

**Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт «Машиностроения, материалов и транспорта»**

На правах рукописи

Святышева Екатерина Вадимовна

**Тема научно-квалификационной работы (диссертации)
«Особенности строения упрочняющих фаз и структурная стабильность
жаропрочных жаростойких сплавов на Fe-Cr-Ni основе при
высокотемпературной эксплуатации»**

Направление подготовки 22.06.01 «Технологии материалов»

Код и наименование

Направленность 22.16.01_01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Код и наименование

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Святышева Екатерина
Вадимовна
Научный руководитель: д.т.н.,
профессор, Кондратьев Сергей Юрьевич

Санкт Петербург – 2020

Научно-квалификационная работа выполнена в Высшей Школе «Физики и технологий материалов» Института «Машиностроения, материалов и транспорта» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШ/зав. кафедрой: – *к.х.н. Семенча А.В.*

Научный руководитель: – *д.т.н., проф. Кондратьев С.Ю.*

Рецензент: – *д.т.н., проф., Главный Научный
Сотрудник НИЦ «Курчатовский
институт» - ЦНИИ КМ
«Прометей»*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время литейные жаропрочные сплавы являются объектом интенсивных исследований во многих научных институтах, связанных с авиационной, нефтехимической, космической промышленностью и с газовыми турбинами различного назначения. Высокое значение этих материалов обусловило интенсивное развитие работ в данном направлении.

Активные исследования в разработке литейных сплавов с повышенным уровнем жаропрочности и жаростойкости привели к созданию ряда перспективных направлений в этой области. К одному из них относится создание сплавов, работающих в жестких условиях нефтеперерабатывающей промышленности.

Для производства такого рода оборудования применяются в основном сплавы на железо-хром-никелевой основе с повышенным до 0,30-0,70 % масс. содержанием углерода, стабилизированные ниобием, титаном, молибденом, вольфрамом и другими элементами. Эти сплавы, как правило, работают в условиях, когда отношение рабочей температуры к их температуре солидус не превышает $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80$. В современных промышленных условиях пиролиз углеводородов осуществляют при температурах 800-900 °С. Повышение эффективности производства за счет усовершенствования технологии и конструкций требует увеличения температуры в зоне реакции. Учитывая, что перепад температур по толщине стенки (8-15 мм) реакционной трубы достигает 250 °С, значения температур на наружной поверхности должны находиться в интервале 1050-1250 °С.

При продолжительной выдержке в области температур эксплуатации карбидные фазы в структуре сплавов претерпевают трансформацию. В связи со значительной степенью легирования, допустимо предположить, что ресурс твердорастворного высокотемпературного упрочнения сплавов с 25Cr-35Ni подходит к концу. В связи с чем повышение работоспособности подобных

сплавов в области высоких температур связывают с повышением стабильности упрочняющих карбидных фаз хрома и ниобия, т.е. изменения их строения, характера распределения и количества.

Таким образом, для возможности оценки поведения сплава в процессе эксплуатации требуется подробное изучение процессов трансформации в исходном литом состоянии и после высокотемпературной выдержки с использованием современного оборудования.

Цель и задачи исследования

Цель работы – подробно исследовать особенности строения упрочняющих фаз в жаропрочном жаростойком сплаве на Fe-Cr-Ni основе в исходно литом состоянии и при высокотемпературной эксплуатации.

В работе были поставлены следующие задачи:

1. Усовершенствовать методику получения фольг для просвечивающей электронной микроскопии, из-за структурных особенностей материала исследования;
2. Подробно исследовать морфологию, фазовый и элементный состава карбидов хрома в исходном литом состоянии;
3. Изучить особенности строения, сложносоставных карбидов ниобия в исходном литом состоянии;
4. Детально проанализировать структурные особенности аустенитной матрицы в литом состоянии;
5. Подробно исследовать изменения, происходящие с карбидом хрома, а в частности фазовое превращение из Cr_7C_3 в $Cr_{23}C_6$, происходящее с карбидом хрома после высокотемпературной выдержки;
6. Исследовать изменения, протекающие в карбиде ниобия, после проведения высокотемпературной выдержки;
7. Рассмотреть особенности матрицы после высокотемпературной термообработки

Научная новизна

В ходе проведения исследований в рамках данной работы был усовершенствован метод изготовления образцов для ПЭМ при помощи резки сфокусированным ионным пучком.

Проведя подробное исследование с применением растровой и просвечивающей электронной микроскопии, было отмечено ряд новых фактов, полученных при подробном исследовании жаропрочного жаростойкого сплава на Fe-Cr-Ni основе в исходном литом состоянии, которые непосредственно влияют на прочность материала.

Одним из основных особенностей упрочняющих фаз было наличие фрагментации как в карбиде хрома, так и карбиде ниобия. При это, карбид ниобия является сложносоставным кластером в центре которого располагается оксида алюминия Al_2O_3 , далее вокруг него формируется фрагментированный нитрид титана TiN, после которого, идут фрагменты ниобия, формируя таким образом «матрешку» из трех отличных, как по элементному составу, так и по кристаллическому строению, друг от друга фаз. Карбид ниобия, считавшийся наиболее стабильным, в данном сплаве, в исходном литом состоянии имеет разные модификации: NbC, Nb₂C, Nb₆C₅. Показано наличие предвыделений в аустенитной матрице.

Также выявлены и подробно описаны структурные изменения, происходящие в материале после высокотемпературной выдержки в течение 2-х часов при температуре 1150°C. Было впервые показано наличие карбидов ниобия внутри крупных карбидов хрома. Установлено наличие вторичных карбидов вокруг первичных карбидов хрома и ниобия. После термообработки в матрице сохранились предвыделения, что говорит о дальнейшем протекании диффузионных процессов, с целью уравнивания структуры.

Теоретическая и практическая значимость

В работе присутствуют теоретическая часть и прикладная часть. Основная часть работы теоретическая, и в основном ориентирована на подробное изучение и описание процессов, происходящих в материале, для более глубокого понимания механизмов взаимодействия упрочняющих фаз с аустенитной матрицей в процессе эксплуатации материала. Прикладная часть работы ориентирована на возможность прогнозирования работы материала при ужесточении условий работы.

