надрывы оксидной пленки, образующиеся при деформации, либо за счет напряжений роста пленки. Поскольку признаки взаимодействия с атмосферным азотом были обнаружены после изотермической выдержки при температуре 900 °С в течение 1000 часов, а при длительности процесса 100 часов продуктов взаимодействия обнаружено не было, можно заключить, что проникновение азота в сплав при этой температуре происходит достаточно медленно по механизму диффузии через

поверхностный оксидный слой. При испытаниях на длительную прочность происходит деформация металла, приводящая к образованию трещин в поверхностном оксидном слое, а также микротрещин в металле, выходящих на поверхность испытываемого образца. Для оценки микроструктурных изменений в жаропрочных сплавах при взаимодействии с азотом необходимо подробнее исследовать микроструктуру в зоне вторичных трещин и в приповерхностной зоне рабочей части образцов, испытываемых на длительную прочность.

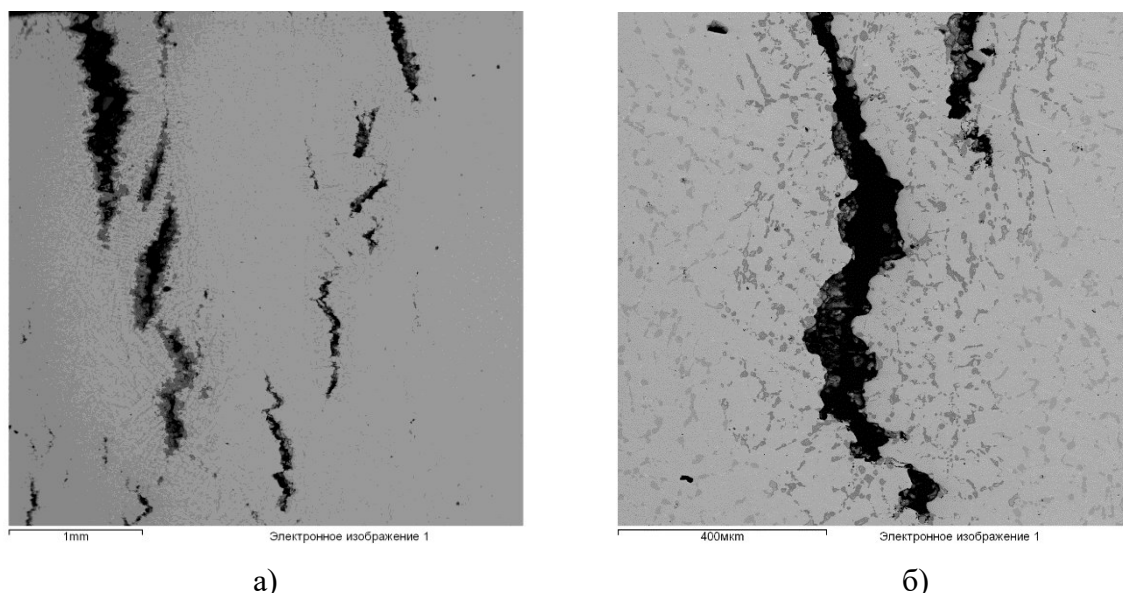
6.4.3 Взаимодействие жаропрочных железохромникелевых сплавов с азотом при испытаниях на длительную прочность

Поскольку взаимодействие аустенитного твердого раствора с атмосферным азотом происходит при высоких температурах, в результате окисления поверхности жаропрочного сплава возникает барьер из оксидного слоя, разделяющий реакционные фронты. В связи с этим скорость реакции лимитируется диффузией азота через оксидный слой. Проницаемость оксидного слоя для азота зависит от легирования сплава, определяющего структуру образующегося оксидного слоя. Диффузия будет происходить либо по точечным дефектам кристаллической структуры поверхностного оксида, либо по макродефектам типа микротрещин, возникающих в результате напряжений роста оксидного слоя, и обеспечивающих доступ атмосферных газов к поверхности металла. Наиболее эффективно атмосферный азот будет взаимодействовать с жаропрочными сплавами при испытаниях на длительную прочность при высоких температурах, когда при деформации под воздействием растягивающих напряжений будут происходить надрывы оксидного слоя. В связи с этим представляет значительный интерес анализ микроструктуры жаропрочных сплавов после испытаний на длительную прочность при высоких температурах и определения состава продуктов взаимодействия с азотом.

На рисунке 6.29 представлено изображение фрагмента шлифа жаропрочного сплава 45X32H43СБ, изготовленного из рабочей части образца после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °С. Сечение изготовлено в плоскости параллельной оси нагружения.

На подготовленном сечении наблюдаются многочисленные вторичные трещины, развивающиеся в направлении, перпендикулярном приложенной нагрузке. Даже при небольшом увеличении, рисунок 6.29-а, видны многочисленные выделения, оконтуривающие вторичные трещины, причем количество выделений, в основном,

коррелирует с величиной раскрытия трещин. При большем увеличении, рисунок 6.29-б, видно, что наблюдаемые выделения по размерам, морфологии и локализации, в основном, соответствуют дисперсным выделениям карбидов хрома, но имеют более низкий средний атомный номер (это видно по уровню контраста изображения в режиме обратноотраженных электронов).



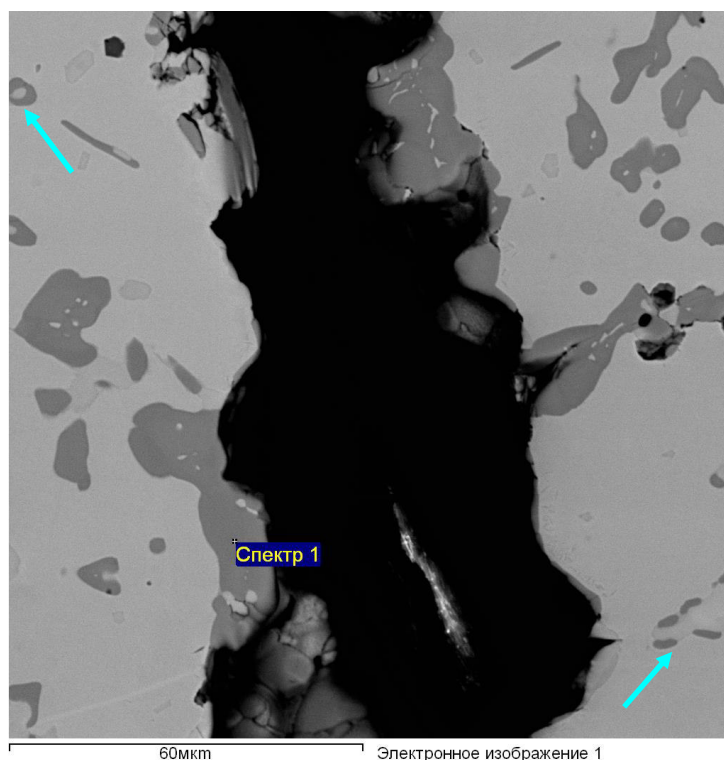
а)

б)

Рисунок 6.29 – Фрагмент шлифа жаропрочного сплава 45Х32Н43СБ после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °С – а), б).

На рисунке 6.30 представлены изображения выделений в окрестности вторичной трещины при более высоком увеличении и результаты локального элементного состава выделения. Полученные результаты позволяют идентифицировать наблюдаемые выделения как нитрид хрома. МакЛеод [290] и Войку [291] наблюдали подобные частицы в жаропрочных сплавах после длительной эксплуатации в составе установки по производству этилена и после длительной изотермической выдержки в лабораторной печи и идентифицировали их с использованием РСМА и ПЭМ как карбонитрид хрома стехиометрического состава $Cr_2(C,N)$. В составе частицы, представленной на рисунке 6.30, содержание углерода не превышало предела обнаружения (Спектр 1). При этом следует отметить, что определение углерода в металлах с использованием РСМА сопряжено со значительными трудностями, поскольку вследствие высокой сорбционной активности поверхности неблагородных металлов на них образуется тонкий адсорбированный слой монооксида углерода и углеводородов. В связи с этим при проведении анализа методом РСМА эквивалентная интенсивность сигнала углерода от этого слоя составляет величину от 3 до 7 % масс. даже на тщательно очищенной поверхности. Это приводит к тому, что предел обнаружения углерода определяется не чувствительностью спектрометра, а

флуктуациями сигнала, регистрируемого от этого поверхностного слоя. Практика проведения анализов металлов показывает, что предел обнаружения углерода вследствие описанной причины лежит в пределах от 1 до 1.5 % масс. Фактически отсутствует возможность определения растворенного в металле углерода, однако при этом оказывается возможным установить карбидную или иную природу выделений в металлах по локальному элементному составу путем сопоставления полученных значений массовой доли углерода на частице и рядом расположенном участке металлической матрицы.



Спектр	N	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W
	Массовая доля, %							
Спектр 1	7.83	86.22	0.98	1.70	0.88	0.85	0.65	0.90

Рисунок 6.30 – Выделения около вторичной трещины после испытаний сплава 45X32H43СВ на длительную прочность при температуре 1150 °С.

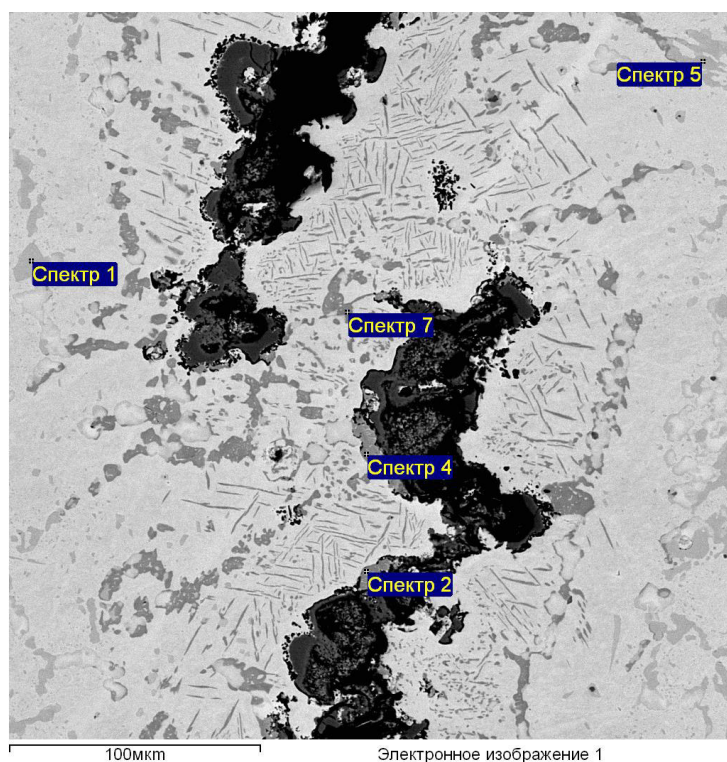
В данном случае содержание углерода в частице, представленной на рисунке 6.30, специально контролировалось сравнением сигналов углерода на частице и на металле, и значимых различий не обнаружено. Установленное отсутствие углерода в анализируемой частице около вторичной трещины позволяет заключить, что она представляет собой нитрид хрома Cr_2N , а не карбонитрид. При этом следует отметить, что в составе других подобных частиц, в частности, расположенных около внешней поверхности образца, испытываемого на длительную прочность, было обнаружено присутствие углерода на уровне 2÷2.5 % масс. Это позволяет заключить, что при взаимодействии с атмосферным азотом образуются как нитриды, так и карбонитриды хрома.

На представленном изображении в окрестностях вторичной трещины присутствуют также и частицы карбида хрома, они имеют более светлый контраст по сравнению с частицами нитрида хрома. Отдельные частицы карбидов оконтурены нитридами, образующимися на их поверхности (отмечены на рисунке 6.30 стрелками), что свидетельствует о трансформации карбидов хрома в нитриды/карбонитриды при взаимодействии с атмосферным азотом. Отмеченная при описании рисунка 6.29-а корреляция количества частиц нитридов/карбонитридов хрома с раскрытием трещины, по-видимому, обусловлена выходом на поверхность образца более раскрытых трещин, что обеспечивает приток атмосферного азота к «берегам» трещины в наблюдаемой плоскости шлифа.

Еще один интересный факт, косвенно подтверждающий трансформацию карбидов хрома в нитриды/карбонитриды – наличие в ряде частиц, представленных на рисунке 6.30 пор, заполненных аустенитным твердым раствором. Достоверность этого утверждения подтверждается анализом локального элементного состава материала внутри пор, а также практически полной идентичностью контраста материала внутри пор и окружающей частицу металлической матрицы. МакЛеод [290] предлагает модель образования подобных пор, также заполненных аустенитным твердым раствором для наблюдаемых им частиц карбида хрома Cr_7C_3 трансформировавшихся из частиц карбида хрома $Cr_{23}C_6$ в результате науглероживания внутренней поверхности реакционной трубы при длительной эксплуатации. По этой модели образующиеся кристаллиты карбида хрома Cr_7C_3 в процессе своего роста могут формировать замкнутые полости за счет преимущественного роста в определенных кристаллографических направлениях окружающего аустенитного кристаллита. Факт преимущественного роста нитридов/карбонитридов хрома в определенных направлениях подтверждается наблюдаемой морфологией частиц в окрестностях вторичной трещины. На рисунке 6.30 наблюдаются как глобулярные частицы, в основном, с наличием пор внутри них, так и сильно вытянутые пластинчатые частицы. Есть основания полагать, что глобулярные частицы сформировались из карбидов хрома в результате образования зародышей нитрида хрома на границе раздела карбид хрома – аустенитный раствор и дальнейшего их роста за счет хрома, содержащегося в карбиде в значительном количестве. Такой механизм естественен при незначительном потоке азота в металл. Пластинчатые частицы, вероятно, образовались непосредственно в аустените при значительном пересыщении твердого раствора при большом потоке азота в металл. Скорость роста этих частиц в различных кристаллографических направлениях значительно различается, в результате чего формируются пластинчатые кристаллиты.

Следует отметить, что наблюдаемые морфологические типы нитридов/карбонитридов хрома оказывают принципиально различное воздействие на длительную прочность жаропрочного сплава. Глобулярные частицы растут, в основном, за счет хрома, связанного в карбиды, и не приводят к значительному обеднению аустенитного раствора, в то время как пластинчатые частицы растут исключительно за счет хрома, присутствующего в аустенитном твердом растворе замещения, что приводит к его значительному обеднению и, в конечном итоге, к локальному снижению сопротивления деформации.

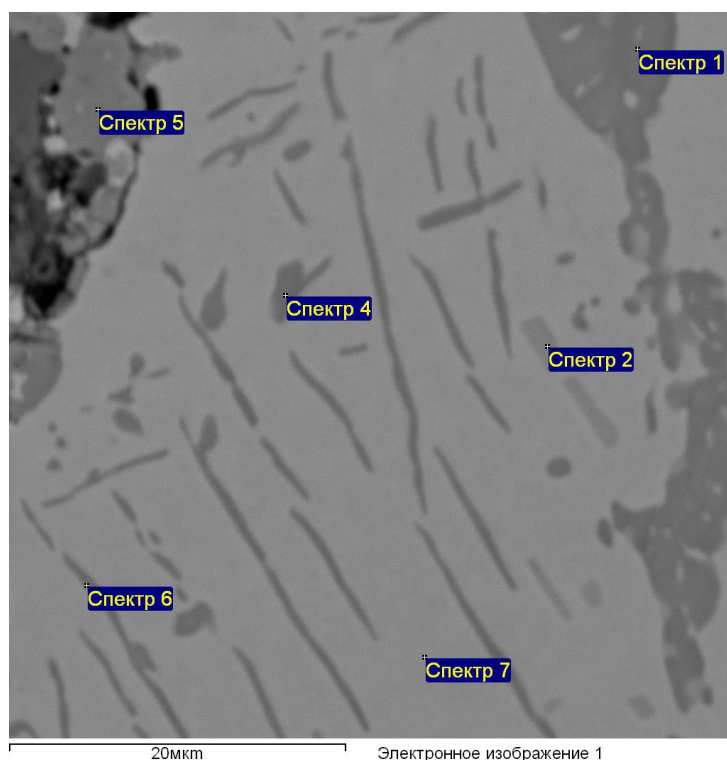
Подтверждение факта превращения частиц карбида хрома в нитрид хрома в результате проникновения азота в аустенитный твердый раствор через вторичную трещину представлено для участка шлифа образца 45X32H43СБ после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С в окрестностях вторичной трещины, рисунок 6.31.



	C	N	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	W
	Массовая доля, %							
Спектр 1	6.61	-	79.45	4.68	4.97	0.11	1.53	2.65
Спектр 2	-	10.45	81.83	2.85	2.95	0.25	0.69	0.98
Спектр 4	-	11.42	80.83	2.84	3.03	0.37	0.58	0.92
Спектр 5	6.43	-	79.26	5.07	5.11	0.05	1.43	2.65
Спектр 7	0.00	10.42	84.63	1.77	1.21	0.26	0.66	1.06

Рисунок 6.31 – Нитриды и карбиды хрома в окрестностях вторичной трещины в образце 45X32H43СБ после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С.

Глобулярные частицы, расположенные непосредственно у трещины, представляют собой нитриды хрома, Спектры 2, 4, 7, тогда как более удаленные от трещины частицы аналогичной морфологии представляют собой карбид хрома, Спектры 1, 5. Сопоставляя состав частиц карбида и нитрида хрома, следует отметить, что в нитридах значительно меньше содержание железа и никеля, карбидообразующих вольфрама и молибдена, однако несколько больше содержание ниобия. В окрестностях трещины наблюдается большое количество пластинчатых нитридов хрома, что свидетельствует о значительном потоке атмосферного азота, проникшего в аустенитный раствор по трещине, минуя диффузионный барьер оксидного слоя. На рисунке 6.32 представлено укрупненное изображение участка шлифа с пластинчатыми нитридами хрома.



Спектр	N	Si	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	W
	Массовая доля, %							
Спектр 1	8.06		82.73	2.37	3.06	0.30	1.25	2.23
Спектр 2	2.74	8.26	42.63	5.22	37.95	1.80	1.05	0.36
Спектр 4	7.37	0.16	73.12	6.89	11.10	0.41	0.27	0.69
Спектр 5	8.14		84.56	1.82	1.25	0.41	1.28	2.55
Спектр 6	6.20	0.38	51.88	13.52	26.65	0.40	0.38	0.59
Спектр 7		1.27	23.64	22.49	51.60	0.19	0.38	0.42

Рисунок 6.32 – Участок шлифа с пластинчатыми нитридами в окрестностях вторичной трещины в образце 45X32H43СВ после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С.

Результаты элементного анализа показывают, что состав пластинчатого нитрида, Спектр 6, практически не отличается от состава глобулярных нитридов, Спектры 1, 4, 5.

Зарегистрированное более высокое содержание железа и никеля, Спектр 4, 6, обусловлено малым размером частиц, вследствие которого возбуждаются линии элементов, присутствующих в окружающей частицу металле. Анализ состава аустенитного твердого раствора, Спектр 7, показывает его значительное обеднение хромом, что обусловлено формированием большого количества частиц нитридов хрома. За счет обеднения хромом возрастает содержание никеля в твердом растворе.

Нитриды/карбонитриды хрома присутствуют также в зоне, примыкающей к внешней поверхности образца, после испытаний на длительную прочность. На рисунке 6.33 представлено изображение фрагмента приповерхностного слоя образца сплава 45X32N43СБ после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °С.

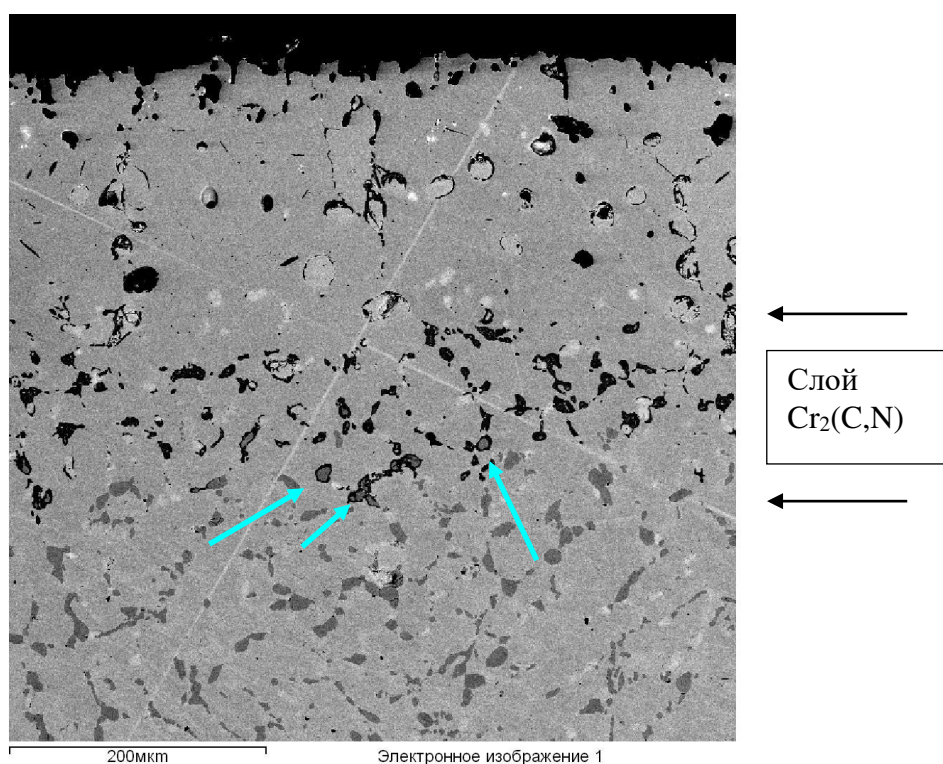


Рисунок 6.33 – Приповерхностный слой после испытаний сплава 45X32N43СБ на длительную прочность при температуре 1150 °С.