Апробация работы

В рамках данной работы была усовершенствована методика изготовления ламелей методом FIB.

Результатам данной работы были представлены на 6 всероссийских и международных конференциях.

Публикации

По результатам работы были написаны 6 публикаций в журналах, входящих в наукометрическую базу Scopus, 3 публикации в журналах, входящих в список ВАК.

Представление научного доклада:

В нефтеперерабатывающей промышленности для установок, работающих при высоких температурах, используют литые жаропрочные жаростойкие сплавы на Fe-Cr-Ni основе. Следствием жестких условий эксплуатации сплавов является нестабильность их структуры и эксплуатационных свойств. Таким образом, характер и кинетика структурных изменений определяют работоспособность сплавов при длительной высокотемпературной эксплуатации. Соответственно, изучение изменения структуры упрочняющих фаз в этих сплавах при температурах

эксплуатации является актуальной задачей, решение которой позволит увеличить срок службы изготавливаемых из них высокотемпературных установок.

Целью работы является исследование строения упрочняющих карбидов в сплаве 45X26H33C2B2 в исходном литом состоянии, а также после выдержки 2 часа при температуре 1150 °С.

Исследование тонкой структуры сплавов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа FEI Tecnai G² 30 S-TWIN. Образцы для исследования изготавливали методом сфокусированного ионного пучка (FIB) с использованием растрового двулучевого электронно-ионного микроскопа Quanta 200 3D FEG. Элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионного рентгеновского детектора EDAX. Идентификация фаз проводилась пакетом программ методом одиночных рефлексов, разработанным в ЦНИИ КМ «Прометей».

Результаты электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа показали, что микроструктура литого сплава состоит из зерен γ -фазы, эвтектики (γ + карбиды) и отдельных карбидов в матричной γ -фазе. Матричный γ -твердый раствор является неоднородным и характеризуется грубой дендритной ликвацией.

В ходе работы выявлено, что в исходно литом состоянии большинство включений карбида хрома и ниобия имеют фрагментированный характер. Карбид ниобия представляет собой сложный поликристалл, в котором отдельные кристаллы, образующие единую частицу, различаются по соотношению Nb/C и типу кристаллической решетки.

Исследование матрицы в литом состоянии в ПЭМ показало наличие предвыделений.

После проведения высокотемпературной обработки, обнаружено начало протекания фазового превращения в карбиде хрома из Cr_7C_3 в Cr_{23}C_6 .

В карбиде ниобия также происходит фазовый переход и все фрагменты имеют более стабильную кубическую модификацию NbC.

Протекающие во время высокотемпературной термообработки фазовые переходы сопровождаются высвобождением свободного углерода. В результате диффузии углерода наблюдается возникновение вторичных карбидов хрома, идентифицированных как в Cr₂₃C₆, вокруг первичных карбидов хрома и ниобия в виде «ореола».

Таким образом, микронеоднородность структуры сплава на Fe-Cr-Ni основе проявляется не только в дендритной ликвации в зернах γ -твердого раствора, но и в сложном строении карбидных фаз. Включения карбидов в структуре сплава представляют собой многофазные образования, неоднородные по химическому составу и кристаллическому строению.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты, (предмет) и методы исследования

1. Оптическая металлография

Исследование структуры сплава проводили с использованием оптического металлографического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 40. Для выявления структуры сплава применяли электролитическое травление в 10% щавелевой кислоте. Изготовление и подготовку шлифов выполняли на оборудовании фирмы «Buehler» согласно стандарту ASTM E 3-95.

2. Материал исследования

Для исследования использовали жаропрочный жаростойкий сплав HP40NbTi (45X26H33C2B2), применяемый для изготовления деталей установок высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья.

Сплав выплавляли в индукционной печи емкостью 500 кг на чистых шихтовых материалах, литые заготовки получали статическим литьем в песчаные формы – стандартные клиновые литейные пробы по ГОСТ 977-88

или центробежным литьем в стальных изложницах – трубы с наружным диаметром 90-140 мм и толщиной стенки 9-15 мм. Химический состав исследованного сплава приведен в табл. 1.

Таблица 1.

Материал	Содержание элементов, % (масс.)												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	W	Mo	V	Ti	PЗ М	N	Fe
HP40NbTi	0,45	1,68	0,95	26, 3	33, 1	1,70	0,36	0,2 5	0,1 1	0,21	≤ 0. 5	0,0 5	Ост .

3. Термическая обработка

Для анализа превращений, происходящих при температурах эксплуатации и оценки влияния аварийных перегревов на структуру материала, была применена термическая обработка.

Она производилась на образцах, изготовленных из литых заготовок размером 10x10x60 мм.

Выдержка образцов производилась в печи СНОЛ-1.5 при температуре 1150 °С длительностью 2 ч, с последующим охлаждением с печью или в воде. Термическую обработку проводили в электрической печи с точностью измерения температуры образца: ± 2°С.

4. Исследование микроструктуры и фазового состава методом растровой электронной микроскопии

Исследование структуры сплава и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) распределения элементов в матрице и состава фаз проводили с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) TESCAN VEGA 2 LM, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA X-Max-50. Точность определения концентрации

химических элементов составляла: для Fe, Cr, Ni, Si, Nb, Mo, W, Ti – 3 % (отн.); для C, N – 20 % (отн.). Изображение структур на РЭМ получено при 20 кэВ в режиме BSE, для более явного выделения карбидной составляющей. Для получения статистического значения результатов по среднему по каждому параметру проводили не менее 5 полей шлифа размером 400х400 мкм. Изготовление и подготовку шлифов выполняли на отрезном станке ATM Brilliant и шлифовальном станке фирмы Struers.

Анализ состояния межфазных границ γ -фаза/карбид проводили на 3D-изображениях структуры сплава, полученных с использованием наноиндентора Hysitron TI 750 UBI.

5. Исследование микроструктуры и фазового состава методом просвечивающей электронной микроскопии

Пробоподготовка для ПЭМ (просвечивающего электронного микроскопа) делится на стандартные многоэтапные методы подготовки фольг, одним из которых является, электролитическое травление, который дает большее количество полей для исследования и специальные методы, более локальные методы из-за специфики приготовления ламелей (метод FIB).