У наружной поверхности металла на расстоянии до 200 мкм практически отсутствует сетка дисперсных выделений карбидов, очевидно, это обусловлено образованием обезуглероженного слоя в результате взаимодействия с окислительной атмосферой. За обезуглероженным слоем наблюдается слой нитридов/карбонитридов хрома, образовавшийся за счет диффузии азота через поверхностный оксидный слой, состоящий преимущественно из оксидов хрома и кремния [294-298]. В связи с селективным окислением хрома и кремния при образовании слоя оксидов

приповерхностный слой сплава обеднен этими элементами, что также способствует образованию нитридов/карбонитридов хрома на некотором расстоянии от поверхности, несмотря на более высокое содержание азота непосредственно у поверхности при его диффузионном проникновении через оксидный слой. На представленном изображении отчетливо видно, что на участке слоя, расположенном ближе к наружной поверхности трансформация карбидов хрома в нитриды/карбонитриды завершилась, в то время как на удаленной от поверхности стороне слоя присутствуют карбиды хрома, оконтуренные карбидами/карбонитридами более темного контраста (отмечены на рисунке 6.33 стрелками), свидетельствующие о незавершенности превращения.

На более удаленных от поверхности участках исследуемого образца наблюдается сетка дисперсных выделений карбидов хрома и азотсодержащей фазы, близкой по составу к фазе, описанной в разделе 6.4.2. Аналогичная структура наблюдается по всему сечению образца, что указывает на проникновение азота до центра испытываемого образца после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °С. Напротив, для образца после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С в центре образца процесс трансформации не завершился, что позволило наблюдать промежуточные стадии превращения. На рисунке 6.34 представлен фрагмент поверхности шлифа, расположенный на расстоянии примерно 0.5 мм от наружной поверхности испытываемого образца.

В нижней части кадра расположена частица в стадии незавершенной трансформации в фазу системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N, об этом свидетельствуют вариации контраста в центральной области частицы, обусловленные различным содержанием ниобия, Спектры 2 и 3. Кремний и никель уже достигли содержания, характерного для фаз этого типа, содержание ниобия несколько меньше, недостаток ниобия компенсируется более высоким содержанием хрома. Периферийные области частицы уже трансформировались в нитрид хрома, что указывает на значительное содержание азота на этом участке образца. Также следует отметить, что на исследуемом участке завершилась трансформация карбида хрома в нитрид, Спектры 6 и 8. Более того, на отдельных участках частиц нитрида хрома происходит накопление никеля и хрома, а также, более медленно, ниобия, Спектры 1 и 4, что также свидетельствует о начальной стадии превращения нитрида хрома в фазу системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N. Следует отметить, что на исследуемом участке проведено измерение фонового сигнала углерода, позволяющее сделать заключение о содержании углерода ниже предела обнаружения в исследуемых частицах дисперсной фазы, Спектры 9 и 10. Результаты определения состава аустенитного твердого раствора свидетельствуют о его обеднении хромом и кремнием.

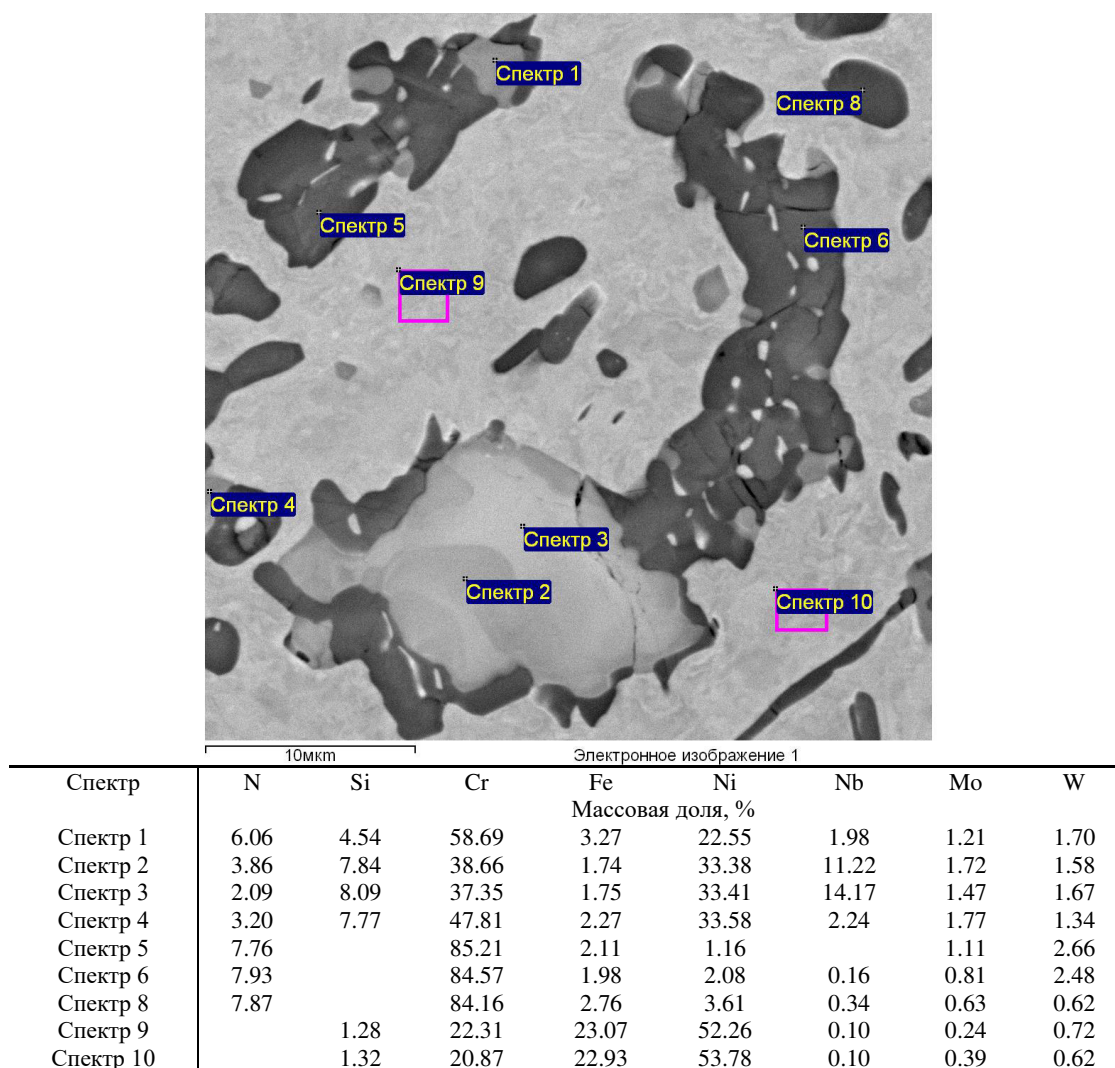


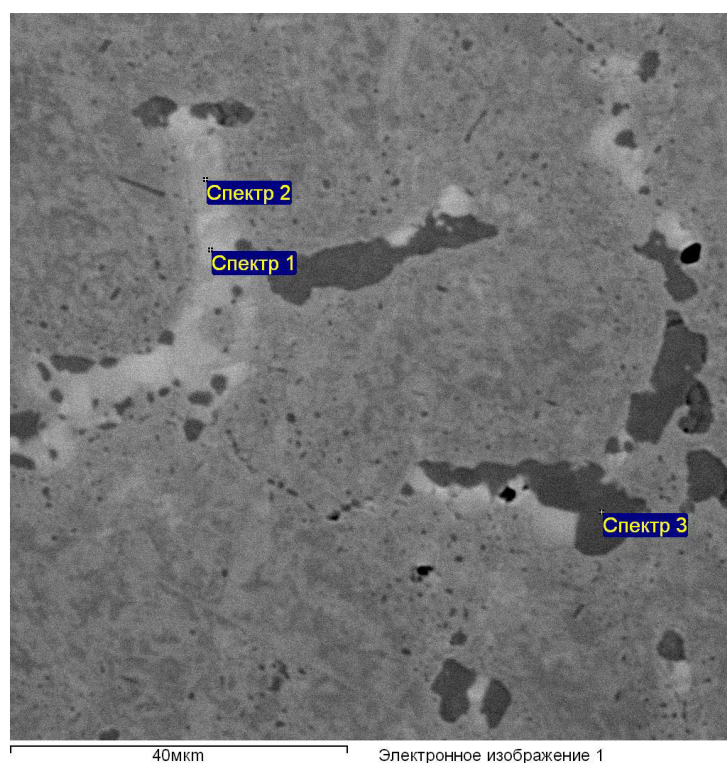
Рисунок 6.34 – Дисперсные выделения на расстоянии 0.5 мм от поверхности в сплаве 45X32N43СВ после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С.

В центральной части исследуемого образца также наблюдается незавершенный процесс трансформации дисперсных фаз в фазу системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N, рисунок 6.35. Для светлых частиц наблюдаются вариации контраста, обусловленные различным содержанием ниобия, Спектры 1 и 2. При этом на участке «Спектр 1» обнаружено содержание углерода, превышающее предел обнаружения, тогда как на участке «Спектр 2» углерода не обнаружено, а содержание азота несколько больше по сравнению с соседним участком этой же частицы. В частицах карбида хрома азота не обнаружено, Спектр 3, однако по их периферии появляются участки светлого контраста подобные частице, на которой накоплены спектры 1 и 2. В то же время по периферии частицы светлого контраста наблюдаются мелкие выделения частиц карбида хрома, указывающие на замещение углерода азотом, избыточный углерод связывается хромом. Аналогичное оконтуривание карбидами наблюдали Ши и Липпольд [171] в результате трансформации карбида ниобия в G-фазу.

Таким образом, при диффузионном проникновении азота через поверхностный оксидный слой не происходит значительного обеднения аустенитного раствора хромом, азот, взаимодействуя с карбидом ниобия, вытесняет углерод, образуя фазу на основе Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N.

Влияние разлегирования аустенитного твердого раствора хромом в результате образования нитридов/карбонитридов хрома при больших потоках азота, проникающего к металлу по микротрещинам показано при анализе микроструктуры участка шлифа образца модельного сплава базовой композиции 45X32H43C, содержащего 1.34 % масс. ниобия, после испытаний на длительную прочность при температуре 1000 °С, рисунок 6.35. При небольшом увеличении видно, что параллельно траектории развившейся магистральной трещины присутствуют также вторичные трещины, рисунок 6.36-а. В металле, примыкающем к поверхности разрушения, рисунок 6.36-б, наблюдается большое количество выделений. При более высоком увеличении, рисунок 6.36-в, наблюдаются пластинчатые частицы темно-серого контраста и блочные более светлые, оконтуренные выделениями, весьма близкими по контрасту к пластинчатым частицам. Идентификация частиц по результатам локального элементного анализа позволила заключить, что светло-серые выделения представляют собой азотсодержащую фазу системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N, наблюдаемую ранее при взаимодействии сплава с азотом при испытаниях на длительную прочность, раздел 6.4.2, а темно-серые пластинчатые и выделения, оконтуривающие светло-серые частицы, представляют собой карбонитриды хрома. Заключение о карбонитридной природе обнаруженных частиц, продуктов взаимодействия с азотом, сделано на основе качественно наблюдаемого превышения фонового сигнала углерода при анализе пластинчатых выделений.

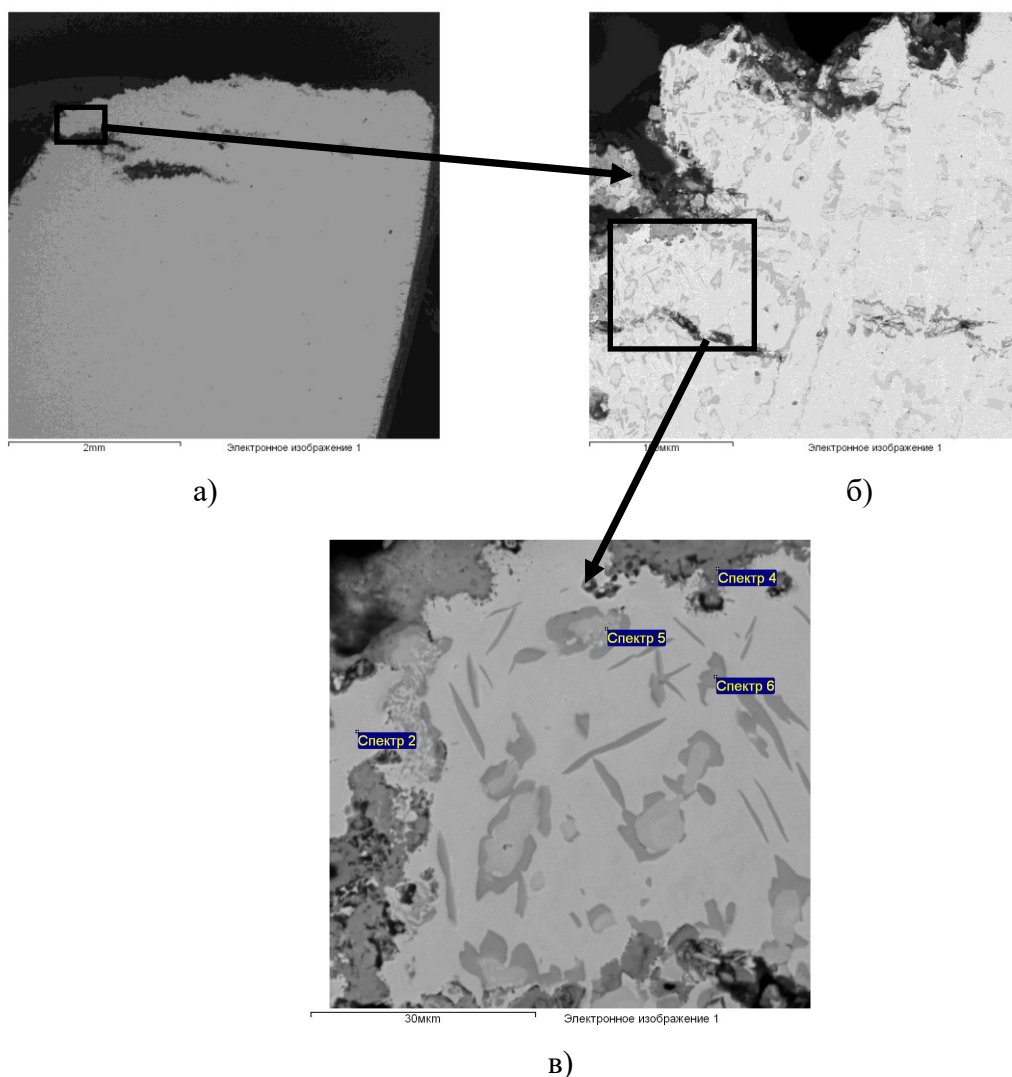
Локализованное образование соединений с азотом, содержащих значительное количество хрома приводит к существенному разлегированию аустенитной матрицы хромом до 11 % масс., Спектр 2, рисунок 6.36. Кроме того, обеднение приповерхностных участков хромом происходит также вследствие его селективного окисления. Результаты элементного анализа оксидного слоя, образовавшегося на поверхности вторичной трещины, свидетельствуют о его значительном обогащении хромом, Спектр 4, рисунок 6.36. Разлегирование по хромом за счет связывания его азотсодержащими соединениями, в первую очередь, карбонитридами, и оксидным поверхностным слоем приводит к локальному снижению сопротивления деформации и развитию ползучести в зонах проникновения азота, рисунки 6.36-б и 6.37. Аналогичная картина наблюдается и в окрестностях вторичных трещин на значительном расстоянии от поверхности разрушения.



Спектр	C	N	Si	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	W
Спектр 1	2.03	3.03	7.36	32.24	1.86	31.58	18.16	2.23	1.52
Спектр 2		3.40	7.63	35.09	1.91	33.05	15.48	2.18	1.30
Спектр 3	3.48	0.00	0.00	81.81	4.80	5.26	0.08	1.60	2.96

Рисунок 6.35 – Дисперсные выделения на расстоянии 2.5 мм от поверхности в сплаве 45X32H43СБ после испытаний на длительную прочность при температуре 1100 °С.

Таким образом, взаимодействие с атмосферным азотом с образованием карбонитридов происходит при резком и значительном проникновении азота в сплав через разрывы поверхностной оксидной пленки и образующиеся вторичные трещины, выходящие на внешнюю поверхность испытываемого образца. Это приводит к обеднению аустенитной матрицы хромом и снижению сопротивления деформации. Последующее залечивание оксидного слоя за счет взаимодействия с атмосферным кислородом уменьшает поток азота в сплав, однако, также обедняет аустенитную матрицу хромом за счет его селективного окисления и переходу в оксид. При диффузионном механизме проникновения азота через поверхностный оксидный слой он связывается карбидами ниобия и хрома. При этом резкого обеднения аустенитной матрицы хромом не происходит, так как концентрация хрома в образующихся из карбида ниобия азотсодержащих фазах меньше по сравнению с карбонитридами хрома, а при образовании азотсодержащей фазы из карбида хрома никель и кремний выводятся из аустенитной матрицы, в результате этого концентрация хрома в ней повышается.



Спектр	N	O	Si	Cr	Fe	Ni	Nb
	Массовая доля, %						
Спектр 2	-	-	0.56	11.1	19.37	68.84	0.13
Спектр 4	-	33.46	1.93	33.57	24.55	6.23	0.26
Спектр 5	5.25	-	8.16	39.78	2.4	34.32	10.08
Спектр 6	9.95	-	0.42	61.44	9.7	18.07	0.42

Рисунок 6.36 – Микроструктура модельного сплава базовой композиции 45X32N43C, содержащего 1.34 % ниобия, после испытаний на длительную прочность при температуре 1000 °С при различных увеличениях, 20 крат – а), 330 крат – б), 1800 крат – в). Состав выделений.

На рисунке 6.37 представлены различные пути проникновения азота в сплав 45X26N33C2B2 при испытаниях на длительную прочность при температуре 1150 °С. В верхней части изображения испытываемого образца видно, что при температуре 1150 °С оксидная пленка, образующаяся на поверхности, достаточно эффективно защищает металл от проникновения азота по диффузионному механизму. Присутствие карбонитридов (частиц более темного контраста) хрома и азотсодержащей фазы

наблюдается только в зоне деформации рабочей части образца, причем с увеличением деформации толщина слоя карбонитридов растёт. Очевидно, что проникновение азота происходит преимущественно через разрывы оксидной пленки, залечиваемые окислением. Увеличение потока азота через растущие вторичные трещины и при формировании магистральной трещины приводит к образованию большого количества карбонитридов и локализованной деформации в зоне разлегирования сплава.

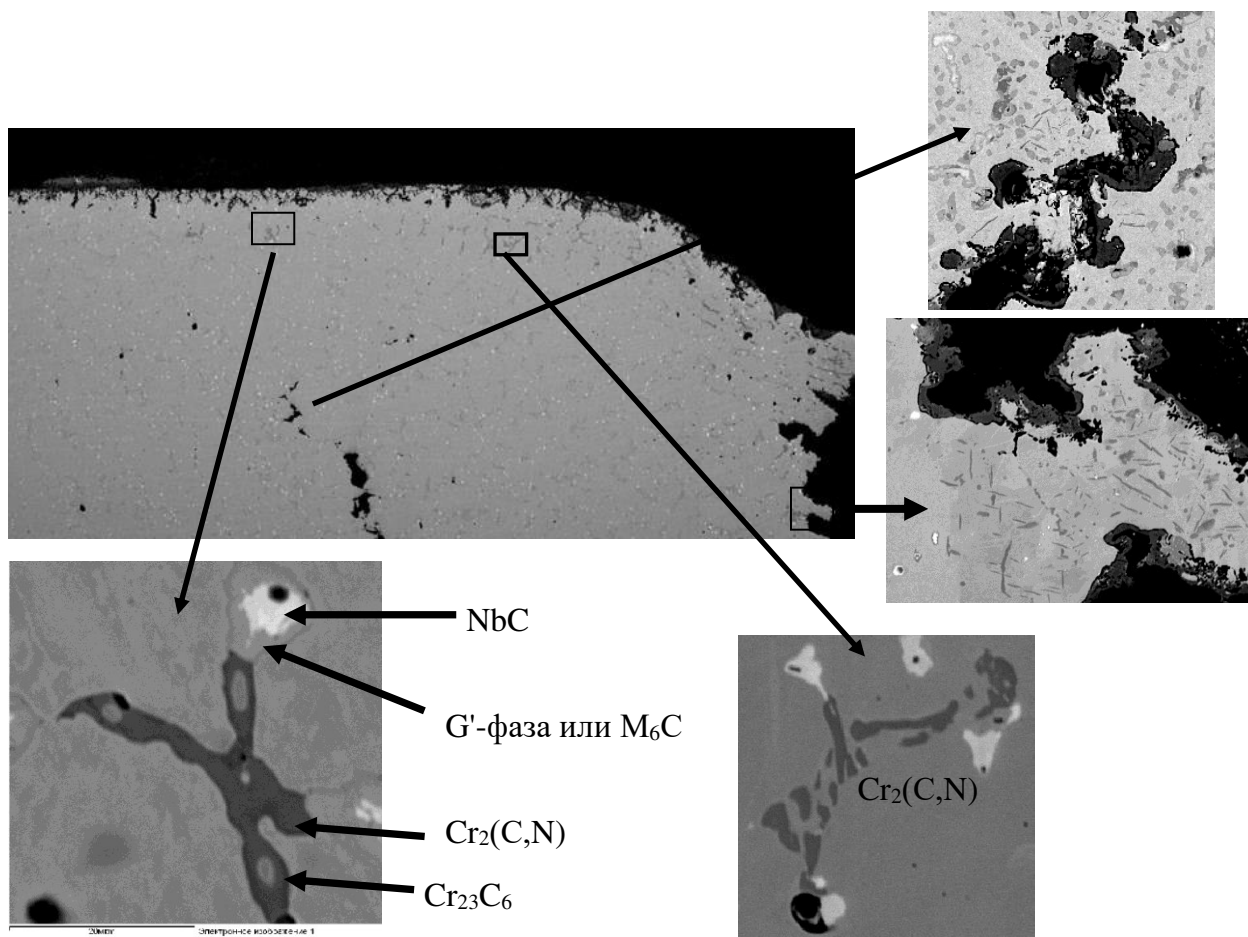


Рисунок 6.37 – Схема проникновения атмосферного азота при испытаниях на длительную прочность сплава 45X26H33C2B2 при температуре 1150 °С.

Таким образом, взаимодействие жаропрочных сплавов с атмосферным азотом необходимо принимать в расчет при интерпретации результатов испытаний на длительную прочность. Существенное влияние на время до разрушения образца при температурах 1000 °С и выше может оказывать проницаемость поверхностного оксидного слоя для азота, способность деформироваться без образования сквозных трещин, а также способность быстро «залечивать» возникшие надрывы. Фазы дисперсной системы (карбид ниобия и карбиды хрома) жаропрочных сплавов способны связывать атмосферный азот при небольших скоростях его проникновения в металл, обеспечивая высокий уровень

легирования хромом аустенитной матрицы. При больших потоках азота, возникающих при надрывах оксидного слоя и образовании трещин, выходящих на внешнюю поверхность образца, образуется значительное количество карбонитридов хрома, происходит обеднение аустенитной матрицы хромом, что приводит к снижению сопротивления деформации. Этот же фактор важен и для ресурса оборудования нефтехимического синтеза. Правильный расчет конструкций, снижающий возможность деформации за счет нагрузок, вибраций, дилатации при изменении температуры позволит увеличить рабочий ресурс оборудования. В связи выявленным отрицательным явлением деградации свойств за счет взаимодействия с атмосферным азотом весьма важной становится проблема жаростойкости. Формирование на поверхности плотного оксидного слоя, способного деформироваться при рабочих температурах без образования разрывов может также существенно повышать ресурс оборудования.

6.5 Идентификация азотсодержащей фазы в жаропрочных сплавах

В связи со значительными структурно-фазовыми изменениями жаропрочных сплавов, выявленными в результате взаимодействия с атмосферным азотом при изотермической выдержке и испытаниях на длительную прочность при температуре свыше 900 °С, актуален вопрос об идентификации продуктов реакции. Результаты элементного анализа выявленных фаз рассмотрены в разделе 6.4. Для однозначной идентификации продуктов взаимодействия с азотом необходимо установить тип и параметры кристаллической решетки обнаруженных фаз. Представляется необходимым предварительно рассмотреть сведения об анализируемых азотсодержащих фазах, имеющиеся в научной литературе, опубликованных сведений очень мало.

Группа французских исследователей во главе с Войку [291] исследовали дисперсные фазы в сплаве типа HP40-Nb после лабораторной изотермической выдержки при температуре 1000 °С длительностью от 3 до 9 месяцев. Исследования проведены на шлифах с использованием РСМА и на тонких фольгах с использованием ПЭМ после окончательного утонения в установке ионного травления PIPS. Авторы исследования обнаружили в приповерхностном слое на глубине менее 1 мм карбонитриды хрома и идентифицировали их с использованием ПЭМ по кристаллической решетке как Cr_2N с гексагональной решеткой (группа точечной симметрии $P31m$, $a=0.475$ нм, $c=0.444$ нм). Отмечая присутствие углерода в исследуемых частицах, было предложено окончательно идентифицировать обнаруженную в приповерхностном слое фазу как карбонитрид хрома

$\text{Cr}_2(\text{C},\text{N})$. Кроме того, при исследовании шлифов на расстоянии до 2.5 мм от поверхности авторами была обнаружена фаза, содержащая 2 % масс. азота, 5÷8 % масс. кремния, 33÷43 % масс. хрома, 30÷33 % масс. никеля, 6÷15 % масс. ниобия и 4÷7 % масс. железа, что весьма близко к результатам, представленным для выявленных азотсодержащих фаз в разделе 6.4. По результатам определения типа и параметра кристаллической решетки на приготовленной фольге с использованием ПЭМ выявленная фаза была идентифицирована как M_6C с ГЦК-решеткой (группа точечной симметрии $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, $a=1.06$ нм). С учетом присутствия в составе выявленной фазы азота и значительного количества кремния, Войку с соавторами предложили идентифицировать фазу как $\text{M}_5\text{Si}(\text{C},\text{N})$, ссылаясь на обзор Соурмэйла [299], упоминающего подобную фазу при рассмотрении типов преципитатов в аустенитных сталях, а также на работу Падильи и Риоса [300], идентифицировавших подобную фазу. Кроме того, обнаружена лишь единственная работа Пауэлла с соавторами [166], упоминающая о частичном замещении углерода азотом в карбиде Cr_{23}C_6 в стали 20 %Cr–25%Ni–Nb в результате взаимодействия с атмосферным азотом, сопровождающим параллельную трансформацию карбида ниобия в G-фазу.

Группа новозеландских исследователей во главе с МакЛеодом [290] при исследовании реакционной трубы из сплава типа HP, отработавшей в составе пиролизной установки по производству этилена в течение 4 лет при температуре 1300 °F (704 °C), обнаружила присутствие карбонитридов хрома $\text{Cr}_2(\text{C},\text{N})$ в тонком слое около внешней стенки трубы, а также фазу, содержащую хром, никель, ниобий, кремний (названную ими Cr–Ni–Nb–Si Rich Phase) в слое толщиной до 4 мм. К сожалению, авторам не удалось выявить присутствия азота в Cr–Ni–Nb–Si содержащей фазе, так как они использовали для локального элементного анализа спектрометр EDAX, имеющий низкую чувствительность в области низких энергий, но по приведенному в статье содержанию остальных элементов фаза имеет состав, близкий к составу, приведенному Войку с соавторами [291] и результатам анализа азотсодержащих фаз, представленным в разделе 6.4.

Для идентификации обнаруженной азотсодержащей фазы по типу и параметру кристаллической решетки использован образец металла центробежнолитой трубы из опытной плавки сплава 45X32H43CB после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °C. При анализе элементного состава частиц дисперсных фаз после испытаний на длительную прочность было обнаружено значительное количество частиц азотсодержащей фазы, что позволило использовать для идентификации метод РФА, позволяющий определить набор межплоскостных расстояний кристаллической решетки исследуемой фазы с максимальным разрешением. Полученная дифрактограмма

представлена на рисунке 6.38. Перечень фаз-кандидатов, использованных при расшифровке дифрактограммы, а также их тип, параметр кристаллической решетки и номер по картотеке базы данных PDF-2 представлен в Таблице 6.4.

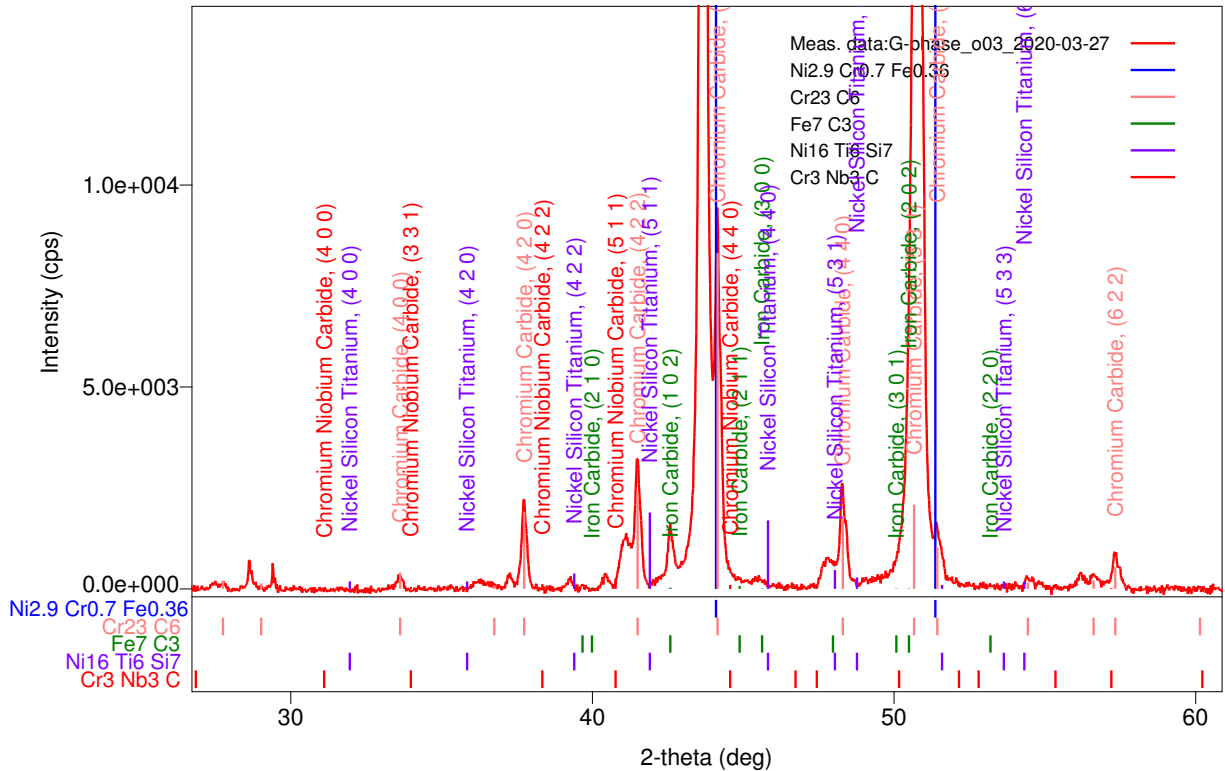


Рисунок 6.38 – Дифрактограмма, полученная на образце сплава 45X32N43CB после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °С.

На полученной дифрактограмме кроме отчетливо идентифицируемых фаз аустенита и карбида хрома Cr_{23}C_6 наблюдается также ряд линий относительно небольшой интенсивности. Положения этих линий не соответствуют табулированным положениям линий ни одной из фаз кандидатов, представленных в Таблице 6.4. Минимальное отклонение серии неидентифицированных линий наблюдается для фазы $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ с параметром кристаллической решетки 1.124 нм. Сопоставление полученной дифрактограммы с дифрактограммой, полученной при исследовании превращений карбида ниобия в G-фазу после выдержки модельного сплава, не содержащего карбидов хрома, в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра (результаты представлены в разделе 5.4) дает максимальное совпадение неидентифицированных пиков с пиками G-фазы, рисунок 6.39. Значительная разница в интенсивности

зарегистрированных сигналов обусловлена использованием нового детектора DTEX, обладающего более высокой чувствительностью, при исследованиях сплава 45X32H43СБ.

Таблица 6.4 – Фазы-кандидаты для расшифровки дифрактограммы

№	Phase name	Chemical formula	Lattice parameters	Space group	DB card number
1	austenitic steel	Ni _{2.9} Cr _{0.7} Fe _{0.36}	3.554,3.554,3.554,90.00,90.00,90.00	225 : Fm-3m	00-033-0945
2	Chromium Carbide	Cr ₂₃ C ₆	10.650,10.650,10.650,90.00,90.00,90.00	225 : Fm-3m	00-071-0552
3	Iron Carbide	Fe ₇ C ₃	6.882,6.882,4.540,90.00,90.00,120.00	186 : P63mc	00-017-0333
4	Nickel Silicon Titanium	Ni ₁₆ Ti ₆ Si ₇	11.194,11.194,11.194,90.00,90.00,90.00	225 : Fm-3m	00-016-0173
5	Nickel Silicon Titanium	Ni ₁₆ Ti ₆ Si ₇	11.198,11.198,11.198,90.00,90.00,90.00	225 : Fm-3m	00-011-0541
6	Niobium Nickel Silicide	Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	11.240,11.240,11.240,90.00,90.00,90.000	225 : Fm-3m	01-074-6575
7	Iron Niobium Carbide	C Fe ₃ Nb ₃	11.300,11.300,11.300,90.00,90.00,90.00	227 : Fd-3m	00-017-0128
8	Chromium Niobium Carbide	Cr ₃ Nb ₃ C	11.490,11.490,11.490,90.00,90.00,90.00	227 : Fd-3m	00-089-4880

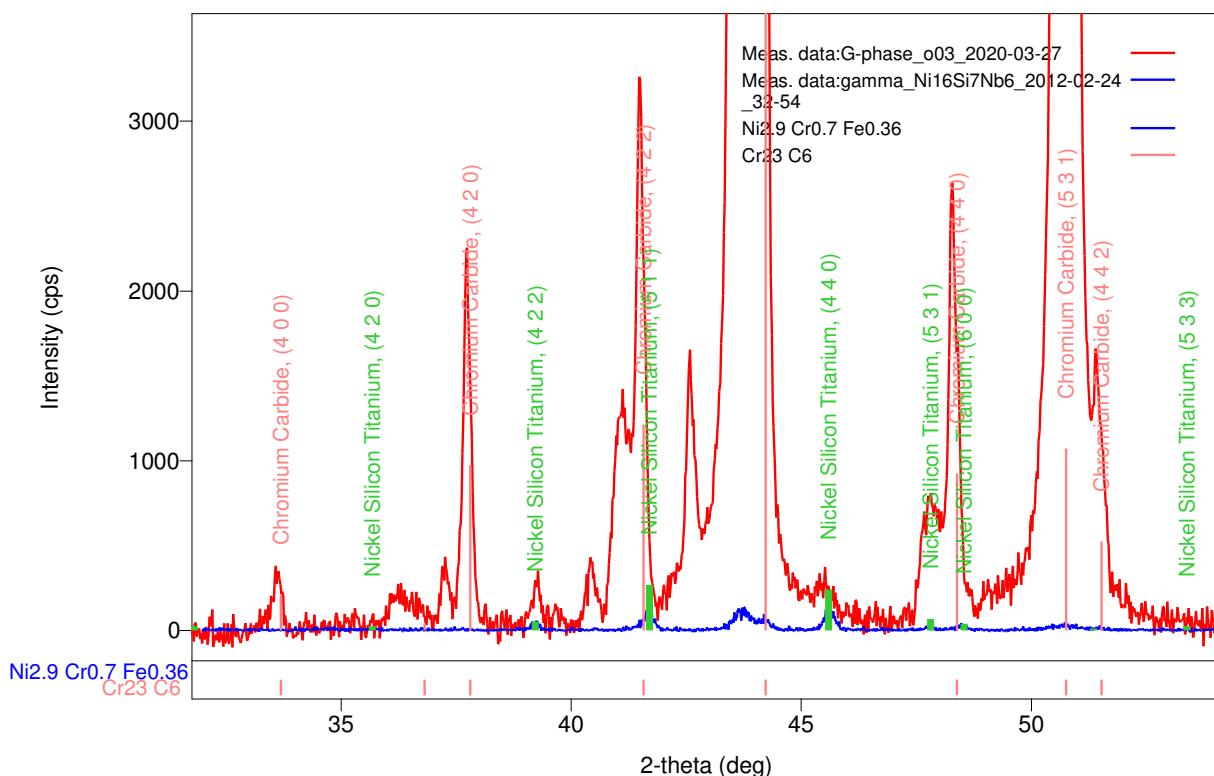


Рисунок 6.39 – Сравнение дифрактограмм, полученных от сплава 45X32H43СБ после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °С (красная линия) и модельного сплава, не содержащего карбидов хрома, после проведения превращения карбида ниобия в G-фазу после выдержки в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра (синяя линия).

Тем не менее однозначно идентифицировать азотсодержащую фазу, обнаруженную после испытаний на длительную прочность, как G-фазу не представляется возможным. Как было отмечено выше, Войку с соавторами [291] идентифицировали азотсодержащую фазу в жаропрочном сплаве с использованием ПЭМ как карбид M_6C с параметром решетки $a=1.06$ нм. Анализ литературных источников показывает, что карбид M_6C изменяет параметр кристаллической решетки в широком диапазоне значений в зависимости от легирования. Также весьма широко меняется элементный состав карбида M_6C , он в отличие от большинства карбидов может содержать заметные количества некарбидообразующих элементов, таких как никель и кобальт. Соурмэйл [299] сообщает о диапазоне изменения параметра решетки от 1.062 до 1.128 нм, в этот диапазон попадают и карбид $Cr_{23}C_6$ и G-фаза, имеющие также ГЦК-решетку и отличающиеся от карбида M_6C лишь группой точечной симметрии ($Fm\bar{3}m$ и $Fd\bar{3}m$ соответственно, таблица 6.4). При этом Соурмэйл [299] отмечает, что карбид M_6C в большинстве случаев образуется в результате длительного старения, в связи с чем, его структура недостаточно документирована. Пауэлл [166] отмечает, что M_6C и G-фаза могут быть ошибочно идентифицированы одна вместо другой, особенно при анализе продуктов старения, когда идентификация может быть проведена только по результатам рентгеновской или электронной дифракции.

В связи с изложенным, вследствие широкого изменения за счет изоморфного замещения как параметра кристаллической решетки, так и элементного состава, присущих карбиду M_6C и G-фазе, а также на основе имеющихся литературных данных о возможности присутствия в карбиде M_6C значительных количеств никеля и кремния, провести непосредственную идентификацию наблюдаемой азотсодержащей фазы системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N, образующейся в жаропрочных сплавах при взаимодействии с атмосферным азотом, по элементному составу и параметру кристаллической решетки не представляется возможным. Это может быть как G-фаза, так и карбид типа M_6C . Для однозначного разрешения выявленной дилеммы необходимо определить позиции атомов в элементарной ячейке, что является самостоятельной кристаллографической задачей, и для чего необходимо иметь монокристаллические объекты осязаемого размера. При этом нельзя исключить, что при взаимодействии с атмосферным азотом образуются параллельно обе фазы. В пользу этого свидетельствуют различия контраста атомного номера азотсодержащих фаз, отмеченные в разделе 6.4.3, а также установленные при тщательном анализе углерода различия его содержания в азотсодержащих фазах системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N: от содержания ниже предела обнаружения до 2 % масс.

Тем не менее исследования приповерхностного обезуглероженного слоя образца сплава 45X32H43СБ после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °С позволяют представить косвенные аргументы в пользу трансформации карбида ниобия в интерметаллидную фазу, инициируемую взаимодействием с азотом. В предыдущих разделах, а также в ряде литературных источников показано, что при температуре 1150 °С карбид ниобия в жаропрочных сплавах стабилен и не трансформируется в G-фазу. В теле образца сплава 45X32H43СБ после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °С частиц карбида ниобия не обнаружено, однако в непосредственной близости от поверхности обнаружены частицы карбида ниобия, рисунок 6.40. Отдельные частицы карбида ниобия, имеющие интенсивно белый контраст, можно наблюдать в пределах обезуглероженного слоя также на представленном в разделе 6.4.3 рисунке 6.33, выше слоя нитридов/карбонитридов хрома.

Черные частицы представляют собой оксиды кремния, образующиеся за счет внутреннего окисления при проникновении кислорода [294-298]. Как было отмечено выше, для обезуглероженного слоя характерно отсутствие сетки дисперсных карбидов и пониженные содержания хрома и кремния за счет селективного окисления. Есть основания полагать, что диффузионный профиль азота имеет максимум у поверхности образца непосредственно под оксидным слоем, а затем его содержание уменьшается. В связи с этим возникает вопрос: какими элементами определяется стабильность карбида ниобия и трансформация его в карбид M_6C , либо в G-фазу. Появление в металле азота приводит к трансформации, однако, очевидно, что в обезуглероженном слое азота больше, чем в более удаленных от поверхности областях. Углерода наоборот значительно меньше, однако карбид ниобия в обезуглероженном слое оказывается более стабилен, чем при более высоком содержании углерода в удаленных от поверхности областях. Очевидно, что стабилизация карбида ниобия обусловлена пониженным содержанием кремния и хрома, причем даже пониженное содержание углерода и более высокое содержание азота не приводят к его трансформации в азотсодержащую фазу. Наблюдаемый факт свидетельствует скорее об интерметаллидной природе образующихся азотсодержащих фаз в жаропрочных сплавах, в которых основным элементом, определяющим структурное состояние, является кремний. Поскольку G-фаза представляет собой сложный силицид, а ряд литературных источников указывает на возможность изоморфного замещения элементов в структуре G-фазы [172], аргументы в пользу ее образования под воздействием проникающего в металл азота представляются более весомыми.

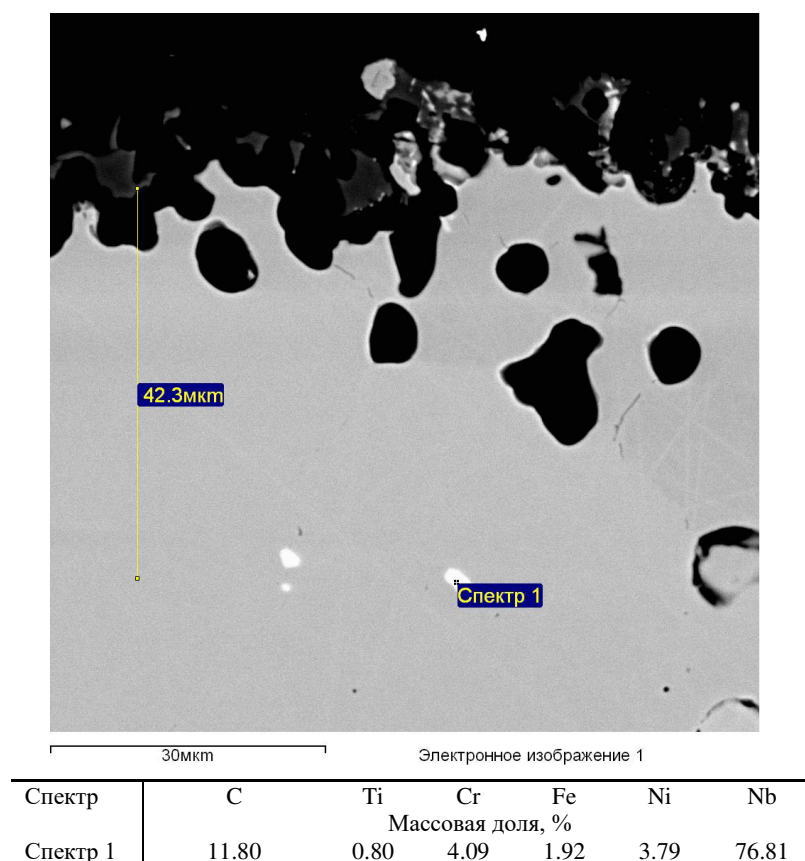


Рисунок 6.40 – Частицы карбида ниобия в обезуглероженном слое образца сплава 45X32H43СБ после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °С.