Исследование жаропрочного жаростойкого сплава HP40NbTi на просвечивающем электронном микроскопе, было затруднено рядом проблем требовало применение нескольких методик приготовления образцов.

Основная проблема состояла в том, что карбиды, находящиеся в структуре образца, имеют достаточно крупные размеры (>5 мкм). В результате, при стандартных методах изготовления фольг, из-за различия скорости травления матрицы и карбидов, они либо вываливались из металлической матрицы, либо имели неприемлемую для просвечивающем электронной микроскопии толщину (>200 нм).

Таким образом, в представленной работе для разных целей применены разные методы пробоподготовки.

5.1. Пробоподготовка фольг для просвечивающего электронного микроскопа

В работе используется один из стандартных методов утонения фольг, он применяется для более детального исследования аустенитной матрицы и дает большое количество полей, для достоверного анализа структуры и набора статистики (около 50 полей с одной фольги).

Суть метода состоит в резке заготовок диаметром 3 мм на Erosion Spark Machine. После чего заготовки грубо утоняются механической шлифовкой до толщины менее 150 мкм. Далее, проводится элетролитическое утонение, до образования отверстия в центре заготовки. Оно осуществляется на установке Struers «Tenipol-5», с использованием электролита А-2, состоящим из смеси хлорной кислоты, спирта, бутоксиэтанола и дистиллированной воды.

Для проведения анализа карбидной фазы применялся один из нестандартных методов пробоподготовки для ПЭМ - метод ионной резки (метод FIB – Focused ion beam) с использованием растрового дулучевого электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D FEG (рис. 1).

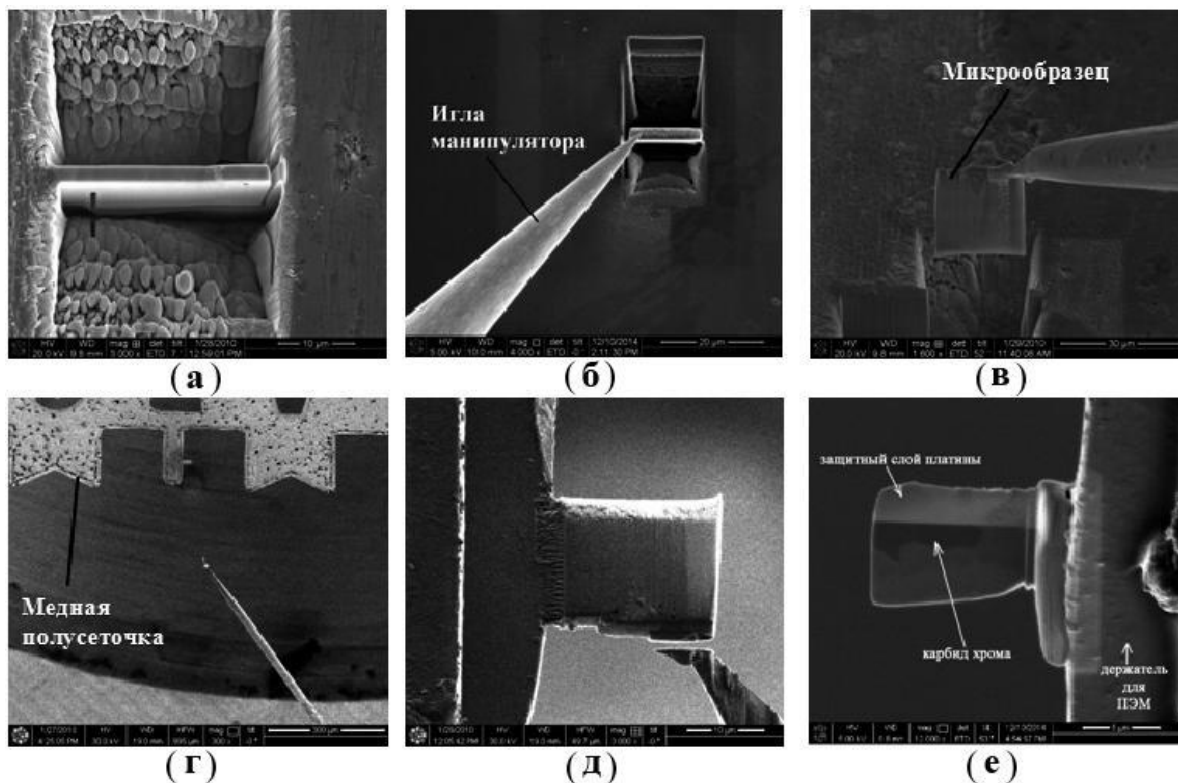


Рис. 1. Этапы пробоподготовки методом ионной резки (FIB) с использованием растрового двулучевого электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D FEG: (а) – вырезание кросс-секции; (б) – приваривание иглы манипулятора при помощи Pt; (в) – доставание микрообразца; (г) – перенос его на медную полусеточку; (д) – приваривание микрообразца и отрезание его от иглы манипулятора; (е) – утонение образца на медной полусеточке для требуемой для ПЭМ толщины (≤ 150 нм).

Суть данного метода состоит в том, что сначала из образца изготавливают шлиф для РЭМ размером 400x400 мкм. Далее, на выбранном участке шлифа, содержащем исследуемое дисперсное выделение, путем вытравливания ямок ионами, формируется кросс-секция (рис. 1-(а)), перпендикулярная поверхности шлифа.

После этого, ламель подрезают, но не до конца, оставив небольшую часть, чтобы заготовка не упала, к ней подводят иглу на наноманипуляторе и микрообразец платиной приваривают к ней (рис. 1-(б)) так, чтобы в дальнейшем извлечь его (рис. 1-(в)).

Далее, образец переносят к специальной медной полусеточке (рис. 1–(г)) для ПЭМ и приваривают к ее краю при помощи платины. После этого, ионным пучком отрезают иглу манипулятора (рис. 1–(д)) и на полусеточке полученную ламель утоняют (рис. 1–(е)) до необходимой для просвечивающей электронной микроскопии толщины (100-150 нм).