Таким образом, результаты определения элементного состава и исследования кристаллической решетки с использованием РФА не позволили идентифицировать фазу системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N, образующуюся при взаимодействии с атмосферным азотом при высокой температуре. Исследуемая фаза может иметь структуру как G-фазы, так и карбида M_6C . Нельзя также исключить присутствия обеих фаз одновременно. Тем не менее, установленный факт стабилизации карбида ниобия в слое, обедненном кремнием, хромом и углеродом, свидетельствует скорее об интерметаллидной (силицидной) природе исследуемой фазы, для стабилизации структуры которой необходимо достаточное содержание кремния в металлической матрице.

6.6 Использование метода количественного фазового анализа для анализа изменения состава по сечению радиантных труб пиролизных установок после эксплуатации

Эксплуатационное воздействие на металл радиантных труб пиролизных установок значительно различается по сечению стенки трубы. Наружная стенка нагревается

горелками в окислительной атмосфере, на внутренней стенке происходит передача тепла реакционной пароуглеродной среде, в результате эндотермической реакции происходит осаждение на поверхность побочного продукта реакции – сажи и образование коксового слоя. Рабочая температура внешней стенки изменяется от 950 °С до 1130 °С, градиент температуры в пределах стенки трубы составляет 45 °С [301]. При этом на внешней стенке происходит окисление с образованием оксидного слоя, в приповерхностной диффузионной зоне происходит внутреннее окисление кремния с образованием включений оксида кремния, далее располагается обезуглероженный слой, обедненный хромом, диффундирующим в оксидный слой [294-298]. Внутренняя поверхность также окисляется по подобному механизму, но одновременно происходит и интенсивное науглероживание за счет взаимодействия металла с коксовым слоем. Диффундирующий в сплав углерод взаимодействует с хромом с образованием карбидов, что приводит к обеднению хромом аустенитной матрицы, это также приводит к снижению сопротивления деформации ползучести.

Структурные изменения в процессе эксплуатации вызывают большой интерес исследователей, так как они непосредственно определяют ресурс оборудования установок пиролиза. Существуют различные варианты схем, качественно описывающих происходящие при эксплуатации изменения [175, 283, 284, 297, 301]. Количественные описания структурно-фазовых изменений в результате эксплуатации практически отсутствуют. Группа новозеландских исследователей во главе с МакЛеодом приводит результаты по распределению хрома в аустенитной матрице и по изменению элементного состава частиц карбида хрома по сечению стенки пиролизной трубы, отработавшей 4 года при температуре 704 °С в пиролизной установке по производству этилена [290]. При этом вопрос о количественных изменениях фазового состава по сечению стенки трубы не обсуждается.

Разработанная методика количественного фазового анализа жаропрочных сплавов позволяет на приготовленном шлифе-сечении стенки пиролизной трубы построить зависимость содержания фаз от расстояния от внутренней стенки. Для этого надо провести серию измерений с подсчетом объемной доли фаз, регистрируя положение анализируемого поля относительно внутренней стенки трубы. Одновременно, используя возможности локального элементного анализа с использованием рентгеновского энергодисперсионного спектрометра, можно количественно определять элементный состав аустенитной матрицы, выбирая участки максимально удаленные от дисперсных частиц.

На рисунке 6.41 представлено полученное с использованием разработанной методики распределение объемной доли фаз и элементов в аустенитной матрице по сечению стенки трубы из сплава 45X26H33C2B2, отработавшей 4 тысячи часов в составе реакционного змеевика установки ЭП-300 на предприятии ОАО «Сибур-Нефтехим» (8 рабочих циклов по 500 часов «пиролиз — выжигание коксового слоя паровоздушной смесью»). В качестве сырья для проведения пиролиза использовалась бензиновая фракция продуктов перегонки нефти в смеси с водяным паром (50-60 % масс.), температура пиролиза $T_r=830$ °С. На представленном распределении отчетливо видно, что приповерхностный слой толщиной около 200 мкм, примыкающий к внутренней стенке трубы, сильно обеднен хромом и практически не содержит карбидов хрома. 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. Количество карбидов ниобия практически не изменяется за исключением тонкого приповерхностного слоя, обедненного также и карбидами ниобия. На противоположной внешней стенке также выявлена узкая приповерхностная зона, обедненная и карбидами хрома и хромом, растворенным в аустенитной матрице. Происхождение этого слоя обусловлено двумя факторами: обезуглероживанием за счет высокотемпературного нагрева поверхности в окислительной атмосфере и селективным окислением хрома с переходом его в оксидный слой.

Примечательно, что на всем сечении трубы не обнаружено присутствия G-фазы. Это свидетельствует о том, что исследуемый участок трубы перед выводом из эксплуатации работал при температуре свыше 1000 °С даже на внутренней стенке радиантной трубы. Таким образом, присутствие G-фазы в исследуемых участках металла труб реакционных змеевиков позволяет уточнить температурные условия эксплуатации перед остановкой пиролизной установки.

На исследованном шлифе не обнаружено признаков взаимодействия с атмосферным азотом, что свидетельствует об отсутствии значительных деформаций участка реакционного змеевика и образовании плотного слоя оксидов на внешней поверхности. На основании проведенного исследования можно заключить, что материал трубы сохраняет свою работоспособность, науглероженный слой распространяется не более чем на треть толщины стенки, уменьшение содержания хрома в науглероженном слое не превышает 5 % масс. Полученные данные использованы для отладки модели расчетов науглероживания материалов оборудования высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья [301].

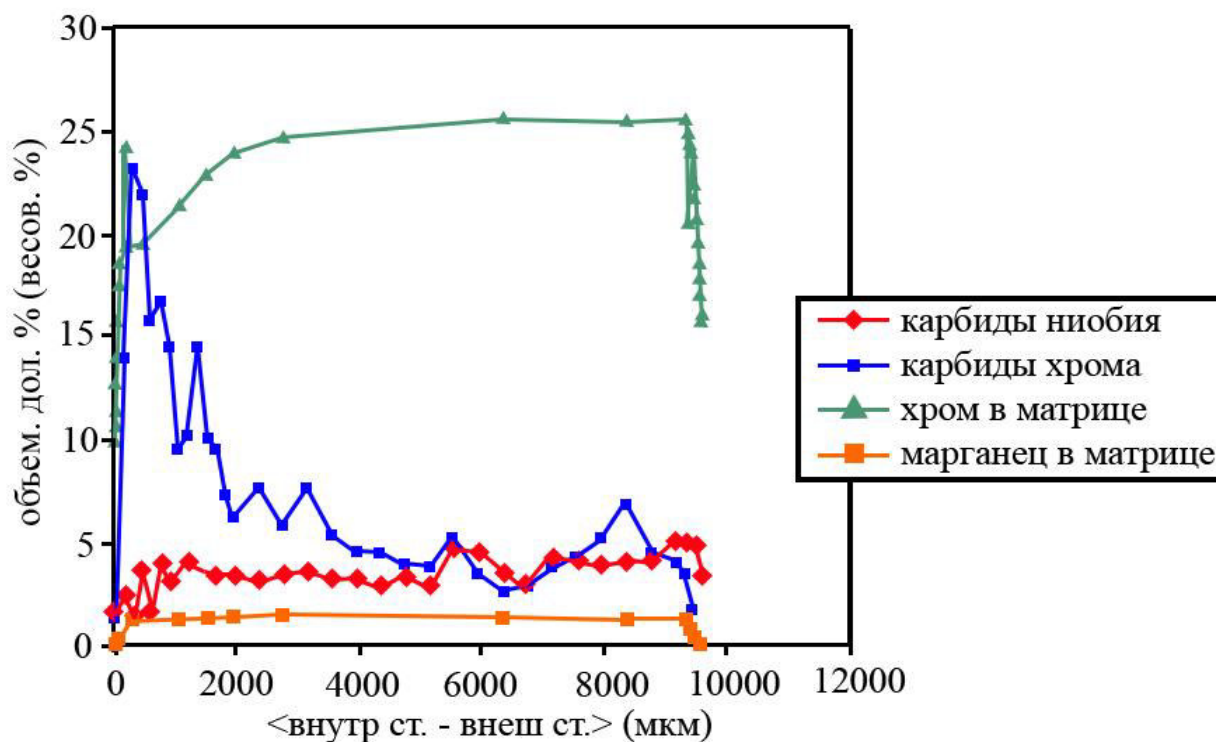


Рисунок 6.41 – Распределение фаз и элементов по сечению стенки трубы из сплава 45X26H33C2B2, обработанной 4000 ч в составе реакционного змеевика.

Еще один пример построенного профиля распределения фаз и элементов по сечению стенки трубы с использованием разработанного метода количественного фазового анализа представлен на рисунках 6.42 и 6.43. Труба реакционного змеевика пиролизной установки из более жаропрочного сплава 50X35H45C2B (ET45 Micro) с толщиной стенки 6 мм отработала 6 лет и выведена из эксплуатации вследствие истощения ресурса. При определении локального элементного состава контролировали расстояние от внутренней стенки трубы и выбирали участок аустенитной матрицы максимально удаленный от наблюдаемых в его окрестностях дисперсных фаз. Содержание углерода определяли сжиганием в токе кислорода после послонного отбора металлической стружки.

При проведении анализа по контрасту изображения в обратноотраженных электронах было установлено изменение структурного типа карбида хрома. На рисунке 6.44 представлен фрагмент сечения исследуемой реакционной трубы в центральной области по толщине стенки, на котором присутствуют два типа карбидов хрома, различающиеся по контрасту изображения в обратнорассеянных электронах. Идентификация карбидов хрома проведена с использованием рентгеновского дифрактометра с позиционированием анализируемого участка на исследуемом шлифе

около внутренней и внешней поверхности трубы. Было установлено, что на участке шлифа около внутренней поверхности в полученной дифрактограмме присутствуют рефлексы карбида хрома Cr_3C_2 , а около внешней поверхности – Cr_7C_3 (рисунки 6.45 и 6.46).

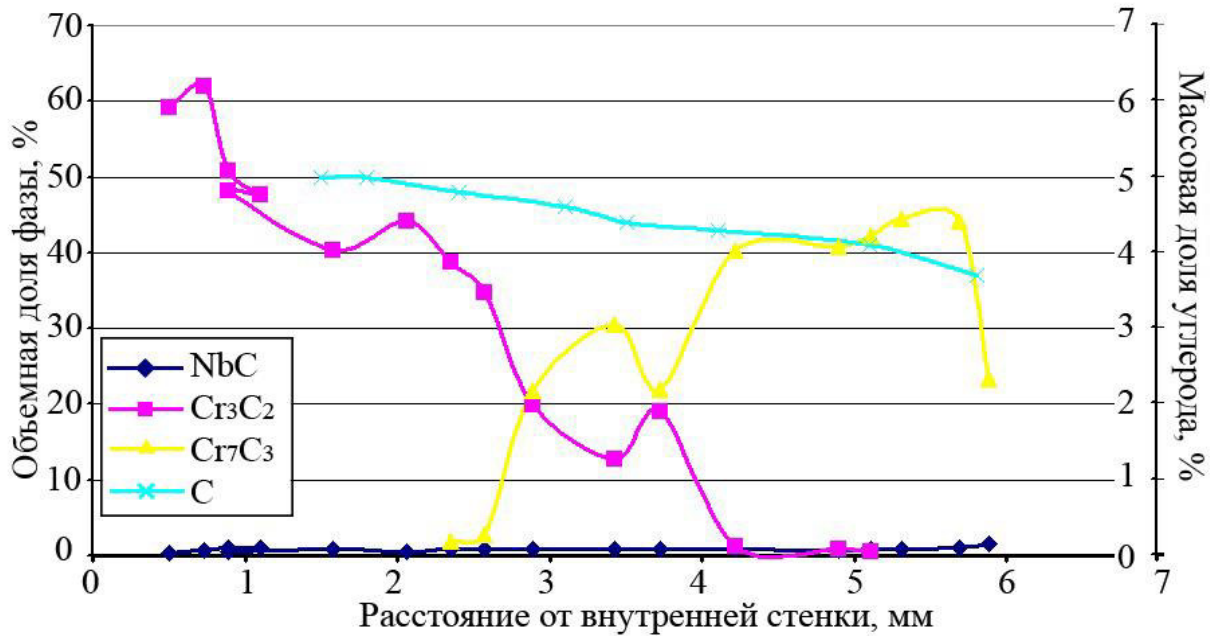


Рисунок 6.42 – Профиль распределения фаз и углерода по сечению стенки реакционной трубы пиролизной установки из сплава ET45 Micro.

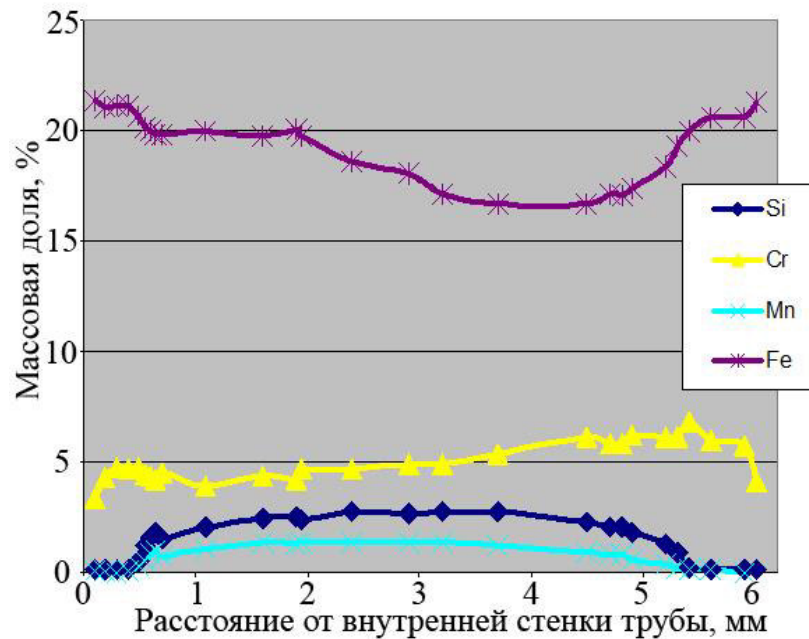


Рисунок 6.43 – Профиль распределения элементов по сечению стенки реакционной трубы пиролизной установки из сплава ET45 Micro.

На представленном профиле видно, что реакционная труба в процессе эксплуатации подверглась сильному науглероживанию. В прилегающей к внутренней стенке области материала содержание карбида хрома Cr_3C_2 достигает 60 % об. Следует отметить, что в литературе, посвященной исследованию микроструктуры пиролизных труб после эксплуатации, о присутствии карбида хрома с максимальным содержанием углерода Cr_3C_2 не упоминается. МакЛеод с коллегами [290], исследуя материал реакционной трубы из сплава типа HP-40 после четырехлетней эксплуатации в составе пиролизной установки по производству этилена при температуре 704 °C обнаружил трансформацию карбидов $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$ около сильно науглероженной внутренней стенки, отметив при этом обеднение хромом аустенитного твердого раствора более, чем на 4 % масс. В представленном исследовании трубы реакционного змеевика из сплава ET45 Micro обеднение хромом у внутренней стенки достигает 30 % масс., что приводит к содержанию хрома в твердом растворе менее 5 % масс. Значительное науглероживание (содержание углерода на уровне 5 % масс.) обеспечивает формирование карбида хрома Cr_3C_2 . Содержание углерода в сплаве медленно снижается по направлению от внутренней стенки трубы к внешней. При снижении содержания углерода до 4.7 % масс. зафиксировано появление в структуре карбида хрома Cr_7C_3 . При дальнейшем снижении по достижении значения 4.3 % масс. карбид хрома Cr_3C_2 полностью замещается карбидом Cr_7C_3 . Содержание карбида ниобия по сечению стенки изменяется незначительно.

На профиле распределения элементов (рисунок 6.43) наблюдается снижение содержания кремния и марганца около внутренней и внешней поверхности за счет селективного окисления, обедненный этими элементами слой имеет протяженность около 1 мм. Протяженность слоя, обедненного хромом относительно его среднего содержания в твердом растворе, примерно в 2 раза меньше. Содержание хрома в аустенитной матрице изменяется от 4 % масс. около внутренней стенки до 6 % масс. около внешней. Таким образом, разлегирование аустенитной матрицы хромом настолько велико, что при проведении РФА отражений γ -железа не обнаружено, структура металла представляет собой ОЦК-решетку никеля с параметром $a=0.356$ нм (рисунок 6.45-а и -б). При контакте с постоянным магнитом металл трубы проявляет ферромагнитные свойства. Содержание никеля достигает 70÷75 % масс., на рисунке 6.43 профиль никеля не представлен, его содержание можно оценить по разности между 100 % и суммой концентраций всех остальных элементов.

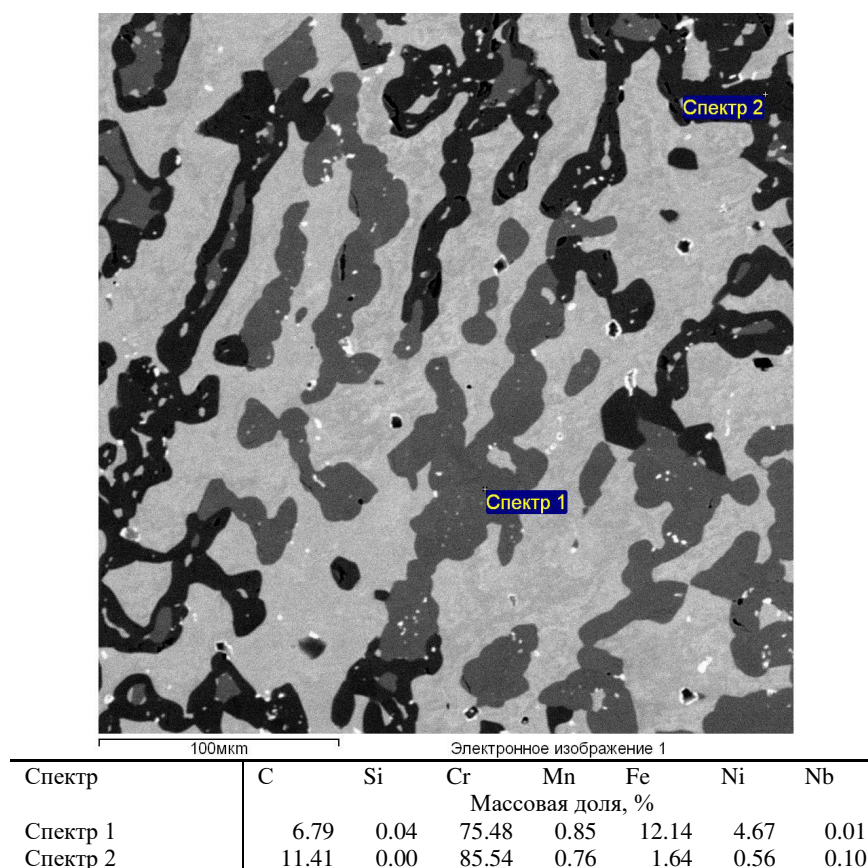


Рисунок 6.44 – Частицы карбида хрома в центральной области стенки реакционной трубы из сплава ET45 Micro после шести лет эксплуатации.

Следует отметить, что сопоставление полученных значений содержания карбидов с соответствующими значениями содержания углерода дают адекватные значения материального баланса по углероду с учетом погрешности определения объемной доли фаз. Так, при содержании углерода около 5 % масс. усредненная объемная доля карбида хрома Cr_3C_2 V_k составляет примерно 42 % об. Оценка суммарного содержания углерода в карбиде хрома M_{Cr} на этом участке равна

$$M_{Cr} = C_c^k \cdot V_k \cdot \rho_k / \rho_c, \quad (6.2),$$

где C_c^k – концентрация углерода в карбиде хрома Cr_3C_2 равная 13.3 % масс., ρ_k / ρ_c – отношение плотности карбида к плотности сплава (6.68/8.1). Полученное значение около 4.6 % масс., еще примерно 0.1 % приходится на углерод, содержащийся в карбиде ниобия, остальное на раствор углерода в матрице и погрешность определения объемной доли карбидов. Аналогичное значение, рассчитанное для карбида хрома Cr_7C_3 при содержании углерода 4 % масс. дает значение $V_k=3.45$ % масс., что с учетом углерода в карбиде ниобия и твердом растворе можно также признать удовлетворительным результатом. На основании проведенных расчетов можно заключить, что внутренняя проверка

достоверности определяемых объемных долей карбидов по материальному балансу углерода вполне удовлетворительна.

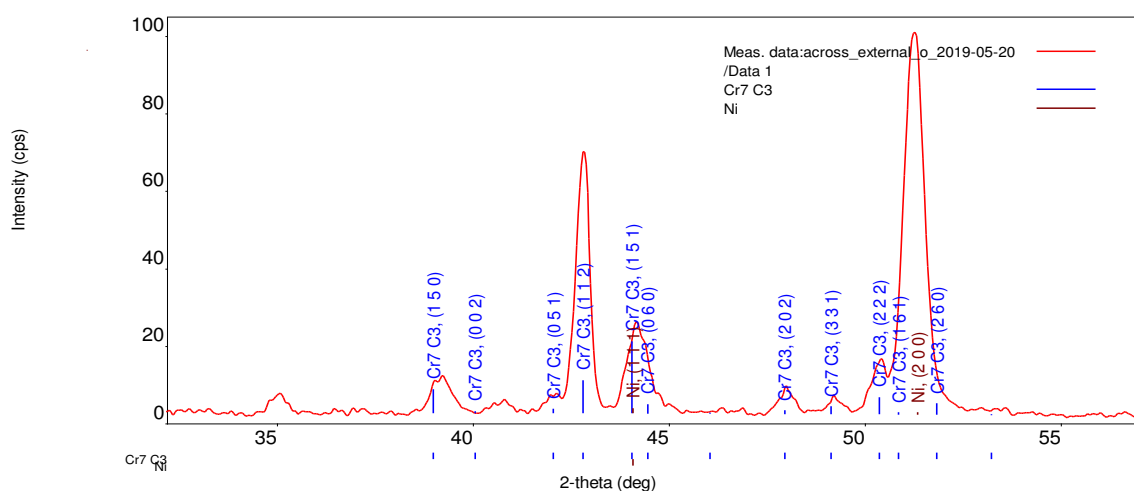


Рисунок 6.45 – Фрагмент дифрактограммы участка сечения реакционной трубы из сплава ET45 Micro после 6 лет эксплуатации у внешней стенки.

Следует отметить, что в исследованных образцах радиантных труб после эксплуатации не обнаружено продуктов взаимодействия с азотом, несмотря на то, что рабочая температура реакционного змеевика из сплава 50X35N45C2Б (ET45 Micro) лежит в пределах от 1000 °С до 1120 °С. По-видимому, поверхностные оксидные слои, формирующиеся 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.

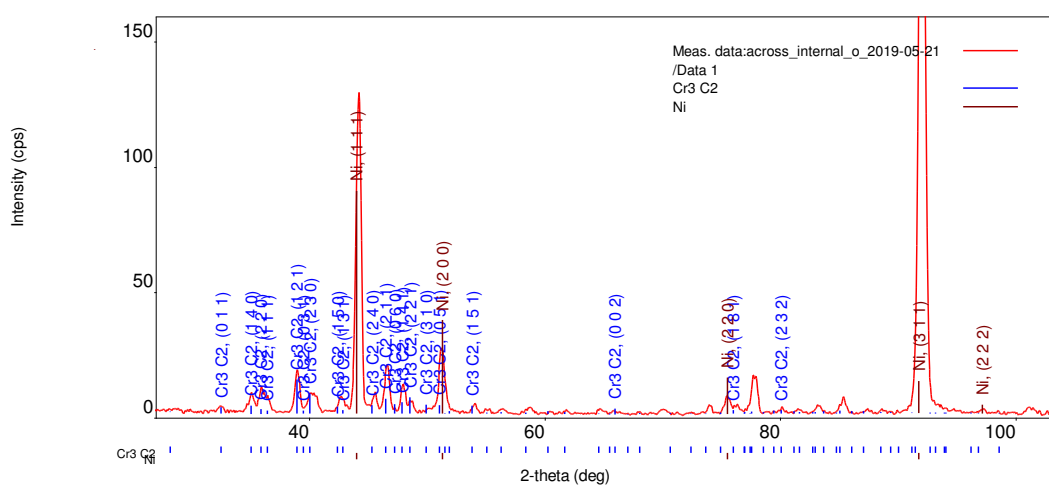


Рисунок 6.46 – Фрагменты дифрактограмм участков сечения реакционной трубы из сплава ET45 Micro после 6 лет эксплуатации у внешней – а) и внутренней – б) стенки.

Таким образом, проведенные исследования профилей распределения фаз по сечению стенки реакционной трубы позволяют заключить, что использование разработанной методики количественного фазового анализа жаропрочных сплавов и построение профилей фаз по сечению стенки трубы эффективно для экспериментальных оценок науглероживания и деградации структуры при эксплуатации.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. Для контроля фазового состава жаропрочных сплавов разработана методика количественного анализа, основанная на дифференциации частиц дисперсных фаз по уровню контраста на изображении в режиме обратнорассеянных электронов и определении объемной доли по количеству пикселей, попадающих в заданный для каждой фазы диапазон контраста изображения. Идентификация обнаруженных в сплаве фаз предварительно проводится по элементному составу с использованием рентгеновского энергодисперсионного спектрометра. Методика эффективно работает при содержаниях определяемой фазы свыше 0.1 %, что существенно расширяет диапазон определяемых значений по сравнению с традиционным методом рентгенофазового анализа.

2. Предложено два варианта реализации методики:

- автоматизированный, позволяющий получать представительный результат по участку шлифа площадью до нескольких десятков мм², с созданием базы данных по морфологическим параметрам анализируемых частиц, для реализации метода необходимы значительные различия контраста анализируемых фаз;
- «ручной», позволяющий проводить тонкую подстройку контраста изображения на каждом кадре изображения для дифференциации фаз, имеющих близкие значения среднего атомного номера, вследствие этого ограниченный по площади анализируемого участка.

3. С использованием разработанной методики проведены исследования фазового состава модельных сплавов базовой композиции 50X32H43 с различным содержанием ниобия в исходном литом состоянии, после изотермических выдержек по различным режимам, а также после испытаний на длительную прочность. Сопоставление полученных значений фазового состава в исходном состоянии, после предварительных изотермических выдержек при температуре 900 °С и 1000 °С с механическими кратковременными и длительными свойствами модельных сплавов позволило найти

оптимальное содержание ниобия – от 0.85 % масс. до 1.35 % масс. – для получения свариваемого сплава 45X32H43СБ, обладающего удовлетворительными эксплуатационными характеристиками при температурах до 1100 °С.

4. Исследования механических кратковременных и длительных свойств сплава 45X32H43СБ показали, что металл опытной плавки с оптимизированным содержанием ниобия (0.85 % масс.) по кратковременным механическим свойствам несколько превосходит зарубежные аналоги, а по длительной прочности при температуре 1000 °С и 1100 °С не уступает им.

5. Исследования микроструктуры жаропрочных железохромникелевых сплавов после изотермических выдержек и испытаний на длительную прочность выявили заметное влияние взаимодействия с атмосферным азотом на структурно-фазовое состояние. Продукты взаимодействия начинают выявляться при температуре испытаний 900 °С, при более высоких температурах взаимодействие с азотом усиливается. Показано, что надрывы поверхностной оксидной пленки при деформации, а также образование вторичных микротрещин, выходящих на поверхность, приводит к возникновению потока атмосферного азота, проникающего в металл, и к образованию значительного количества карбонитридов хрома. Переход хрома из аустенитного твердого раствора в карбонитриды приводит к локальному обеднению им аустенитной матрицы и локальному снижению сопротивления деформации, что отрицательно сказывается на жаропрочности.

6. Показано, что незначительное 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, в фазы подобного стехиометрического состава трансформируются и частицы карбида хрома при температуре от 1000 °С до 1150 °С.

7. При анализе модельного сплава, не содержащего ниобия, также обнаружены продукты взаимодействия с атмосферным азотом. Стехиометрический состав продуктов взаимодействия с азотом в этом сплаве близок к составу азотсодержащей фазы системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N в сплавах с ниобием при условии замещения ниобия хромом. Этот факт позволяет сделать заключение об изоморфном замещении ниобия хромом при аналогичном строении кристаллической решетки выявленной фазы.

8. Показано, что идентификация обнаруженной азотсодержащей фазы системы Cr-Ni-Nb-Si-Fe-N по локальному элементному составу и параметру кристаллической

решетки с использованием рентгенофазового анализа не позволяет однозначно определить ее природу. Исследуемая фаза может иметь структуру как G-фазы, так и карбида M_6C . Нельзя также исключить присутствия обеих фаз одновременно. Тем не менее, установленный факт стабилизации карбида ниобия в приповерхностном слое, обедненном кремнием, хромом и углеродом, свидетельствует скорее об интерметаллидной (силицидной) природе исследуемой фазы, для стабилизации структуры которой необходимо достаточное содержание кремния в металлической матрице.

9. Разработанная методика количественного анализа фазового состава жаропрочных железохромникелевых сплавов позволяет также определить изменения фазового состава одновременно с элементным составом аустенитного твердого раствора по сечению стенки радиантной трубы, эксплуатирующейся в составе пиролизной установки. Показано, что после 4 тысяч часов эксплуатации происходит 4-5 кратное увеличение содержания карбида хрома в зоне, прилегающей к внутренней стенке трубы, при этом относительное содержание хрома в аустенитном твердом растворе снижается не более, чем на 20 %. После 6 лет эксплуатации при науглероживании сплава до 5 % масс. выявлено присутствие карбида хрома стехиометрического состава Cr_3C_2 до 50-60 % об. в зоне, прилегающей к внутренней стенке. При снижении содержания углерода по мере удаления от внутренней стенки происходит постепенное замещение карбида хрома Cr_3C_2 на карбид хрома Cr_7C_3 . Содержание хрома в аустенитной матрице при этом снижается до 5-7 % масс. по всему сечению стенки трубы.

10. Проведенные исследования доказали эффективность использования методики количественного анализа фазового состава при оптимизации состава жаропрочных железохромникелевых сплавов, для понимания механизмов структурно-фазовых превращений, происходящих в них при испытаниях на длительную прочность, а также при эксплуатации в составе установок нефтехимического синтеза.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Разработанный комплекс методов количественного структурного анализа, 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 старения жаропрочных сплавов в температурно-силовых полях.

I. Метод определения 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 реечных 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 Cr₂₃C₆ микронного диапазона размеров после изотермической выдержки при температуре 1150 °С обнаружены частицы карбида ниобия Nb₂C 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 количественных 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ГОСТ – государственный стандарт;
- ГПУ - гексагональная плотноупакованная;
- ГЦК - гранецентрированная кубическая;
- ДКЛП - дифракция Кикучи-линий на просвет;
- ДОЭ - дифракция обратнорассеянных электронов;
- КОГ - кристаллографически обусловленные границы;
- МВИ – методика выполнения измерений;
- МКО - микроскопия картирования кристаллографических ориентаций;
- МУНР - малоугловое рассеяние нейтронов;
- МУРР - малоугловое рассеяние рентгеновского излучения;
- НД - нейтронная дифракция;
- НП - направление прокатки;
- ОМ - оптическая микроскопия;
- ОПФ – обратная полюсная фигура;
- ОС - ориентационное соотношение;
- ОЦК - объемноцентрированная кубическая;
- ПА - первичный аустенит;
- ПАЗ - первичное аустенитное зерно;
- ПНП - пластичность, наведенная превращением;
- ПО - программное обеспечение;
- ПУН - плотноупакованные направления;
- ПУП - плотноупакованные плоскости;
- ПФ - полюсная фигура;
- ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия;
- РД – руководящий документ;
- РОЗ - разброс ориентации зерен;
- РСМА - рентгеноспектральный микроанализ;
- РФА - рентгеноструктурный фазовый анализ;
- РЭМ - растровая электронная микроскопия;
- СР - статическая рекристаллизация;
- СРЗ - средняя разориентировка в пределах зерна;
- СПЭМ - сканирующая просвечивающая электронная микроскопия;
- СХПЭЭ - спектрометрия характеристических потерь энергии электронов;

СЯР - средняя разориентировка ядер;
ТУ – технические условия;
ФИП - фокусированный ионный пучок;
ФР – федеральный реестр;
ФРО - функция распределения ориентировок;
3D, 4D – dimensions;
ASTM - American Society for Testing and Materials (американское общество испытаний и материалов);
BC - Band Contrast (контраст полос);
CI - Confidence Index (индекс доверия);
EBSD – Electron BackScattering Diffraction (дифракция обратнорассеянных электронов);
FEG – Field Electron Gun (электронная пушка с полевой эмиссией);
GAM - grain average misorientation (средняя разориентировка по зерну);
GOS - grain orientation spread (распределение ориентировок по зерну);
IF - interstitial free (свободная от атомов внедрения);
IQ - Image Quality (качество изображения дифракционных полос);
КАМ - kernel average misorientation (средняя разориентировка ядра);
MAD - middle average angular deviation (среднеугловое отклонение);
ND – Normal Direction (нормальное направление);
ОИМ – Orientation Imaging Microscopy (ориентационная микроскопия);
RD - Rolling Direction (направление прокатки);
TD – Transverse Direction (поперечное направление);
TKD - Transmission Kikuchi Diffraction (Кикучи-дифракция на просвет).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Adams, B. L. Orientation Imaging. The Emergence of a New Microscopy / B. L. Adams, S. I. Wright, K. Kunze // Metallurgical and Materials Transactions. – 1993. – 24 A. – P. 819-831.
2. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ. Том 2. / Под ред. В.И. Мосичева. Санкт-Петербург.: АНО «Литературное Агентство «Профессионал». – 2008. – 716 с.: ил.
3. Chraponski, J. Quantitative metallography of two-phase titanium alloys / J. Chraponski, W. Szkliniarz // Materials Characterization. – 2001. – Vol. 46. – № 2-3. – P. 149-154.
4. Gerber, Ph. A quantitative analysis of the evolution of texture and stored energy during annealing of cold rolled copper / Ph. Gerber, Th. Chauveau, B. Vacroix, J. Tarasiuk // Acta Materialia. – 2003. – Vol. 51. – № 20. – P. 6359-6371.
5. Казаков, А.А. Компьютерный анализ неметаллических включений в алюминиевых сплавах на основе ПОДФА с использованием анализа изображений / А.А. Казаков, Д.В. Киселев, А.А. Кур // Цветные металлы. – 2019. – № 3. – С. 43-51.
6. George, F. Metallography: Principles and Practice / F. George Vander Voort // ASM Handbook. – Vol. 9. – 2004. – 1150 p.
7. Казаков, А.А. Исследование природы неметаллических включений в стали с помощью автоматического анализатора частиц / А.А. Казаков, Д.А. Любочко, С.В. Рябошук, Л.С. Чигинцев // Черные металлы. – 2014. – №4. – С.85-90.
8. Колпишон, Э.Ю. Металлографический контроль заготовок ответственных изделий энергомашиностроения и автоматизация методов исследования микроструктуры / Э.Ю. Колпишон, В.А. Дурынин, А.А. Казаков, А.И. Житенев, Т.И. Титова, О.Ю. Малыхина // Тяжелое машиностроение. – 2016. – № 11-12. – С. 2-8.
9. Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении / Под ред. А. Шварца, М. Кумара, Б. Адамса, Д. Филда. М. // Москва: Техносфера. – 2014. – 544 с. + 104 с. цв. вкл.
10. Springer Handbook of Microscopy. / Ed. P.W. Hawkes, J.C.H. Spence. // Springer. – 2020. – 1543 с.
11. Zaefferer, S. Application of orientation microscopy in SEM and TEM for the study of texture formation during recrystallisation processes / S. Zaefferer. // Materials Science Forum. – Vols. 495-497 – Textures of Materials – ICOTOM 14. – P. 3-12.

12. Darbal, A.D. Grain Boundary Character Distribution of Nanocrystalline Cu Thin Films Using Stereological Analysis of Transmission Electron Microscope Orientation Maps / A.D. Darbal, K.J. Ganesh, X. Liu, S.-B. Lee. // *Microscopy and Microanalysis*. – 2013. – Vol. 19. – Issue 1. – P. 111-119.
13. Rybin, V. Structure and Properties of Low Alloyed Low Carbon Steel after Thermo-Mechanical Treatment with Accelerated Cooling / V. Rybin, E. Khlusova, E. Nesterova, M. Mikhailov // *Вопросы материаловедения*. – 2007. – № 4 (52). – С. 329–340.
14. Zolotorevsky, N. Modeling the Effect of Deformation on the Bainite Structure Parameters in Low Carbon Microalloyed Steels / N. Zolotorevsky, Y. Titovets, E. Nesterova, E. Khlusova // *International Journal of Materials Research*. – 2013. – Vol. 104. – № 4. – P. 337–343.
15. Михайлов, М.С. Влияние ТМО на структурные превращения при отпуске свариваемой хладостойкой стали / М.С. Михайлов, С.А. Голосиенко, Е.В. Нестерова, Т.Г. Семичева // *Деформация и разрушение материалов*. – 2006. – № 5. – С. 14–19.
16. Горынин, В.И. Влияние среднетемпературного дополнительного отпуска на карбидную фазу и хладостойкость термоулучшаемой стали 09Г2СА-А / В. И. Горынин, С.Ю. Кондратьев, М.И. Оленин, М.С. Михайлов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2018. – № 11 (761). – С. 36–42.
17. Петров, С.Н. Исследование дисперсных фаз нанометровых и субмикронных размеров в титановых псевдо- β -сплавах на основе комплексного использования рассеяния и дифракции нейтронов, электронов, рентгеновского излучения / С.Н. Петров, Н.Ф. Дроздова, М.Л. Федосеев, М.С. Михайлов, Е.В. Святышева, А.Х. Исламов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2020. – № 1 (775). – С. 93–101.
18. Федосеев, М.Л. Комплексный подход к исследованию дисперсных выделений в высокопрочной стали / М.Л. Федосеев, М.С. Михайлов, Н.Ф. Дроздова, С.Н. Петров, А.Н. Матвиенко // *Перспективные материалы*. – 2018. – № 6. – С. 69–78.
19. Федосеев, М.Л. Комплексный подход к количественному описанию карбидов в высокопрочной стали / М.Л. Федосеев, С.Н. Петров, А.Х. Исламов, Н.Ф. Дроздова, Т.А. Лычагина, Д.И. Николаев // *Письма о материалах*. – 2018. – Т. 8. – № 3 (31). – С. 323-328.
20. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Джой, Э. Лифшин, Д. Ньюбери, Ч. Фиори, П.Эчлин. В 2-х книгах. Пер. с англ. // Москва: Мир. – 1984. – 303 с.: ил.
21. Castaing, R. Electron probe microanalysis / R.Castaing // *Advances in electronics and electron physics* – 1960. – Vol. 13. – p. 317 – 386.

22. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа / Сборник статей. Пер. с англ. под ред. И.Б. Боровского // Москва: Наука. – 1973. – 311 с.: ил.
23. Литвинова, Т.И. Петрография неметаллических включений: монография / Т.И. Литвинова, В.П. Пирожкова, А.К. Петров // Москва: Metallurgy. – 1972. – 460 с.
24. Green, M. The Target Absorption, Correction in X-Ray Microanalysis / M. Green // In book: 3rd Int. Symp. X-Ray Optics and Microanalysis. Stanford University. August 22-24, 1962 (Ed. H.H. Pattee, V.E. Cosslett and A. Engstrom,). – Academic Press. – 1963. – 361 p.
25. Merlet, C. Maximum of the x-ray distribution in EPMA at normal incidence: an analytical expression / C. Merlet // Microbeam Analysis. – 1995. – Vol. 4. – P. 239.
26. Castellano, G. Ionization depth distribution in EPMA: improvement of the random walk model / G. Castellano, S. Segui, J. Trincavelli. // X-ray Spectrometry. – 1998. – Vol. 27. – Iss. 5. – P. 293-298.
27. Phillibert, J. X-ray Optics and X-ray Microanalysis. / J. Phillibert // Academic Press. – 1963. – 379 p.
28. Sewell, D.A. Universal correction procedure for electron probe microanalysis: II. The absorption correction / D.A. Sewell, G. Love, V.D. Scott // Journal of Physics D. Applied Physics. – 1985. – Vol. 18. – P. 1245–1255.
29. Pouchou, J.-L. Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model “PAP” / J.-L. Pouchou, F. Pichoir // In book: Electron Probe Quantitation. Ed: K.F.J. Heinrich, D.E. Newbury. New York: Springer US. – 1991. – P. 31–65.
30. Bastin, G.F. PROZA96: an improved matrix correction program for electron probe microanalysis, based on a double Gaussian $\varphi(\rho z)$ approach / G.F. Bastin, J.M. Dijkstra, H.J.M. Heijligers // X-Ray Spectrometry. – 1998. – Vol. 27. – Iss. 1. – P. 3-10.
31. Рид, С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии: монография / С. Дж. Б. Рид. Пер. с англ. Д. Б. Петрова, И. М. Романенко, В. А. Ревенко. // Москва: Мир наук о Земле. – Сер. V (02) – Техносфера. – 2008. – 229 с.
32. Brown, J. D. Quantitative electron probe microanalysis using Gaussian $\varphi(\rho z)$ Curves / J. D. Brown, R. H. Packwood. // X-Ray Spectrometry. – 1982. – Vol. 11. – Iss. 4. – P. 187-193.
33. Pöml, P. Calibration of a CAMECA SX100 microprobe for the measurement of retained xenon in nuclear fuels / P. Pöml, S. Brémier, F. Lahuerte, R. Hasnoui, C. T. Walker. // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2010. – Vol. 7(1): 012025.

34. Wilkinson, A.J. High-resolution elastic strain measurement from electron backscatter diffraction patterns: new levels of sensitivity / A.J. Wilkinson, G. Meaden, D.J. Dingley // *Ultramicroscopy*. – 2006. – Vol. 106. – Iss. 4–5. – P. 307–313.
35. Britton, T.B. Measurement of residual elastic strain and lattice rotations with high resolution electron backscatter diffraction / T.B. Britton, A.J. Wilkinson // *Ultramicroscopy*. – 2011. – Vol. 111. – P. 1395–1404.
36. Britton, T.B. Probing deformation and revealing microstructural mechanisms with crosscorrelation based high resolution electron backscatter diffraction / T.B. Britton, J. Jiang, P.S. Karamched, A.J. Wilkinson // *JOM. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*. – 2013. – Vol. 65. – P. 1245-1253.
37. Cheng, Z. Development of Ion and Electron Dual Focused Beam Apparatus for High Spatial Resolution Three-dimensional Microanalysis of Solid Materials / Z. Cheng, T. Sakamoto, M. Takahashi, Y. Kuramoto, M. Owari, Y. Nihei // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1998. – Vol. B16. – P. 2473-2478.
38. Burnett, T. Large volume serial section tomography by Xe Plasma FIB dual beam microscopy / T. Burnett, R. Kelley, B. Winiarski, L. Contreras, M. Daly, A. Gholinia, M. Burke, P. Withers // *Ultramicroscopy*. – 2016. – Vol. 161. – P. 119-129.
39. Sheng, T.T. Precision Transmission electron Microscopy Sample Preparation Using a Focused Ion Beam by Extraction Method. / T.T. Sheng, G.P. Goh, C.H. Tung, L.F. Wang // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1997. – B. Vol. 15. – P. 610-613.
40. Волков, Р.Л. Применение фокусированного ионного пучка и просвечивающей электронной микроскопии для локального исследования пироуглеродных материалов / Р.Л. Волков, Н.И. Боргардт, В.Н. Кукин. // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2011. – Т. 75. – № 9. – С. 1297-1301.
41. Волков, Р.Л. Применение фокусированного ионного пучка для приготовления образцов для электронно-микроскопических исследований поверхностных наноструктур / Р.Л. Волков, Н.И. Боргардт, В.Н. Кукин, А.С. Приходько, А.С. Басаев, Ю.П. Шаман // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2011. – № 9. – С. 94-99.
42. Жигалина, В.Г. Применение фокусированного ионного пучка для приготовления образцов многослойных композиций на основе плёнок ЦТС для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии / В.Г. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, О.М. Жигалина, Ю.А. Шестакова, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2013. – Т. 13. – № 2. – С. 11-13.