Таким образом, ламель для исследования имеет размеры примерно 10x15 мкм.

В данной работе применялся модернизированный метод ионной резки. В нем пропускались шаги с (б) по (д) на рисунке 1, при которых возникает большой риск потери заготовки из-за переноса ламели.

В новом методе вырезка изначально проводится не из шлифа для РЭМ, а на специальной заготовке формы полудиска \varnothing 3 мм, изготовленных для ПЭМ (рис. 2). Для их получения на токарном станке изготавливается столбик \varnothing 3 мм, после чего часть столбика стачивается (пунктирная линия на рис. 2), и после этого нарезаются диски толщиной 0,9 мм.

Далее на ребре, как показано на рисунке 2 ионным пучком вырезается тонкое сечение, требуемое для ПЭМ толщины 100-150 нм. При этом, на одной заготовке могут располагаться несколько таких тонких сечений для ПЭМ, что удобно при помещении заготовки в микроскоп.

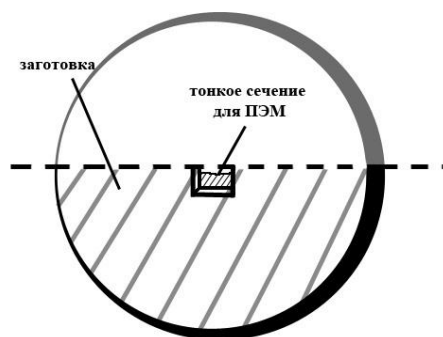


Рис. 2. Специальный образец формы полудиска с нанесенным тонким сечением для ПЭМ, приготовленный методом FIB.

Таким образом, все шаги с иглой манипулятора и переносом ламели на медную полусеточку, мы можем исключить, а значит уменьшить риск потери заготовки. Это представляется возможным лишь по тому, что карбидные выделения присутствуют в большом количестве в объеме образца. Какой-то определенный карбид мы выбрать не можем, так как место вырезки ламели производится практически вслепую. И это является минусом нового метода, для применения его для других задач.

5.2. Методики исследования структуры и идентификации фаз в ПЭМ

Исследование матрицы и карбидных включений в исходном литом состоянии и после термообработки, проводилось на просвечивающем электронном микроскопе Tescan G² 30 S-TWIN с приставкой EDAX для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа при ускоряющем напряжении 200 кВ. Съемка производилась на цифровую CCD-камеру Gatan Ultrascan 1000P.

Светлопольное, темнопольное и изображение электронограмм записывалось и обрабатывалось в программе Digital Micrograph.

Идентификация фаз проводилась методом одиночных рефлексов.

Метод одиночных рефлексов (ОР) основан на анализе серии $N \geq 3$ рефлексов (дифракционных пятен), полученных от исследуемого выделения с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Каждый из них строго фиксируется в отражающем положении, вместе со значениями соответствующих углов наклона образца в гониометре в момент съемки. Координаты анализируемых векторов обратной решетки g_i определяются в декартовой лабораторной системе координат (ЛСК), оси выбираются в ней следующим образом: ось OX антипараллельна пучку падающих электронов, ось OZ направлена вдоль оси наклона, а направление OY определяется из условия праввинтовой связки OX, OY и OZ (рис. 3).

Необходимо сделать акцент на том, что координаты узлов обратной решетки определяются для различных ориентаций фольги (рис. 4). Для того

чтобы иметь возможность сравнивать их между собой и определять межплоскостные расстояния и углы, векторы $\vec{g}_i = (X_i, Y_i, Z_i)$ должны быть приведены к единому базису. Только после такого пересчета совокупность векторов \vec{g}_i^0 будет соответствовать узлам единой обратной решетки. За базовое положение обычно принимается такое, при котором углы наклона образца в держателе равны нулю: $\omega=0$ и $\varphi=0$.

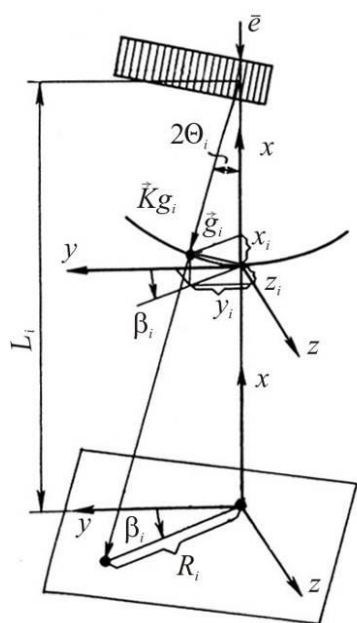


Рис. 3. Схема дифракции электронов в просвечивающем электронном микроскопе.

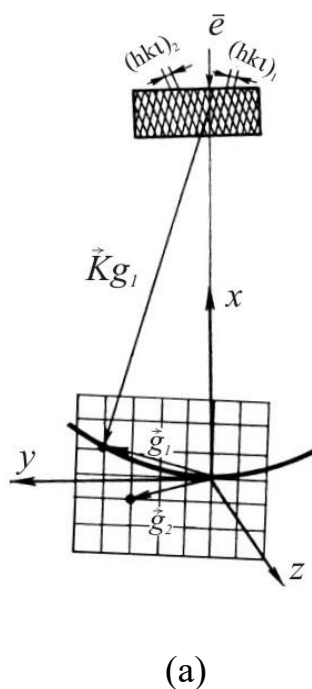
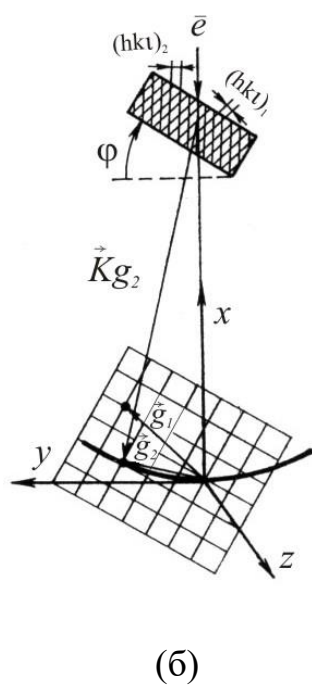


Рис. 4. Пространственная ориентация кристалла и его обратной решетки при брэгговских отражениях от двух различных систем кристаллических плоскостей: (а) – $(hkl)_1$, (б) – $(hkl)_2$.