43. Prasad, S.V. EBSD Studies on Wear-induced Subsurface Regions in LIGA Nickel / S.V. Prasad, J.R. Michael, T.R. Christenson // *Scripta Materialia*. – 2003. – Vol. 48. – P. 255-260.
44. Keller, R.R. Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope / R.R. Keller, R.H. Geiss. // *Journal of Microscopy*. – 2012. – Vol. 245. – Pt. 3. – P. 245–251.
45. Mulders, J.J.L. Three-dimensional Texture Analysis / J.J.L. Mulders, A.P. Day // *Materials Science Forum*. – 2005. – Vol. 495-497. – P. 237–242.
46. Zaefferer, S. 3D-orientation Microscopy in a FIB SEM: A New Dimension of Microstructure Characterisation / S. Zaefferer, S.I. Wright, D. Raabe // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2008. – Vol. 39A. – P. 374–389.
47. Mulders, J.J.L. Three-dimensional Texture Analysis / J.J.L. Mulders, A.P. Day // *Materials Science Forum*. – 2005. – Vols. 495-497. – P. 237–242.
48. Brahme, A. 3D Reconstructions of microstructure in a Commercial Purity Aluminum / A. Brahme, M.H. Alvi, D. Saylor, J. Fridy, A.D. Rollet et al. // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 55. – P. 75–80.
49. Randle, V. Five-parameter Grain Boundary Distribution of Commercially Grain Boundary Engineered Nickel and Copper / V. Randle, G.S. Rohrer, H. Miller, M. Coleman, G. Owen et al. // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56. – P. 2363-2373.
50. Randle, V. Five-parameter Grain Boundary Analysis of a Titanium Alloy before and after low Temperature Annealing / V. Randle, G.S. Rohrer, Y. Hu et al. // *Scripta Materialia*. – 2008. – Vol. 58. – P. 183-186.
51. Rowenhorst, D.J. 3D Crystallographic and Morphological Analysis of Coarse Martensite: Combining EBSD and Serial Sectioning / D.J. Rowenhorst, A. Gupta, C.R. Feng, G. Spanos et al. // *Scripta Materialia*. - 2006. - Vol. 5. - P. 11-16.
52. Kumar, D. Application of Plasma FIB to Analyze a Single Oxide Inclusion in Steel / D. Kumar, N. Nuhfer, M. Ferreira, P. Pistorius // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. - 2019. - Vol. 50(3). - P. 1124-1127.
53. Fengxiang, Lin. Characterization of Microstructures of Metals in 3D and 4D. Tescan FIB Users Meeting / Lin Fengxiang. - 2019.
54. Михайлов, М.С. Исследование процесса карбидообразования в среднеуглеродистых высокопрочных сталях / М.С. Михайлов, В.В. Рябов // *Новости материаловедения. Наука и техника*. - 2016. - № 1 (19). - С. 3-9.
55. Зиза, А.И. Исследование превращений остаточного аустенита при отпуске высокопрочной стали Cr-Ni-Mo-V композиции / А.И. Зиза, М.С. Михайлов, В.В. Цуканов, Д.И. Николаев, Т.А. Лычагина // *Письма о материалах*. - 2018. - Т. 8. - № 2 (30). - С. 146-151.

56. Прокошкин, Д.А. Павел Петрович Аносов, 1799 — 1851 / Д.А. Прокошин // Москва: Наука. – 1971. — 294 с.
57. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков // Москва: Металлургия. - 1976. – С. 270.
58. Бозина, Л.А. Практическое руководство по металлографии. / Л.А. Бозина // Москва: Судостроение. - 1990. – 284 с.
59. ASTM E112-13. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM International. West Conshohocken, PA. - 2013. - 28 p.
60. ASTM E1181-02(2015). Standard Test Methods for Characterizing Duplex Grain Sizes. ASTM International. West Conshohocken, PA. – 2015. – 32 p.
61. ASTM E1245-03(2016). Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis. ASTM International. West Conshohocken, PA. – 2016. – 28 p.
62. ASTM E1268-19. Standard Practice for Assessing the Degree of Banding or Orientation of Microstructures. ASTM International. West Conshohocken, PA. – 2019. – 34 p.
63. ГОСТ Р 54570-2011. Сталь. Методы оценки степени полосчатости или ориентации микроструктур: национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 ноября 2011 г. № 657-ст: введен впервые: дата введения 2012-09-01 / подготовлен Техническим комитетом по стандартизации ТК 145 «Методы контроля металлопродукции». - Москва: Стандартинформ, 2012. – 34 с.
64. Kazakov, A. Quantitative Characterization of Hypoeutectic Aluminum–Silicon–Copper As-Cast Alloy Microstructures / A. Kazakov, A. Kur, E. Kazakova, D. Kiselev // Materials Performance and Characterization. - 2016. - Vol. 5. - № 5. - P. 497-509.
65. Kazakov, A. Interpretation and Classification of Non-Metallic Inclusions / A. Kazakov, A. Zhitenev, S. Ryaboshuk // Materials Performance and Characterization. - 2016. - Vol. 5. - № 5. - P. 535-543.
66. Казаков, А.А. Управление природой δ -феррита в азотсодержащих хромникельмарганцевых сталях / А.А. Казаков, А.С. Орыщенко, О.В Фомина, А.И. Житенев, Т.В. Вихарева // Вопросы материаловедения. - 2017. - № 1 (89). - С. 7-21.
67. Казаков, А.А. Разработка методики количественной оценки загрязненности низколегированных трубных сталей неметаллическими включениями с помощью автоматического анализа изображений / А.А. Казаков, Д.В. Киселев, С.В. Андреева,

- А.А. Мясников, С.В. Головин, В.А. Егоров // Черные металлы. - 2007. - № 7-8. - С. 24-31.
68. Горелик, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков // Москва: Металлургия. – 1970. – С. 366.
69. Свергун, Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д.И. Свергун, Л.А. Фейглин // Москва: Наука. - 1986. – С. 280.
70. Зисман, А.А. О размерном эффекте при дифракции нейтронов на двухфазных структурах и применимости композитных эталонов для анализа остаточного аустенита в сталях / А.А. Зисман, Д.И. Николаев, Т.А. Лычагина, Е.А. Яшина // Журнал технической физики. - 2018. - Т. 88. - № 11. - С. 1752-1758.
71. Ostanevich, Y.M. Time-of-flight small-angle scattering spectrometers on pulsed neutron sources / Y.M. Ostanevich // Macromol. Chem. Macromol. Symp. - 1988. - № 15. - P. 91-103.
72. Kuklin, A.I. Scientific Reviews: Two-Detector System for Small-Angle Neutron Scattering Instrument / A.I. Kuklin, A.K. Islamov, V.I. Gordelij // Neutron News. - 2005. - Vol. 3. - № 16. - P. 16-18.
73. Счастливец, В.М. Влияние размера аустенитного зерна и степени деформации на формирование структуры стали класса прочности К60 / В.М. Счастливец, Т.И. Табатчикова, И.Л. Яковлева, Л.Ю. Егорова, А.А. Круглова, Е.И. Хлусова, В.В. Орлов // Вопросы материаловедения. - 2011. - № 4(68). - С. 27-35.
74. Нестерова, Е.В. Наследование разориентаций и модель формирования структуры бейнита в низкоуглеродистых сталях под влиянием деформации аустенита / Е.В. Нестерова, Н.Ю. Золоторевский, Ю.Ф. Титовец, Е.И. Хлусова // Вопросы материаловедения. - 2011. – № 4(68). – С. 17-26.
75. Хлусова, Е.И. Влияние химического состава, термической и деформационной обработок на размер аустенитного зерна в низкоуглеродистой стали / Е.И. Хлусова, А.А. Круглова, В.В. Орлов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2007. - № 12. - С. 3-8.
76. Зисман, А.А. Выявление бывших аустенитных зерен и анализ кинетики метадинамической рекристаллизации аустенита низкоуглеродистой стали в условиях горячей прокатки / А.А. Зисман, Т.В. Сошина, Е.И. Хлусова // Письма о материалах. - 2012. - Т. 2. - № 1. - С. 3-8.
77. Zhao, H. Effect of austenite grain size on the bainitic ferrite morphology and grain refinement of a pipeline steel after continuous cooling / H. Zhao, B.P. Wynne, E.J. Palmiere // Materials Characterization. - 2017. - Vol. 123. - P. 128-136.

78. Matsuda, S. Toughness and effective grain size in heat-treated low-alloy high strength steels / S. Matsuda, T. Inoue, H. Mimura, Y. Okamura // Trans. ISIJ. - 1972. - Vol. 12. - P. 325-333.
79. Inoue, T. The fracture of low carbon tempered martensite / T. Inoue, S. Matsuda, Y. Okamura, K. Aoki // Trans. JIM. - 1970. - Vol. 11. - P. 36-43.
80. Сошина, Т.В. Влияние микролегирования ниобием на рекристаллизационные процессы в аустените низкоуглеродистых легированных сталей / Т.В. Сошина, А.А. Зисман, Е.И. Хлусова // Вопросы материаловедения. - 2013. - Т. 73 - № 1. - С. 31-36.
81. Коротовская, С.В. Способы формирования ультрамелкозернистой и субмикроструктурной структуры в феррито-бейнитной стали / С.В. Коротовская, В.В. Орлов, Е.И. Хлусова // Производство проката. - 2013. - № 10. - С. 6-16.
82. Hanamura, N. Effect of Austenite Grain Size on Transformation Behavior, Microstructure and Mechanical Properties of 0.1C-5Mn Martensitic Steel / N. Hanamura, S. Torizuka, S. Tamura, S. Enokida, H. Takechi // ISIJ International. - 2013. - Vol. 53 - № 12. - P. 2218-2225.
83. Singh, K. Effect of Prior Austenite Grain Size on the Morphology of Nano-Bainitic Steels / K. Singh, A. Kumar, A. Singh // Metallurgical and Materials Transactions A. - 2018. - Vol. 49. - Iss. 4. - P. 1348-1354.
84. Садовский, В.Д. Структурная наследственность в стали / В.Д. Садовский // Москва: Металлургия. - 1973. - С. 208.
85. Счастливец, В.М. Структурная наследственность и интеркристаллитная хрупкость в высокопрочной низкоуглеродистой легированной стали / В.М. Счастливец, Т.И. Табатчикова, И.Л. Яковлева // Физика металлов и металловедение. - 1995. - Т. 80. - № 6. - С. 96-107.
86. Табатчикова, Т.И. Перекристаллизация и возможность реализации бездиффузионного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения при сверхбыстром нагреве сталей / Т.И. Табатчикова // Физика металлов и металловедение. - 2008. - Т. 105. - № 3. - С. 294-318.
87. Инагамова, Д.А. Влияние наследственности на свойства стали при фазовой перекристаллизации / Д.А. Инагамова, А.А. Мухамедов // Композиционные материалы. - 2011. - №1. - С. 32-36.
88. Цуканов, В.В. Условия прохождения диффузионного превращения аустенита в стали Cr-3Ni-Mo-V-композиции с высокой устойчивостью аустенита / В.В. Цуканов, Н.В. Лебедева, Ю.М. Маркова // Записки Горного института. - 2018. - Т. 230. - С. 153-159.
89. Маковецкий, А.Н. Формирование структуры низколегированной трубной стали при нагреве в межкритическом интервале температур / А.Н. Маковецкий, Т.И.

- Табатчикова, И.Л. Яковлева, Н.А. Терещенко, Д.А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. - 2012. - Т. 113. - № 7. - С. 744-755.
90. Дурынин, В.А. Усовершенствование режимов предварительной термической обработки поковок из теплоустойчивых сталей композиций Cr-4Ni-Mo-V и Cr-Mo-V и рекомендации по окончательной термообработке / В.А. Дурынин, В.В. Цуканов // Вопросы материаловедения. - 2009. - № 3 (59). - С. 85-95.
91. Пышминцев, И.Ю. Влияние кристаллографической текстуры бейнита на разрушение листов трубных сталей, полученных контролируемой термомеханической обработкой / И.Ю. Пышминцев, А.О. Струин, А.М. Гервасьев, М.Л. Лобанов, Г.М. Русаков, С.В. Данилов, А.Б. Арабей // Металлург. - 2016. - № 4. - С. 57-63.
92. Бецофен, С.Я. Количественные характеристики текстуры магистральных труб / С.Я. Бецофен, Г.А. Филиппов, А.М. Арсенкин, С.Д. Мусаев, В.И. Славов // Деформация и разрушение материалов. - 2017. - № 8. - С. 30-38.
93. Лобанов, М.Л. Тектурная наследственность при фазовых превращениях в малоуглеродистой низколегированной трубной стали после контролируемой термомеханической обработки / М.Л. Лобанов, М.Д. Бородина, С.В. Данилов, И.Ю. Пышминцев, А.О. Струин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 2017. - Т. 60. - № 11. - С. 910-918.
94. ГОСТ 5639-82. Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.08.82 № 3394: дата введения 1983-01-01 / разработан Министерством черной металлургии СССР. - Москва: ИПК Издательство стандартов, 2003. - 16 с. прил.
95. Reiter, J. Austenite grain size in the continuous casting process: metallographic methods and evaluation / J. Reiter, C. Bernard, H. Presslinger // Materials Characterization. - 2008. - V. 59. - P. 737-746.
96. 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. - Т. - 5 (767). - С. 15-21.
97. Furuhashi, T. Phase transformation from fine-grained austenite / T. Furuhashi, K. Kikumoto, H. Saito, T. Sekine, T. Ogawa, S. Morito, T. Maki // ISIJ Int. - 2008. - Vol. 48. - P.1038-1045.

98. Germain, L. An advanced approach to reconstructing parent orientation maps in the case of approximate orientation relations: Application to steels / L. Germain, N. Gey, R. Mercier, P. Blaineau, M. Humbert // *Acta Materialia*. - 2012. - Vol. 60. - P. 4551–4562.
99. Garca, de Andres C. Metallographic Techniques for the Determination of the Austenite Grain Size in Medium-Carbon Microalloyed Steels / C. Garca de Andres, M.J. Bartolome, C. Capdevila, D. San Martn, F.G. Caballero, V. Lopez // *Materials Characterization*. - 2001. - Vol. 46. - P. 389–398.
100. Сошина, Т.В. Выявление бывших зерен аустенита методом термического травления в вакууме при имитации ТМО низкоуглеродистых сталей / Т.В. Сошина, А.А. Зисман, Е.И. Хлусова // *Металлург*. – 2013. – № 2. – С. 63-70.
101. Bain, E.C. The Nature of Martensite / E.C. Bain // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. – 1924. – Vol.70. – P. 25-35.
102. Phase Transformations in Steels / Edited by E. Pereloma, D.V. Edmonds. Vol. 2. Diffusionless transformations, high strength steels, modeling and advanced analytical techniques. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. – 2012. – 632 p.
103. Kurdjumov, G. Über den Mechanismus der Stahlhartung / G. Kurdjumov, G. Sachs // *Zeitschrift für Physique*. – 1930. – Vol. 74. – P.325-343.
104. Nishiyama, Z. X-ray investigation of the mechanism of the transformation from base-centered cubic to body-centered cubic / Z. Nishiyama // *Science Reports of Tohoku University*. – 1934. – Vol. 23 – P. 637-664.
105. Wassermann, G. Über den Mechanismus der α - γ Umwandlung des Eisens / G. Wassermann // *Mitt K-Wilh. Inst. Eisenforsch.* – 1935. – Vol. 17. – P. 149-155.
106. Greninger, A.B. The mechanism of martensite formation / A.B. Greninger, A.R. Troiano // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. – 1949. – Vol. 185. – P. 590-598.
107. Godet, S. Multiscale characterization of the transformation texture in a high performance steel / S. Godet, Y. He, J.J. Jonas, P.J. Jacques // *Journal of Materials Science*. – 2005. – Vol. 495. – P. 381–386.
108. Morito, S. The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys / S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki // *Acta Materialia*. – 2003. – Vol. 51. – P. 1789-1799.
109. Furuhashi, T. Variant selection in grain boundary nucleation of upper bainite / T. Furuhashi, H. Kawata, S. Morito, G. Miyamoto, T. Maki // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2008. – Vol. 39A. – P. 1003-1013.

110. Lambert-Perlade, A. Austenite to bainite phase transformation in the heat-affected zone of a high strength low alloy steel / A. Lambert-Perlade, A.F. Gourgues, A. Pineau // *Acta Materialia*. – 2004. – Vol. 52. – P. 2337–2348.
111. Miyamoto, G. Accurate measurement of the orientation relationship of lath martensite and bainite by electron backscatter diffraction analysis / G. Miyamoto, N. Takayama, T. Furuhaara // *Scripta Materialia*. – 2009. – Vol.60. – P. 1113-1116.
112. Takayama, N. Effects of transformation temperature on variant pairing of bainitic ferrite in low carbon steel / N. Takayama, G. Miyamoto, T. Furuhaara // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60. – P. 2387–2396.
113. Furuhaara, T. Crystallography of upper bainite in Fe-Ni-C alloys / T. Furuhaara, H. Kawata, S. Morito, T. Maki // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – Vol. A 431. – P. 228-236.
114. Gey, N. Specific analysis of EBSD data to study the texture inheritance due to the $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation / N. Gey, M. Humbert // *Journal of Materials Science*. – 2003. – Vol. 38. – P. 1289–1294.
115. Cayron, C. Reconstruction of parent grains from EBSD data / C. Cayron, B. Artaud, L. Briottet // *Materials Characterization*. – 2006. – Vol. 57. – P. 386–401.
116. Cayron, C. ARPGE: a computer program to automatically reconstruct the parent grains from electron backscattered diffraction data / C. Cayron // *Journal of Applied Crystallography*. – 2007. – Vol. 40. – P.1183–1188.
117. Blaineau, P. A new approach to calculate the γ orientation maps in steels / P. Blaineau, L. Germain, M. Humbert, N. Gey // *Solid State Phenomena*. – 2010. – Vol. 160. – P. 203-210.
118. Miyamoto, G. Mapping the parent austenite orientation reconstructed from the orientation of martensite by EBSD and its application to ausformed martensite/ G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama, T. Furuhaara // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58. – P. 6393–6403.
119. Kelly, P.M. The orientation relationship between lath martensite and austenite in low carbon, low alloy steels / P.M. Kelly, A. Jostsons, R.G. Blake // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – Vol. 38. – P. 1075–1081.
120. Germain, L. An advanced approach to reconstructing parent orientation maps in the case of approximate orientation relations: Application to steels / L. Germain, N. Gey, R. Mercier, P. Blaineau, M. Humbert // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60. – P. 4551–4562.
121. Gey, N. Restitution of the shapes and orientations of the prior austenitic grains from inherited alpha orientation map in steels / N. Gey, P. Blaineau, L. Germain, M. Humbert, D. Barbier, A. Perlade // *Solid State Phenomena*. – 2011. – Vol. 172-174. – P. 911-915.

122. Tari, V. Back calculation of parent austenite orientation using a clustering approach / V. Tari, A. D. Rollett, H. Beladi // *Journal of Applied Crystallography*. – 2013. – Vol. 46. – P. 210-215.
123. Abbasi, M. An approach to prior austenite reconstruction / M. Abbasi, T.W. Nelson, C.D. Sorensen, L. Wei // *Materials Characterization*. – 2012. – Vol. 66. – P. 1 – 8.
124. Abbasi, M. EBSD and reconstruction of pre-transformation microstructures, examples and complexities in steels / M. Abbasi, D.I. Kim, T.W. Nelson, M. Abbasi // *Materials Characterization*. – 2014. – Vol. 95. – P. 219-231.
125. Pham, A.H. Application of Newton's method for precise calculation of parent orientation and orientation relationship from orientations of daughter phase / A.H. Pham, T. Ohba, S. Morito, T. Hayashi // *Materials Characterization*. – 2017. – Vol. 132. – P. 108-118.
126. Sanz, L. Validation and Analysis of the Parameters for Reconstructing the Austenite Phase from Martensite Electron Backscatter Diffraction Data / L. Sanz, B. Pereda, B. López // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2017. – Vol. 48. – Iss. 11. – P. 5258–5272.
127. Арзамасов, Б. Н. *Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений* / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др. // Под общ. ред. Б. Н. Арзамасова — 2-е изд., испр. и доп. Москва: Машиностроение, 1986. — 384 с.
128. Gazder, A. A. A correlative approach to segmenting phases and ferrite morphologies in transformation-induced plasticity steel using electron back-scattering diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy / A. A. Gazder, F. Al-Harbi, H. Th. Spanke, D. R.G. Mitchell, E. V. Pereloma // *Ultramicroscopy*. – 2014. – Vol. 147. – P. 114-132.
129. De Meyer, M. Texture development in cold rolled and annealed C–Mn–Si and C–Mn–Al–Si TRIP steels / M. De Meyer, L. Kestens, B.C. De Cooman // *Materials Science and Technology*. – 2001. – Vol. 17. – P. 1353–1359.
130. Wilson, A.W. Determining phase volume fraction in steels by electron backscattered diffraction / A.W. Wilson, J.D. Madison, G. Spanos // *Scripta Materialia*. – 2001. – Vol. 45. – P. 1335–1340.
131. Wasilkowska, A. Microstructure and texture changes in a low-alloyed TRIP-aided steel induced by small plastic deformation / A. Wasilkowska, R. Petrov, L. Kestens, E.A. Werner, C. Krempaszky, S. Traint, A. Pichler // *ISIJ International*. – 2006. – Vol. 46. – P. 302–309.
132. Cruz, J.A. Influence of temperature and time of austempering treatment on mechanical properties of SAE 9254 commercial steel / J.A. Cruz, T.F.M. Rodrigues, V.D.C. Viana, H. Abreu, D.B. Santos // *Steel Research International*. – 2012. – Vol. 83. – P. 22–31.