В итоге, мы получаем N точечных дифракционных картин (электронограмм), соответствующих выходу на сферу Эвальда N различных узлов обратной решетки анализируемого структурного элемента (наноразмерного фрагмента или выделения), и N наборов угловых характеристик, описывающих пространственную ориентацию образца в момент съемки (рис. 4). Такой набор экспериментальных данных является основой для идентификации фазы по типу и параметрам кристаллической

решетки.

Последующий обмер структурных составляющих на светлопольном и темнопольном и изображении, а также измерения расстояния до рефлекса на электронограммах производится в программе Image J, которая позволяет работать с файлами в формате .dm3.

Идентификация фаз происходит в программе REFLEX, написанной для метода «одиночных рефлексов». В ней экспериментально полученные данные с электронограмм сравниваются со значениями, приведенными в картотеке ASTM и базе данных PDF-2.

Результаты и их обсуждение

Анализ и строение фаз в литом состоянии

Исследования структуры сплава 45X26H33C2B2 в литом состоянии проводимые ранее, говорят о многофазности. Металлографические исследования показали, что в структуре литого сплава (рис. 5) присутствуют (% , об.): матричный твердый раствор γ -фазы (~ 78 %), имеющий дендритное строение; эвтектика (до 17 %), располагающаяся по границам дендритов и состоящая из γ -фазы и карбида на основе хрома (3,0-3,5 %); а также приграничные и матричные карбиды на основе ниобия (~ 1,5 %).

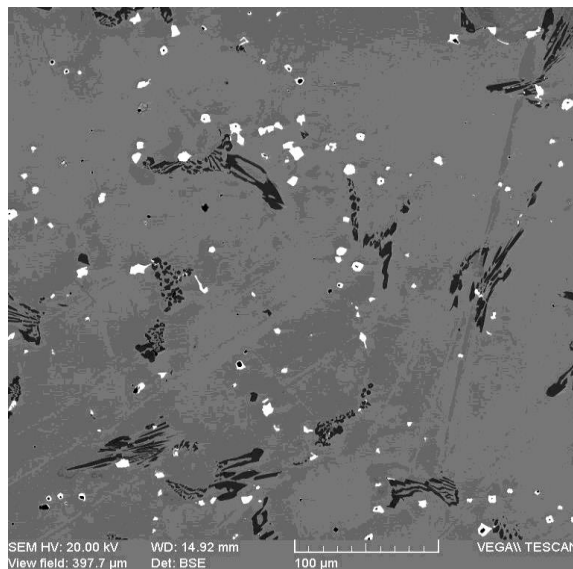


Рис. 5. Микроструктура сплава 45X26N33C2B2 в исходно при различных увеличениях: эвтектические карбиды хрома (темные), карбиды ниобия (белые), матричная γ -фаза (серая основа).

Используя РСМА, был определен химический состав фаз, присутствующий в структуре в исходном литом состоянии. На основе хрома эвтектический карбид (соответственно среднее значение и стандартное отклонение в %, масс.): 8,96 ($\sigma = 0,20$) C; 78,65 ($\sigma = 1,00$) Cr; 8,70 ($\sigma = 0,80$) Fe; 1,90 ($\sigma = 0,22$) Ni; 0,51 ($\sigma = 0,08$) Mo; 1,24 ($\sigma = 0,10$) W; 0,04 ($\sigma = 0,02$) Si, полученный состав подходит по формуле карбиду хрома M_7C_3 .

В работах изученных ранее подробного исследования γ -фазы и упрочняющих фаз не проводилось, поэтому представляет интерес подробного изучения всех структурных составляющих жаропрочного жаростойкого сплава на Fe-Cr-Ni основе.

1. Строение карбида хрома

Проведя исследование достаточно большой выборки полей с эвтектическими карбидами хрома, было замечено, что они в основном имеют сложносоставной характер и выглядят в виде комплексов, состоящих из

нескольких кристаллитов, имеющих различный размер и форму (рис. 6). При этом элементный анализ не показал сильных различий. Размер таких кристаллитов может варьироваться от 1 до 17 мкм.

При более детальном исследовании при применении растровой и просвечивающей электронной микроскопии, было обнаружено, что карбиды хрома имеют фрагментированный характер, их минимальный размер достигает 300 нм.

При этом, фрагменты могут иметь, а могут и не иметь четких границ раздела между фрагментами (рис. 7). Вероятно, это связано со скоростью их образования. Она настолько велика, что фрагменты не успевают образоваться.

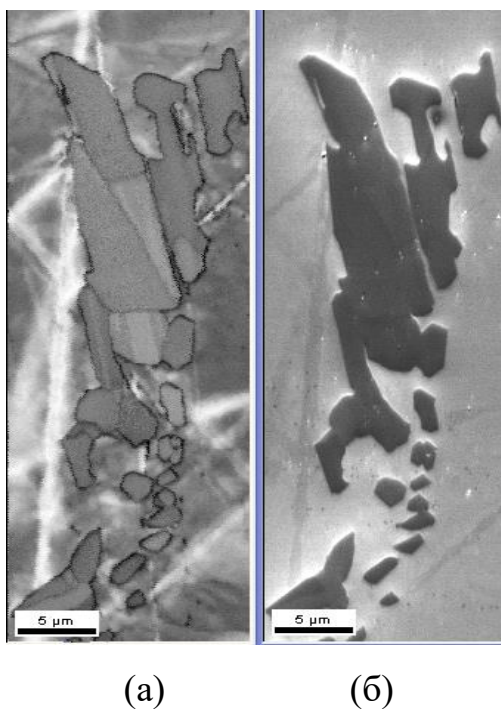
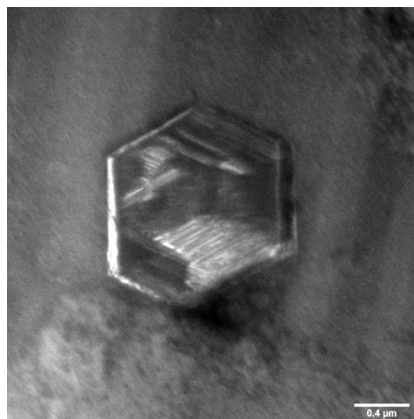
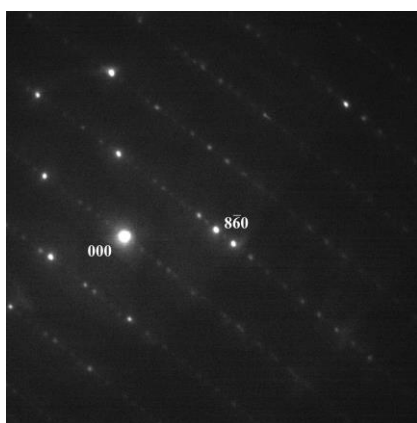