133. Waterschoot, T. Hot rolling texture development in CMnCrSi dual-phase steels / T. Waterschoot, L. Kestens, B.C. De Cooman // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. - 2002. – Vol. 33 – P. 1091–1102.
134. Wu, J.-H. Image quality analysis: a new method of characterizing microstructures/ J.-H. Wu, P.J. Wray, C.I. Garcia, M.-J. Hua, A.J. Deardo // *ISIJ International*. – 2005. – Vol. 45. – P. 254–262.
135. Petrov, R. Microstructure and texture of a lightly deformed TRIP-assisted steel characterized by means of the EBSD technique / R. Petrov, L. Kestens, A. Wasilkowska, Y. Houbaert // *Materials Science and Engineering*. – 2007. – Vol. A 447. – P. 285–297.
136. Mujica, L. Microstructure and mechanical properties of laser-welded joints of TWIP and TRIP steels / L. Mujica, S. Weber, H. Pinto, C. Thomy, F. Vollertsen // *Materials Science and Engineering*. – 2010. – Vol. A 527. – P. 2071–2078.
137. Ryde, L. Application of EBSD to analysis of microstructures in commercial steels / L. Ryde // *Materials Science and Technology*. – 2006. – Vol. 22. – P. 1297–1306.
138. TSL OIM analysis user manual. Version 5.2. – TexSEM Laboratories Inc., 2007.
139. Zaefferer, S. EBSD as a tool to identify and quantify bainite and ferrite in low-alloyed Al-TRIP steels / S. Zaefferer, P. Romano, F. Friedel // *Journal of Microscopy*. – 2008. – Vol. 230. – P. 499–508.
140. Man, O. EBSD analysis of phase compositions of TRIP steel on various strain levels / O. Man, L. Pantelejev, Z. Pesina // *Materials Engineering*. – 2009. – Vol. 16. – P. 15–21.
141. Zhu, K.-Y. Characterization and quantification methods of complex BCC matrix microstructures in advanced high strength steels / K.-Y. Zhu, D. Barbier, T. Iung // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48. – P. 413–423.
142. Kang, J.-Y. Phase analysis of steels by grain-averaged EBSD functions / J.-Y. Kang, D.-H. Kim, S.-I. Baik, T.-H. Ahn, Y.-W. Kim, H.N. Han, K.H. Oh, H. C. Lee, S.H. Han // *ISIJ International*. – 2011. – Vol. 51. – № 1. – P. 130–136.
143. Брюэр, Л. Н. Картирование и количественная оценка пластической деформации средствами ДОЭ. / Л. Н. Брюэр, Д.П. Филд, К.К. Мерриман. В кн.: Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении // Под ред. А. Шварца, М. Кумара, Б. Адамса, Д. Филда. Москва: Техносфера. – 2014. – с. 358–375.
144. Kang, J.-Y. Effect of deformation mode and grain orientation on misorientation development in a body-centered cubic steel / J.-Y. Kang, B. Bacroix, H. Regle, K. H. Oh, H.-C. Lee // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – Iss. 15. – P. 4935 - 4946.

145. Chiba, T. Comparison of Variant Selection between Lenticular and Lath Martensite Transformed from Deformed Austenite / T. Chiba, G. Miyamoto, T. Furuwara. // *ISIJ International*. – 2013. – Vol. 53. – № 5. – P. 915–919.
146. Miyamoto, G. Quantitative analysis of variant selection in ausformed lath martensite / G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama and T. Furuwara // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60. – P. 1139-1148.
147. Sandvik, B.P.J. The Bainite reaction in Fe-Si-C Alloys: The primary stage / B.P.J. Sandvik // *Metallurgical Transactions A*. – 1982. – Vol. 13. – Iss. 5. – P. 777-787.
148. Zhang, M.X. Accurate orientation relationship between ferrite and austenite in low carbon martensite and granular bainite / M.X. Zhang, P.M. Kelly // *Scripta Materialia*. – 2002. – Vol. 47. – P. 749-755.
149. Nolze, G. Improved determination of fcc/bcc orientation relationships by use of high-indexed pole figures / G. Nolze // *Crystal Research and Technology*. – 2006. – Vol. 41. – Iss. 1. – P. 72-82.
150. Wang, S.-C. Investigation of tempered martensite in 20MnCr5 steel by EBSD / S.-C. Wang, Y.-W. Wu, Y. Hua, H. Zhang. // *Transactions of Materials and Heat Treatment*. – 2011. – Vol. 32. – Iss. 1. – P. 43–48.
151. Wang, S.-C. Microstructure and crystallography of 20MnCr5 steel tempered at different conditions / S.-C. Wang, Y.-W. Wu, Y. Hua, H. Zhang. // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 45. – Iss. 21. – P. 5892–5901.
152. Chen, S. Investigation on martensitic steel using a quenching-partitioning-tempering process via electron backscatter diffraction analysis / S. Chen, H. Yu. // *Science China Technological Sciences*. – 2012. – Vol. 55. – Iss. 3. – P. 646–651.
153. Cheng, J. EBSD studies of 30MnB5 hot stamping steel tempered at different temperature / J. Cheng, A. Zhao, Y. Chen, Y. Huang. // *Acta Metallurgica Sinica – Chinese Edition*. – 2013. – Vol. 49. – Iss. 2. – P. 137–142.
154. Дьяков, В.Г. Жаропрочные материалы для высокотемпературного оборудования нефтехимических и химических процессов / В.Г. Дьяков, Х.И. Ческис, Н.М. Левтонова // Москва: ЦНИИ ТЭ Нефтехим, 1978. – 59 с.
155. Шульц М.М. О сокращенном принципе Ле-Шателье-Брауна / М.М. Шульц, А.И. Русанов // *Вестн. Ленингр. ун-та*. – 1960. – № 4. – С. 60–65.
156. Русанов, А.И. Химическая термодинамическая школа Санкт-Петербургского университета / А.И. Русанов, М.М. Шульц // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4: Физика, химия*. – 1998. – Вып. 1 (№ 4). – С. 144–153.

157. Штиллер, В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика / В. Штиллер // Москва: Мир, 2000. – 167 с.
158. Орыщенко, А.С. Конструкционные материалы для радиантных змеевиков / А.С. Орыщенко // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2007. – № 5. – С. 44-47.
159. Бокштейн, С.З. Структурная стабильность авиационных материалов / С.З. Бокштейн, С.Т. Кишкин, Р.Е. Шалин // В сб. «Авиационные материалы на рубеже XX XXI веков» // Москва: Изд-во ВИАМ. – 1994. – С.546–553.
160. Уткин, Ю.А. Исследование влияния углерода на структуру, механические свойства и характер разрушения металла отливок из стали X25H20C2 / Ю.А. Уткин, А.С. Орыщенко // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2008. – № 4. – С. 42–46.
161. Wen-Tai, H. Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels / H. Wen-Tai, R. W. K. Honeycombe // Journal of Materials Science and Technology. – 1985. – Vol. 1. – P. 385–397.
162. Barbabela, G. D. Phase characterization in two centrifugally cast HK stainless steel tubes / G.D. Barbabela, L.H. de Almeida, T.L. da Silveira, I.Le May // Materials Characterization. – 1991. – Vol. 26. – P. 1–7.
163. De Almeida Soares, G.D. Niobium Additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels / G.D. de Almeida Soares, L.H. de Almeida, T.L. da Silveira, I. Le May // Materials Characterization. – 1992. – Vol. 29. – P. 387–396.
164. Spiegel, F.X. Ternary G and E silicides and geramides of transition elements / F.X. Spiegel, D. Bardos, P.A. Beck // Trans. Met. Soc. AIME. – 1963. – Vol. 27. – P. 575–579.
165. Ecob, R.C. The formation of G-phase in 20/25 Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties / R.C. Ecob, R.C. Lobb, V.L. Kohler // Journal of Materials Science. – 1987. – Vol. 22. – Iss. 8. – P. 2867–2880.
166. Powell, D. J. The precipitation characteristics of 20% Cr/25% Ni-Nb stabilized stainless steel / D.J. Powell, R. Pilkington, D.A. Miller // Acta. Metall. – 1988. – Vol. 36. – P. 713–724.
167. Lee, E.H. Nucleation and amorphization of radiation-produced phases in a modified austenitic stainless steel during Ni-ion irradiation / E.H. Lee, E.A. Kenik // Journal of Materials Research. – 1988. – Vol. 3. – Iss. 5. – P. 840–844.
168. Abasolo, J.A. Transmission electron microscopy characterization of radiation-induced precipitates with high energy ions in stabilized austenitic steels / J.A. Abasolo, A. Garcia-Berquez, W. Kesternich. // Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. – 2002. – Vol. 22. – № 2. – P. 82 – 87.

169. Barbabela, G.D. Role of Nb in Modifying the Microstructure of Heat-resistant Cast HP Steel / G.D. Barbabela, L.H. Almeida, T.L. Silveira, I. Le May. // *Materials Characterization*. – 1991. – Vol. 26. – P. 193–197.
170. Chen, Q.Z. Characterization of 20Cr32Ni1Nb alloys in as-cast and Ex-Service conditions by SEM, TEM and SDX / Q.Z. Chen, C.W. Thomas, D.M. Knowles // *Materials Science and Engineering*. – 2004. – A 374. – P. 398–408.
171. Shi, S. Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels – HP–Nb modified and 20–32Nb / S. Shi, J.C Lippold // *Materials Characterization*. – 2008. – Vol. 59. – P. 1029–1040.
172. Lo, K.H. Recent developments in stainless steels / K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L Lai // *Materials Science and Engineering*. – 2009. – R 65. – P. 39–104.
173. Sustaita-Torres, I.A. Aging of a cast 35Cr–45Ni heat resistant alloy / I.A. Sustaita-Torres, S. Haro-Rodriguez, M.P. Guerrero-Mata, M. de la Garza, E. Valdes, F. Deschaux-Beaume, R. Colas // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 133. – P. 1018–1023.
174. Guo, X-F. Formation of G-phase in 20Cr32Ni1Nb Stainless Steel and its Effect on Mechanical Properties / X-F. Guo, Y-Y. Ni, J-M. Gong, L-Y. Geng, J-Q Tang, Y. Jiang, X-K Jia, X-Y Yang // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2017. – Vol. 30. – P. 829–839.
175. Buchanan, K.G. Crystallography and Morphology of MC Carbides in Niobium-Titanium Modified As-Cast HP Alloys / K.G. Buchanan, M.V. Kral, C.M. Bishop // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2014. – Vol. 45. – № 8. – P. 3373–3385.
176. De Almeida, L.H. Microstructural characterization of modified 25Cr–35Ni centrifugally cast steel furnace tubes / L.H. de Almeida, A.F. Ribeiro, I. Le May // *Materials Characterization*. – 2003. – Vol. 49. – P. 219–229.
177. Guo, J. Microstructural analysis of Cr35Ni45Nb heat-resistant steel after a five-year service in pyrolysis furnace / J. Guo, C. Cheng, H. Li, J. Zhao, X. Min // *Engineering Failure Analysis*. – 2017. – Vol. 79. – P. 625–633.
178. Abbasi, M. G-phase formation in twenty-years aged heat-resistant cast austenitic steel reformer tube / M. Abbasi, I. Park, Y. Ro, Y. Ji, R. Ayer, J-H. Shim // *Materials Characterization*. – 2019. – Vol. 148. – P. 297–306.
179. Joubert, J.-M. Equilibrium characterization and thermodynamic calculations on highly alloyed refractory steels / J.-M. Joubert, W. St-Fleur, J. Sarthou, A. Steckmeyer, B. Fournier // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2014. – Vol. 46. – P. 55–61.

180. Alvino, A. Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions / A. Alvino, D. Lega, F. Giacobbe, V. Mazzocchi, A. Rinaldi // *Engineering Failure Analysis*. – 2010. – Vol. 17. – P. 1526–1541.
181. Воеводин, В.Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века / В.Н. Воеводин // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. – 2007. – № 2. – Т. 90. – С. 10–22.
182. De Almeida, L.H. Microstructural characterization and geometrical analysis of welded joints of high temperature stainless steel tubes / L.H. de Almeida, P.R.O. Emygdio, I. Le May, F.C. Ferraz // *Microstructural science: understanding microstructure: key to advances in materials*. Materials Park: ASM. Ed. by M.G. Burke, E.A. Clark, E.J. Palmiere. – 1996. – Vol. 24. – P. 193–198.
183. Ribeiro, A.F. Phase transformation in heat resistant steel observed by STEM: (NbTi)C–NiNbSi (G-phase) / A.F. Ribeiro, R.M.T. Borges, L.H. de Almeida // *Acta Microscopy* – 2002. – Vol. 11. – P. 59–63.
184. Yan, J. Effect of tungsten on the microstructure evolution and mechanical properties yttrium modified HP40Nb alloy / J. Yan, Y. Gao, F. Yang, C. Yao, Z. Ye, D. Yi, S Ma // *Materials Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 529. – P. 361–369.
185. Swaminathan, J. Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary reformer heater tubes / J. Swaminathan, K. Guguloth, M. Gunjan, P. Roy, R. Ghosh // *Engineering Failure Analysis*. – 2008. – Vol. 15. – P. 311–331.
186. Liu, C.J. Variations of the microstructure and mechanical properties of HP40Nb hydrogen reformer tube with time at elevated temperature / C.J. Liu, Y. Chen // *Materials and Design*. – 2011. – Vol. 32. – P. 2507–2512.
187. McLeod, A.C. Microstructural Characterization and Image Analysis in Ex-Service HP Alloy Stainless Steel Tubes for Ethylene Pyrolysis / A.C. McLeod, C.M. Bishop, K.J. Stevens, M.V. Kral // *Metallography, Microstructure, and Analysis*. – 2016. – Vol. 5. – P. 178–187.
188. Oryshchenko, A.S. Structure and mechanical properties of 45KH26N33S2B2 heat-resistant alloy / A.S. Oryshchenko, Yu.A. Utkin // *Тяжелое машиностроение*. – 2004. – № 6. – С. 19–25.
189. Орыщенко, А.С. Сравнительный анализ структуры и фазового состава сплавов 45X26N33C2B2 и 45X25N20C2 после длительного воздействия высоких температур и статической нагрузки / А.С. Орыщенко, Е.В. Нестерова, Ю.А. Уткин // *Металлург*. – 2008. – № 3. – С. 61–66.

190. Патент RU 2350674 С1. Жаропрочный сплав / Орыщенко А.С., Уткин Ю.А., Одинцов Н.Б.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербург. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» – № 2008102046/02 заявл. 18.01.2008; опубл. 27.03.2009.
191. Патент RU 2447172 С1. Жаропрочный сплав / Орыщенко А.С., Уткин Ю.А.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербург. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» – № 2011101315/02 от 13.01.2011; опубл. 10.04.2012.
192. Рыбин, В.В. Влияние легирования и способов получения литых изделий на механические свойства и структуру жаростойких сталей и сплавов / В.В. Рыбин, А.С. Орыщенко, Ю.А. Уткин, Н.Б. Одинцов // Вопросы материаловедения. – 2004. – № 3 (39). – С. 5–18.
193. Орыщенко, А.С. Влияние изменения микроструктуры при температурах 800-1100°С на характеристики жаропрочности сплава 45Х26Н33С2Б2 / А.С. Орыщенко, Ю.А. Уткин // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 3 (59). – С. 17–25.
194. ТУ 1333-048-07516250-2010. Трубы радиантные из жаропрочных сплавов. Технические условия. Санкт-Петербург: 2010. 15 с.
195. РД 5.9555-74. Металлы и сплавы. Изготовление и травление металлографических микрошлифов. Ленинград: 1974. 43 с.
196. МВИ № 06-206-09 (ФР.1.27.2009.06308) Методика рентгеноспектрального микроанализа элементного состава структурных составляющих материалов. Санкт-Петербург. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2009. 18 с.
197. МВИ № 02-4/41-2017/3.2.1 Количественный анализ морфологии и объемной плотности неметаллических включений в сталях и сплавах. Санкт-Петербург. НИЦ «Курчатовский институт - ЦНИИ КМ «Прометей». 2017. 21 с.
198. МВИ № 304-15-09 (ФР.1.27.2009.06565) Методика идентификации локального фазового состава с помощью анализатора картин дифракции обратно отраженных электронов с локальностью до 20 нм. Санкт-Петербург. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2009. 19 с.
199. МВИ № 304-19-10 (ФР.1.31.2010.07292) Методика определения доли, размера (в диапазоне 5-5000 нм) и углов разориентировки нанофрагментов, в материалах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, с помощью анализатора картин дифракции обратно отраженных электронов и метода одиночных рефлексов. Санкт-Петербург. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2010. 39 с.
200. МВИ № 01.00225/206-09-2011 (ФР.1.27.2011.10215) Методика измерения объемной доли дисперсных выделений в жаропрочных сталях и сплавах методами растровой

- электронной микроскопии. Санкт-Петербург. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2011. 17 с.
201. МВИ № 08-4/41-2017/3.2.1 Методика определения размеров бывшего аустенитного зерна в низколегированных сталях мартенситно-бейнитного класса. Санкт-Петербург. НИЦ «Курчатовский институт - ЦНИИ КМ «Прометей». 2017. 19 с.
202. МВИ № 13-4/41-2018/3.2.1 Методика определения объемной доли различных структурных форм альфа-железа (феррита, бейнита, мартенсита) и анализа эволюции структуры в процессе отпуска в высокопрочных низколегированных конструкционных сталях. Санкт-Петербург. НИЦ «Курчатовский институт - ЦНИИ КМ «Прометей». 2018. 19 с.
203. МВИ № 07-4/41-2017/3.2.1 Методика изготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии методом прецизионного препарирования сфокусированным ионным пучком. Санкт-Петербург. НИЦ «Курчатовский институт - ЦНИИ КМ «Прометей». 2018. 24 с.
204. МВИ № 01.00225/206-19-2011 (ФР.1.31.2011.10225) Методика определения фазового и элементного состава структурных составляющих с локальностью от 5 до 30 нм в высокопрочных наноструктурированных конструкционных сталях методом просвечивающей электронной микроскопии. Санкт-Петербург. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2011. 23 с.
205. МВИ № 04-206-09 (ФР.1.27.2009.06306) Методика проведения микроанализа элементного состава структурных составляющих азотистых аустенитных сталей методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. Санкт-Петербург. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2009. 17 с.
206. Рыбин, В.В. Метод одиночных рефлексов (ОР) и его применение для электронномикроскопического анализа дисперсных фаз / В.В. Рыбин, А.С. Рубцов, Е.В. Нестерова // Заводская лаборатория. – 1982. – № 5. – С. 16 - 21.
207. МВИ № 01.00225/206-03-2011 (ФР.1.31.2011.10209) Методика анализа фазового состава конструкционных наноматериалов методом рентгеновской дифрактометрии. Санкт-Петербург. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2011. 23 с.
208. Beladi, H. Mapping the Hot Deformation Microstructure of Ni-30Fe Alloy/ H. Beladi, P.D. Hodgson, M.R. Barnett // ISIJ International. – 2005. – Vol. 45. – Iss. 12. – P. 1893–1896.
209. Fernandez, A.I. Dynamic recrystallization behavior covering a wide austenite grain size range in Nb and Nb–Ti microalloyed steels / A.I. Fernandez, P. Uranga, B. Lopez, J.M.

- Rodrigues–Ibabe // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – Vol. 361. – Iss. 1-2. – P. 367–376.
210. Золоторевский, Н. Ю. Большеугловые границы, возникающие при фазовых превращениях / Н. Ю. Золоторевский, Е.В. Нестерова, А.С. Рубцов, В.В. Рыбин // *Поверхность*. – 1982. – № 5. – С. 30–35.
211. Kang, S. The analysis of bainitic ferrite microstructure in microalloyed plate steels through quantitative characterization of intervariant boundaries / S. Kang, J.G. Speer, R.W. Regier, H. Nako, S.C. Kennett, K.O. Findley // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 669. – P. 459–468.
212. Filippov, S.A. Orientation relationship and variant pairing in bainite of low carbon steels depending on thermomechanical treatment / S.A. Filippov, N.Y. Zolotarevsky // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 214. – P. 130–133.
213. Zolotarevsky, N.Y. Effect of ausforming and cooling condition on the orientation relationship in martensite and bainite of low carbon steels / N.Y. Zolotarevsky, S. N. Panpurin, A. A. Zisman, S. N. Petrov // *Materials Characterization*. – 2015. – Vol. 107. – P. 278–282.
214. Stormvinter, A. Effect of carbon content on variant pairing of martensite in Fe–C alloys / A. Stormvinter, G. Miyamoto, T. Furuhashi, P. Hedstrom, A. Borgenstam // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60. – P. 7265–7274.
215. Zisman, A. A. 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. – Vol. 8 (4). – P. 436–441.
216. RU Patent, 2449055 The Method of Examination of Pipeline Steels Structure / A. A. Kazakov, D. V. Kiselev, O. V. Pakhomova; Assignee Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University (SPbPU), Saint Petersburg. Filed 18.10.2010. Date of patent 27.04.2012.
217. Zolotarevsky, N. Investigation of the origin of coarse-grained bainite in X70 pipeline steels by EBSD technique / N. Zolotarevsky, E. Kazakova, A. Kazakov, S. Panpurin, S. Petrov // *Materials Performance and Characterization*. – 2017. – Vol. 6. – № 3. – P. 281–291.
218. Roy, S. Austenite grain structures in Ti- and Nb-containing high-strength low-alloy steel during slab reheating / S. Roy, D. Chakrabarti, G. Dey // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. – 2013. – Vol. 44 – Iss. 2. – P. 717–728.