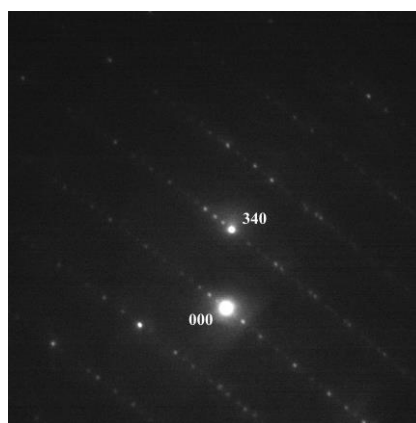
Рис. 6. Электронное изображение карбида хрома M_7C_3 в сплаве в литом состоянии: (а) – карта распределения фаз (метод EBSD); (б) – электронное изображение во вторичных электронах. РЭМ



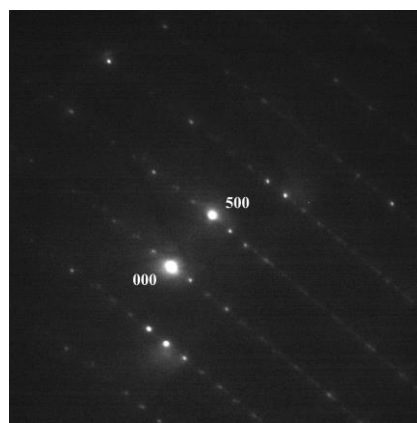
(a)



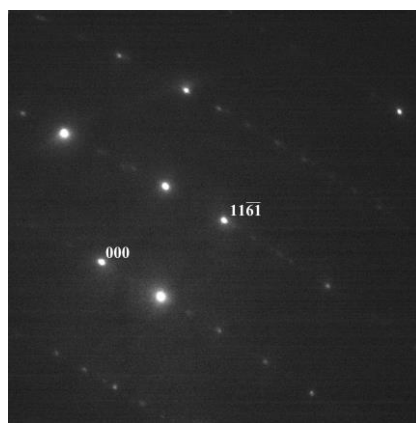
(б)



(в)



(г)



(д)

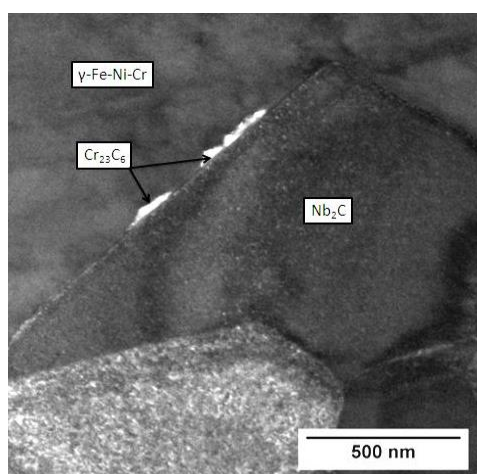
Рис. 7. Карбид хрома M_7C_3 в исходном литом состоянии в структуре образца: (a) – темнопольное изображение в рефлексе 340; (б-д) - электронограммы при различных условиях дифракции. ПЭМ

Идентификация фаз показала, что перед нами так же карбид хрома M_7C_3 . Таким образом, ликвация углерода при кристаллизации расплава способствует образованию эвтектических карбидов. Это связано с тем, что

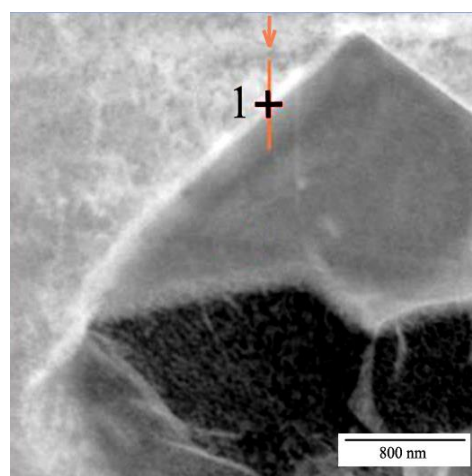
матричная γ -фаза имеет низкое содержание углерода ($< 0,10\%$, масс.), по сравнению со средним значением в расплаве ($0,45\%$). В результате чего избыточный углерод накапливается и связывается с хромом, находящимся в расплаве.

Из-за большого количества хрома в расплаве карбид хрома становится ведущей фазой и заполняет большинство междендритного пространства, образуя упрочняющую карбидную сетку. Для карбидов хрома температура кристаллизации несколько выше, чем у матричной γ -фазы, поэтому в результате кристаллизации мы можем обнаружить фрагментированные части.

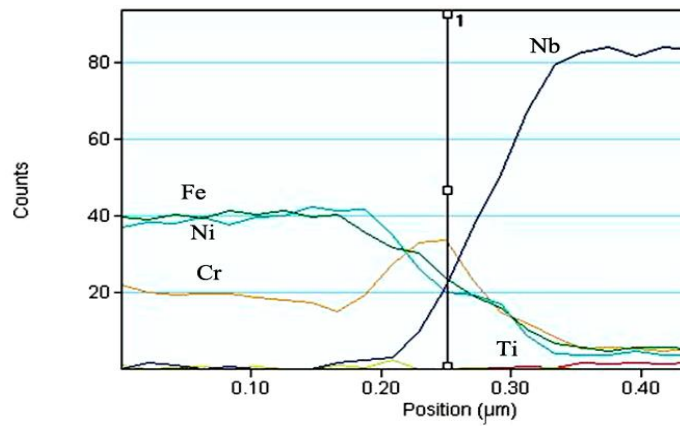
Так же в исходном литом состоянии на границе карбида ниобия и γ -фазы была обнаружена частичная прослойка в виде карбида хрома (рис. 8-(б) – светлый участок). Размер таких выделений в среднем составляет 150 нм



(а)



(б)



(в)

Рис. 8. Прослойка из карбида хрома на границе карбида ниобия и γ -фазы в структуре образца в литом состоянии: (а) – темнопольное изображение структуры, (б) – электронное изображение структуры с траекторией анализа STEM, (в) – профиль распределения элементов по траектории анализа (EDX).

Идентификация рефлексов показала, что перед нами карбид хрома Cr_{23}C_6 . Мы можем предположить, что при остывании расплава на границе карбида ниобия и матричной γ -фазы происходит обогащение хромом. Это может происходить в результате того, что ниобий из матрицы переходит в карбид, вытесняя другие легирующие элементы из себя и состав приграничной зоны становится отличным от основной матричной, становясь более обогащенным по хрому.

Наличие таких вытянутых вдоль границы прослоек плохо влияют на прочность материала, так как коэффициент теплового расширения различен между карбидами и матричной γ -фазой, что вызывает образование внутренних напряжений и в дальнейшем влияет на скорость распространения трещины.

В итоге его количество становится достаточным для образования наиболее стабильной для данной системы легирования кубической хромовой карбидной фазы M_{23}C_6 .

Таким образом, рассмотрев упрочняющую карбидную фазу на основе хрома, в сплаве Fe-25Cr-35Ni-C можно сказать, что она находится в

неравновесном состоянии, в виде карбидов хрома Cr_7C_3 , при этом матрица все еще обогащена хромом. Карбиды хрома имеют фрагментированный вид, при этом даже внутри фрагментов наблюдается разориентировка.

Это, по-видимому, является причиной последующей трансформации литой структуры сплава при высокой температуре в процессе первичного охлаждения, термической обработки и эксплуатации.

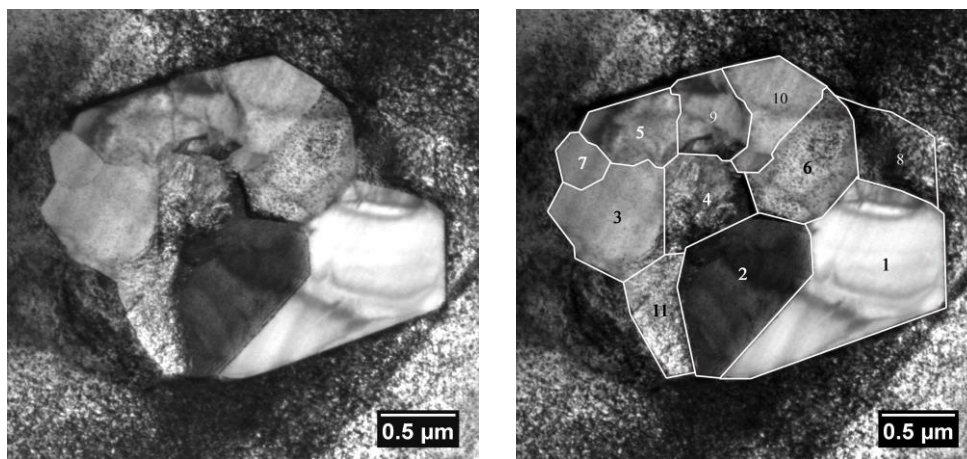
Так же на границе раздела карбида ниобия и матричной γ -фазы была обнаружена оторочка из карбида хрома Cr_{23}C_6 . Вероятно, это связано с обогащением данных областей хромом, что способствует их появлению.

2. Анализ строения карбида ниобия

Исследуя структуру исходного литого состояния, помимо карбидов хрома, в матричной γ -фазе были обнаружены карбиды ниобия, располагающиеся, в основном, по границе дендритов, но также встречающиеся и внутри дендритов.

При более подробном изучении и большом увеличении электронного микроскопа выявлено, что основная масса включений карбида ниобия, особенно более крупных, представляет собой кластер, состоящий из нескольких кристаллитов, растущих от центра и имеющих неправильную форму (рис. 9). Их размер варьируется и в среднем составляет 0,5-5 мкм, в основном это зависит от размера кластера и наличия внутренних выделений отличного фазового состава.

Для более детального исследования был выбран карбид, состоящий из нескольких кристаллитов (рис. 9-а), отдельные его фрагменты были выделены и пронумерованы (рис. 9-б). Методом одиночных рефлексов с использованием ПЭМ был определен тип кристаллической решетки каждого кристаллита, составляющего кластер карбида ниобия.



(a)

(б)

Рис. 9. Светлопольное изображение кластера карбида ниобия в структуре литого сплава: (а) – оригинальное, (б) – с выделенными границами кристаллов. ПЭМ

В результате последовательного анализа, установлено, что составляющие кластер отдельные карбиды ниобия являются различными по кристаллическому строению. Идентификация кристаллов выявила три типа карбидов: NbC , Nb_2C , Nb_6C_5 , имеющих, в соответствии с вариантом PDF-2 картотеки JCPDS-ASTM, кубическую, орторомбическую, моноклинную кристаллическую решетку (рис. 10). Исследование угла разориентировки между кристаллитами показало, что границы являются высокоугловыми и составляет 30-60.