219. Malet, L. Variant selection during the γ -to- α phase transformation in hot-rolled bainitic TRIP-aided steels / L. Malet, M. Barnett, P. Jacques, S. Godet // *Scripta Materialia*. – 2009. V. 61 – Iss. 5. – P. 520–523.
220. Liu, Q. Effect of grain orientation on deformation structure in cold-rolled polycrystalline aluminium / Q. Liu, D. Juul Jensen, N. Hansen // *Acta Materialia*. – 1998. – V. 46. – № 16. – P. 5819–5838.
221. Бородкина, М.М. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов / М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор // Москва: «Металлургия». – 1981. – 272 с.
222. Bunge, H. J. *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods* / H. J. Bunge // London: Butterworths. – 1982. – 540 p.
223. Jonas, J. *Transformation Textures Associated with Steel Processing* / J. Jonas // *Microstructure and Texture in Steels*. – Springer, London. – 2009. – P. 3–17.
224. Humbert, M. Refinement of orientation relations occurring in phase transformation based on considering only the orientations of the variants / M. Humbert, P. Blaineau, L. Germain, N. Gey // *Scripta Materialia*. – 2011. – V. 64. – Iss. 2. – P. 114–117.
225. Zolotarevsky, N. Local Texture of Microstructural Inhomogeneities in Rolled Microalloyed / N. Zolotarevsky, 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.
226. Panpurin, S.N. Crystallographic features of low-carbon bainite formed under non-isothermal conditions / S.N. Panpurin, N.Y. Zolotarevsky, Y.F. Titovets, A.A. Zisman, E.I. Khlusova // *Materials Science Forum*.. – 2013. – Vol. 762. – P. 110–115.
227. Зисман, А.А. Исследование рекристаллизации аустенита стали 09ХН2МД в условиях горячей прокатки методом релаксации напряжений / А.А. Зисман, Т.В. Сошина, Е.И. Хлусова // *Вопросы материаловедения*. – 2012. – № 2 (70). – С. 16–24.
228. Perttula, J.S. Recrystallization Rates in austenite Measured by Double-Compression and Stress Relaxation Methods / J.S. Perttula, L.P. Karjalainen // *Materials Science and Technology*. – 1998. – Vol. 14. – № 7. – P. 626–630.
229. Князюк, Т.В. 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.
230. Давиденков, Н.Н. *Динамическая прочность и хрупкость металлов* / Н.Н. Давиденков. – Киев: Наукова думка, – 1981. – 704 с.

231. Марголин, Б.З. Дальнейшее развитие модели Прометей и метода Unified Curve. Часть 1. Развитие модели Прометей / Б.З. Марголин, В.Н. Фоменко, А.Г. Гуленко, В.И. Костылев, В.А. Швецова. // Вопросы материаловедения. – 2016. – № 4 (88). – С. 120–150.
232. Hwang, B. Low-Temperature Toughening Mechanism in Thermomechanically Processed High-Strength Low-Alloy Steels / B. Hwang, C. G. Lee, S. Kim.// Metallurgical and Materials Transactions: A. – 2011. – Vol. 42A. – P. 717–728.
233. Morris, J. W. On the Ductile-Brittle Transition in Lath Martensitic Steel / J. W. Morris.// ISIJ International. – 2011. – Vol. 51. – № 10. – P. 1569–1575.
234. Голосиенко, С.А. 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.
235. Зисман, А.А. 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.
236. Bernier, N. An alternative to the crystallographic reconstruction of austenite in steels. / N. Bernier, L. Bracke, L. Malet, S. Godet. // Materials Characterization. – 2014. – Vol. 89. – P. 23–32.
237. Рогожкин, С.В. Прототип атомного зонда с лазерным испарением / С.В. Рогожкин, А.А. Алев, А.А. Лукьянчук, А.С. Шутов, О.А. Разницын, С.Е. Кириллов // Приборы и техника эксперимента. – 2017. – № 3. – С. 129–134.
238. Zisman, A.A. Gradient matrix method to image crystal curvature by processing of EBSD data and trial recognition of low-angle boundaries in IF steel / A.A. Zisman, S. Van Boxel, M. Seefeldt, P. Van Houtte // Material Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 474. – P. 165–172.
239. Rehrl, Ch. Effect of grain size in compression deformation on the microstructural evolution of an austenitic stainless steel / Ch. Rehrl, S. Kleber, O. Renk, R. Pippan // Material Science and Engineering: A. – 2012. – Vol. 540. – P. 55–62.
240. Perano, N. Microstructure and texture evolution in dual-phase steels: Competition between recovery, recrystallization and phase transformation / N. Perano, Y.J.F. Roters, D. Raabe // Material Science and Engineering: A. – 2010. – Vol. 527. – P. 4161–4168.

241. Wright S.I., Nowell M.M., Field D.P. A review of strain analysis using electron backscatter diffraction // *Microscopy and Microanalysis*. 2011. – Vol. 17. – P. 316–329.
242. Yashina, E.A. Research of phase transformation products in high strength steels by electron backscatter diffraction (EBSD) / E.A. Yashina, A.A. Zisman, S.N. Petrov. // *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. – 2016. – № 4. – P. 22–25.
243. Зисман, А.А. 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.
244. Wilkinson, A.J. Quantitative deformation studies using electron backscatter patterns / A.J. Wilkinson, D.J. Dingley // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1991. – Vol. 39. – № 12. – P. 3047–3055.
245. Carneiro, I. Recent Advances in EBSD Characterization of Metals / I. Carneiro, S. Simoes. // *Metals*. – 2020. – Vol. 10. – Iss. 8. – 1097 p.
246. Alvi, M. H. Recrystallization and Texture Development in Hot Rolled 1050 Aluminum /, S. W. Cheong, H. Weiland, A. D. Rollett. // *Materials Science Forum*. – Vol. 467-470. – P. 357–362.
247. Cruz-Gandarilla, F. Study of recovery and first recrystallization kinetics in CGO Fe3%Si steels using misorientation derived parameters (EBSD) / F. Cruz-Gandarilla, R. E. Bolmaro, H.F. Mendoza-León, A. M. Salcedo-Garrido, J. G. Cabanas-Moreno // *Journal of Microscopy*. – 2019. – V. 275. – Issue 3. – P. 131–148.
248. Partitioning an OIM Scan in Deformed And Recrystallized Regions Using Intragranular Orientation Variations [Электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/242737840_Partitioning_an_OIM_Scan_in_Deformed_And_Recrystallized_Regions_Using_Intragranular_Orientation_Variations.
249. Маслакова, Л.П. Применение обработки металлов давлением в автотракторостроении. Учебное пособие. / Л.П. Маслакова, Д.С. Фатюхин // Москва: МАДИ (ГТУ) – 2003. – 105 с.
250. Вихарева, Т.В. Исследование влияния вторичных фаз на процессы структурообразования при ВТМО и последующей термической обработке азотсодержащей стали / Т.В. Вихарева, О.В. Фомина, Г.Ю. Калинин, С.Н. Петров, А.А. Зисман // В книге: V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 16-20 мая 2016 г.), сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 3-х томах. – 2016. – С. 145-147.

251. Вихарева, Т.В. Исследование кинетики выделения и распределения вторичных фаз в азотсодержащей стали при ВТМО и термической обработке / Т.В. Вихарева, О.В. Фомина, Г.Ю. Калинин, С.Н. Петров // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г.). Тезисы докладов в 5 томах. Уральское отделение Российской академии наук. – 2016. – С. 225.
252. Патент РФ №2543587. Жаропрочный сплав на никелевой основе / А.С. Орыщенко, Г.П. Карзов, А.С. Кудрявцев, Ю.М. Трапезников, Д.А. Артемьева, К.А. Охапкин; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербург. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – № 2013131939 заявл. 09.07.2013. опубл. 10.03.2015.
253. Каштанов, А.Д. Анализ причин образования трещин при горячей пластической деформации сплава марки ХН55МВЦ-ИД / А.Д. Каштанов, С.Н. Петров, А.С. Кудрявцев, К.А. Охапкин, Д.А. Груздев // Вопросы материаловедения. – 2015. – № 4 (84). – С. 17-22.
254. Карзов, Г.П. Влияние химической неоднородности на «горячие» механические свойства сплава ХН55МВЦ-ИД и повышение технологичности при термомеханическом воздействии / Г.П. Карзов, А.Д. Каштанов, А.С. Кудрявцев, К.А. Охапкин, Д.А. Груздев // Вопросы материаловедения. – 2015. – № 4 (84). – С. 23–28.
255. Sasidhara, S. Hot Working Guide A. Compendium of Processing Maps // Edited by Y.V.R.K. Prasad. Department of Metallurgy Indian Institute of Science: Bangalore, – 2004. – 560 p.
256. Малышевский, В.А. Структурно-механическое состояние перспективных ГЦК сплавов в условиях горячей пластической деформации / В.А. Малышевский, Е.И. Хлусова, Б.К. Барахтин // Вопросы материаловедения. – 2010. – №4 (64). – С. 7–20.
257. Барахтин, Б.К. Выбор режимов термомеханической обработки сталей и сплавов на основе системного анализа структуры и имитационного моделирования / Б.К. Барахтин, Н.Р. Варгасов, А.М. Немец, Е.И. Хлусова // Физика и механика материалов. – 2011. – №1. – Т. 12. – С. 30–42.
258. Орыщенко, А.С. Методология проведения пластометрических испытаний конструкционных металлов и сплавов / А.С. Орыщенко, В.А. Малышевский, Б.К. Барахтин, Н.Р. Варгасов, А.М. Немец // Справочно-методическое руководство по применению уникального оборудования ЦКП ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» «Состав, структура и свойства функциональных и конструкционных материалов».- Санкт-Петербург: Изд-во ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – 2010. – 86 с.

259. Барахтин, Б.К. 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.
260. Барахтин, Б.К. Выбор режимов горячей пластической деформации крупногабаритных заготовок по критерию распределения механической энергии / Б.К. Барахтин, С.Н. Петров, К.А. Охапкин, Ю.М. Маркова, Е.А. Васильева // Металлург. – 2020. – № 7. – С. 91–96.
261. Охапкин, К.А. Анализ физико-математической модели и разработка рекомендаций по схеме деформирования крупногабаритных поковок из сплава марки ХН55МВЦ-ИД/ К.А. Охапкин, А.С. Кудрявцев, Д.А. Груздев, Г.К. Рерих // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2016. – № 1 (238). – С. 122–128.
262. Федосеев, М.Л. Исследование связи структуры высокопрочной стали с данными по трещиностойкости / М.Л. Федосеев, С.Н. Петров, А.В. Ильин А.В., А.А. Лаврентьев // Сборник тезисов XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов». – 8-11 июня 2015 г. Самара, Россия. – С. 139.
263. Орыщенко, А.С. 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.
264. Орыщенко, А.С. Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45Х26Н33С2Б2 при температурах эксплуатации. Сообщение 1: Литое состояние / А.С. Орыщенко, С. Ю. Кондратьев, Г. П. Анастасиади, М. Д. Фукс, С. Н. Петров // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2012. – № 1(142). – С. 155–163.
265. Михайлов-Смольняков, М.С. Электронно-микроскопические исследования интерметаллидных фаз в жаростойких жаропрочных сплавах типа 45Х26Н33С2Б2 / М.С. Михайлов-Смольняков, А.С. Орыщенко, С.Н. Петров, Ю.А. Уткин // Вторая Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Конструкционные наноматериалы», 12 – 15 апреля 2011 года // Москва: Изд. МИСиС. – 2011. – С. 48.
266. Xiao-Feng Guo, Formation of G-phase in 20Cr32Ni1Nb Stainless Steel and its Effect on Mechanical Properties / Xiao-Feng Guo, Ying-Ying Ni, Jian-Ming Gong, Lu-Yang Geng,

- Jian-Qun Tang, Yong Jiang, Xian-Kai Jia, Xin-Yu Yang. // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2017, – Vol. 30, – Iss. 9, – P. 829–839.
267. Sosa Lissarrague, M. Study of the Microstructural Evolution in a 35Ni-25Cr-Nb Heat-Resistant Alloy by Dilatometry and Electron Microscopy / M. Sosa Lissarrague, S. Limandri, F. Prado et al. // *Metallography, Microstructure and Analysis*. – 2018. – Vol. 7. – № 3. – P. 356–362.
268. Федосеев, М. Л. 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.
269. Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян // Москва: Наука, 1974. - 380 с.
270. Григорович, В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа / В.К. Григорович // Москва: «Наука», 1970. - 292 с.
271. Кондратьев, С.Ю. 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 материаловедение*. – 2017. – Т. 118, – № 7. – С. 693–704.
272. Kondrat'ev, S.Yu. 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.
273. Formenti, A. Solidification sequence and carbide precipitation in Ni-base superalloys IN718, IN625 AND IN939 / A. Formenti, A. Eliasson, A. Mitchell, H. Fredriksson // *High Temperature Material Processes*. – 2005. – Vol. 24. – № 4. – P.239–258.
274. Nunes, F.C. Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel / F.C. Nunes, J. Dille, J.-L. Delplancke, L.H. De Almeida // *Scripta Mater*. – 2006. – Vol. 54. – № 9. – P. 1553–1556.
275. Кондратьев, С.Ю. 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.
276. Душин, Ю. А. 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.
277. Святышева, Е.В. Исследование морфологии, фазового и элементного состава дисперсных включений в жаростойком жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 в

- исходном литом состоянии и после термообработки / Е.В. Святышева, С.Н. Петров, М.С. Михайлов, А.В. Пташник, Е.А. Васильева // В сборнике: Междисциплинарный молодежный научный форум "Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015" Сборник материалов. – 2015. – С. 189–191.
278. Орыщенко, А.С. 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.
279. Кондратьев, С.Ю. 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.
280. Кондратьев, С.Ю. Количественная оценка содержания фаз в жаропрочных сплавах Х25Н35 / С.Ю. Кондратьев, А.В. Пташник, Г.П. Анастасиади, С.Н. Петров // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2014. – № 2 (195). – С. 121–127.
281. Пташник, А.В. Превращения упрочняющих карбидных фаз в жаропрочных сплавах НР40Nb при высокотемпературной эксплуатации / А.В. Пташник, С.Ю. Кондратьев, С.Н. Петров, Г.П. Анастасиади // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2015. – № 3 (226). – С. 40–53.
282. Вовченко, Н.В. Исследование характеристик жаропрочности модельных сплавов в зависимости от объемного содержания интерметаллидной фазы (Nb₆Ni₁₆Si₇) / Н.В. Вовченко, Ю.А. Уткин, С.Н. Петров, Пташник А.В., И.П. Попова // Сборник трудов конференций «Неделя металлов в Москве» 8-11 ноября 2016г // Москва: ВНИИМЕТМАШ. – 2017. – С. 305–315.
283. Jakobi, D. Typical failures in pyrolysis coils for ethylene cracking / D. Jakobi, R. Gommans // Materials and Corrosion. – 2003. – Vol. 54. – P. 881–886.
284. Kaya, A.A. Microstructure of HK40 alloy after high-temperature service in oxidizing/carburizing environment. II. Carburization and carbide transformations // Materials Characterization. – 2002. – Vol. 49. – P. 23–34.
285. Alloy Data Sheet. Heat Resistant Alloy. KHR45A.: Kubota Corp., 1-3, Nihonbashi-Muromachi 3-chome, Chuo-ku, Tokyo, 103-0022, 2003. 2. P. 6-7.
286. Centralloy® ET 45 Micro. Material data sheet. : Schmidt + Clemens GmbH + Co. KG · Edelstahlwerk Kaiserau. P.O. Box 1140. 51779 Lindlar, Germany, 2009. 8 p.

287. Орыщенко, А.С. Исследование характеристик жаропрочности металла центробежно-литых труб, изготовленных из сплава 45X32H43СБ, 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.
288. Земзин, В.Н. Жаропрочность сварных соединений // Л., Машиностроение, – 1972. – 272 с.
289. Song, R. Investigation of Cr34Ni45 ethylene cracking furnace tube in service / R. Song, Ma Zhang, J. Dong, C. Du // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 834-836. – P. 390–400.
290. McLeod, A.C. Microstructure and Carburization Detection in HP Alloy Pyrolysis Tubes / A.C. McLeod, C.M. Bishop, K.J. Stevens, M.V. Kral // Metallography, Microstructure and Analysis – 2015. – Vol. 4. – P. 273–285.
291. Voicu, R. Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000 °C / R. Voicu, E. Andrieu, D. Poquillon, J. Furtado, J Lacaze. // Materials Characterization. – 2009. – Vol. 60. – P. 1020– 1027.
292. Kondrat'ev, S.Y. 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.
293. Рудской, А.И. Трансформация структуры жаропрочного сплава 0,45С-26Сr-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.
294. Kondrat'ev, S.Yu. 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.
295. Kondrat'ev, S.Yu. 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.
296. Кондратьев, С. Ю. 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. – С. 35–46.

297. Кондратьев, С. Ю. 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. – С. 47–56.
298. Kondrat'ev, S.Y. The mechanisms of scale and subsurface diffusion zone formation of heat-resistant HP40NbTi alloy at long-term high-temperature exposure / S.Y. Kondrat'ev, G.P.Anastasiadi, A.V. Ptashnik, S.N. Petrov, // *Materialia*. – 2019. – Vol. 7. – 100427.
299. Sourmail, T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels // *Materials Science and Technology*. – 2001. – Vol. 17. – P. 1–14.
300. Padilha, A.F. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels / A.F. Padilha, P.R. Rios // *ISIJ International*. – 2002. – Vol. 42. – P. 325–37.
301. Душин, Ю.А. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ. АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ.



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург, 190013,
телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог,
факс: ректор (812) 710-6285, общий отдел (812) 712-7791,
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

№ _____

УТВЕРЖДАЮ

Врио ректора

СПбГТИ(ТУ)

Шевчик А.П.

«09» октября 2020 г.



АКТ

внедрения в учебный процесс **федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»**

результатов диссертационной работы С.Н. Петрова на тему: «Создание комплекса количественных методов электронной микроскопии для анализа структурно-фазовых превращений в сталях и сплавах», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук

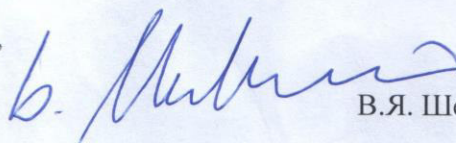
В рамках диссертационной работы С.Н. Петровым разработана следующая методика выполнения измерений:

• «Методика изготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии методом прецизионного препарирования сфокусированным ионным пучком» МВИ № 07-4/41-2017/3.2.1.

Данная методика используется в учебном процессе СПбГТИ(ТУ) при проведении практических и лабораторных занятий по дисциплинам «Теоретические и экспериментальные методы исследований», «Физика и химия наноразмерного состояния», «Методы исследования наносистем и наноматериалов», а также в процессе прохождения практик, проведения научно-исследовательской работы и выполнения выпускных квалификационных работ. .

Заведующий кафедрой ХФБНС,

Академик РАН



В.Я. Шевченко

Заведующий кафедрой ТОМ,

д.т.н., профессор



М.М. Сычев

Доцент кафедры ХТТНиСМ,

д.т.н.



С.Н. Перевислов



УТВЕРЖДАЮ:

И. о. директора по технологиям
и качеству

О.В. Гладышева

2020 г.

АКТ

внедрения диссертационной работы С.Н. Петрова на тему:
**«Создание комплекса количественных методов анализа для
исследования структурно-фазовых превращений в конструкционных
материалах»**, представленной на соискание ученой степени доктора
технических наук

На основании проведенных С.Н.Петровым исследований структуры азотсодержащей стали марки 04X20H6Г11M2АФБ на различных масштабных уровнях с применением методов оптической, растровой и электронной микроскопии и разработанных методов оценки доли рекристаллизованной структуры уточнены технологические параметры и откорректирована технология прокатки листов толщиной до 15 мм на стане 2000 АО «ВМК «Красный Октябрь», а также температурный интервал термической обработки, необходимой для полного прохождения постдеформационной статической рекристаллизации и получения однородной структуры во всем объеме листового проката.

Реализованные технологические режимы изготовления листового проката из высокопрочной коррозионностойкой аустенитной азотсодержащей стали позволили стабильно получить заданный уровень значений предела текучести в диапазоне 450–900 МПа одновременно с высокими пластическими свойствами за счет формирования равномерной мелкозернистой структурой по сечению листа.

Зам. начальника Технологического
Управления

 А. В. Седов


УТВЕРЖДАЮ
 Генеральный директор
 НИЦ «Курчатовский институт» -
 ЦНИИ КМ «Прометей»

 А.С. Орыщенко
 « » 2020 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы С.Н. Петрова на тему:
**«Создание комплекса количественных методов электронной
 микроскопии для анализа структурно-фазовых превращений в сталях и
 сплавах»**, представленной на соискание ученой степени доктора
 технических наук

Настоящим подтверждаем, что под руководством и при непосредственном участии начальника лаборатории, к.х.н. Петрова Сергея Николаевича разработаны следующие методики выполнения измерений (МВИ):

- «Методика рентгеноспектрального микроанализа элементного состава структурных составляющих материалов» МВИ № 06-206-09, аттестована ФГУП «ВНИИМС» и внесена в Федеральный реестр МВИ под номером 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, аттестована ФГУП «ВНИИМС» и внесена в Федеральный реестр МВИ под номером ФР.1.27.2011.10215;
- «Методика определения размеров бывшего аустенитного зерна в низколегированных сталях мартенситно-бейнитного класса» МВИ № 08-4/41-2017/3.2.1, аттестована метрологической службой НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»;
- «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, аттестована метрологической службой НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»;
- «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, аттестована метрологической службой НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

Разработанные и внедренные в практические исследования института методики используются при выполнении работ по государственным контрактам, грантам РФФИ, хозяйственным договорам, а также по тематикам, финансируемым из фонда научно-технического развития института.

Заместитель генерального директора



А.В. Ильин

УТВЕРЖДАЮ



Первый заместитель Генерального
директора – Главный инженер
АО «ЦКБ МТ «Рубин»

В.А. Фролов
2020

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы С.Н. Петрова на тему:
**«Создание комплекса количественных методов электронной
микроскопии для анализа структурно-фазовых превращений в сталях и
сплавах»**, представленной на соискание ученой степени доктора
технических наук

С использованием разработанных С.Н. Петровым в рамках диссертационной работы методик выполнения измерений:

- «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

проведен анализ микроструктуры элементов конструкций из высокопрочных сталей глубоководной морской техники и их сварных соединений. Полученные результаты использованы для оценки металлургического качества металла и контроля соблюдения технологических режимов отпуска, а также для оценки структурно-фазового состояния стали после термического воздействия при выполнении работ по темам:

- «Исследования материалов корпуса и корпусных конструкций заказа № 650»;
- «Подготовка заключения о работоспособности сварных соединений конструкций проекта «Борей-А».

И.о. Главный конструктор по
корпусу и судовым устройствам
АО «ЦКБ МТ «Рубин»

А.Ю. Краев
М.В. Макаров