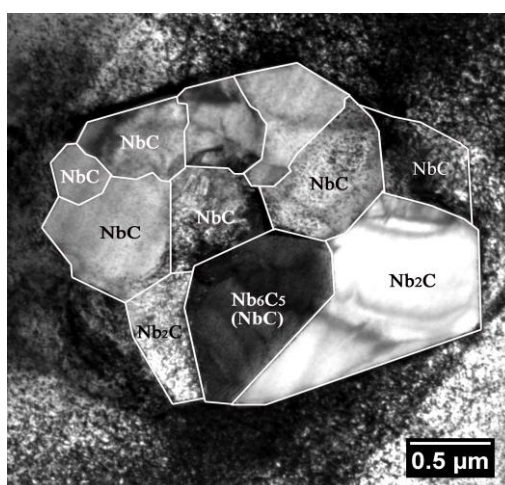


Рис. 10. Фазовый состав кластера карбида ниобия в литом сплаве (Nb_2C – кристаллы № 1 и № 11 на рис. 3). ПЭМ

Таким образом, включения карбидов ниобия в структуре сплава 45X26H33C2B2 в литом состоянии являются многофазными образованиями, неоднородными по кристаллическому строению. Поэтому в основном, в сплаве можно встретить карбид ниобия фрагментированного характера, который состоит из нескольких кристаллов разной модификации (NbC , Nb_2C , Nb_6C_5).

Образование мелкодисперсных частиц, содержащих кристаллы различного химического состава, является распространенным явлением в многокомпонентных высоколегированных сплавах. При этом часть кластеров, состоящие из нескольких кристаллов карбида ниобия, содержат в центре фазу на основе Ti , вокруг которого располагаются фрагменты карбида ниобия (рис. 11).

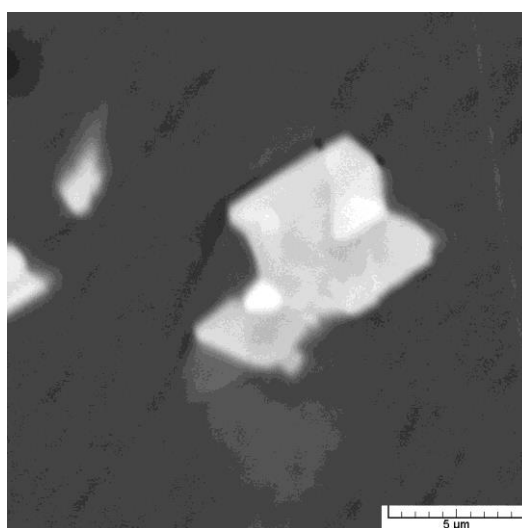
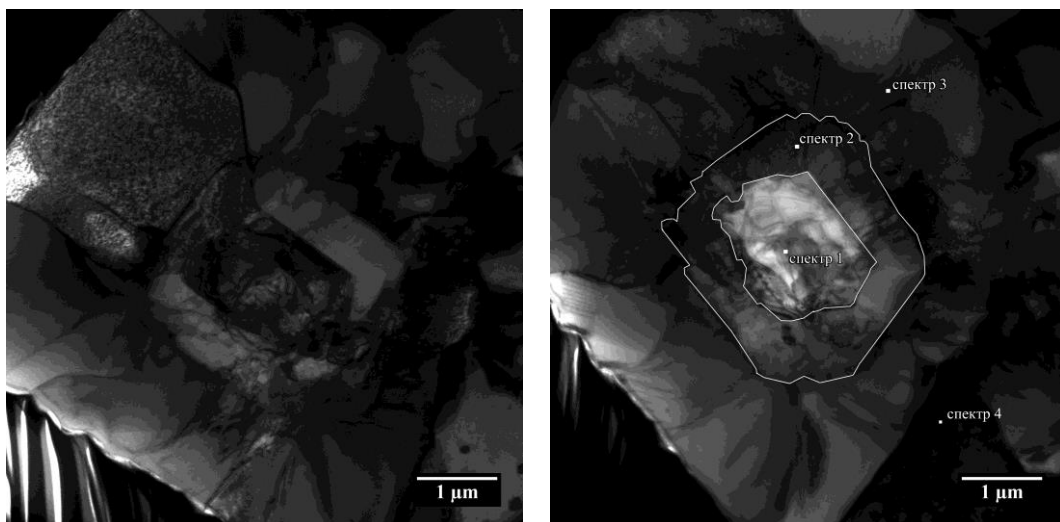


Рис. 11. Электронное изображение карбидов ниобия размером (в сечении) в структуре литого сплава. СЭМ

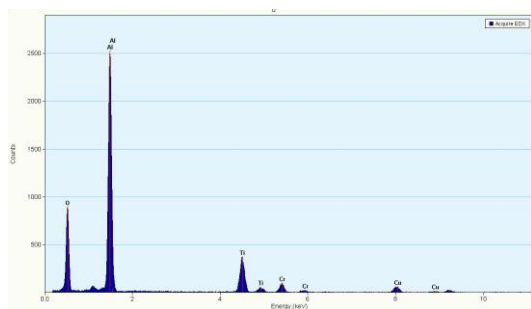
При более подробном анализе в ПЭМ было обнаружено, что ядро тоже имеет фрагментированный характер и многофазное строение. На рисунке 12–(а) представлено светлопольное изображение, полученное с тонкой ламели размером 10x10 мкм. В образце был обнаружен сложносоставное, фрагментированное включение. Был проведен энергодисперсионный микроанализ различных фрагментов от центрального до фрагментов граничащих с матрицей (рис. 12 и табл. 2), который позволил разделить

фрагменты на 4 области составляющие карбид ниобия (спектр 3) его ядро (спектр 1 и 2) и γ -матрицу (спектр 4). Фрагменты были разделены и исследованы по элементному анализу (рис. 12 - (б)).

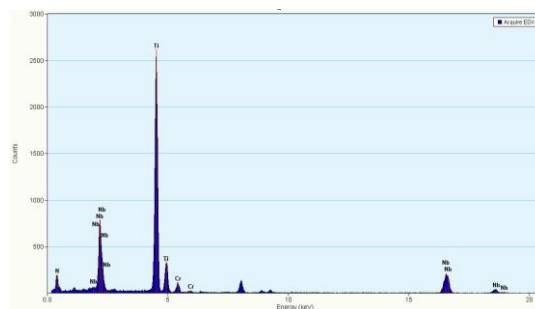


(а)

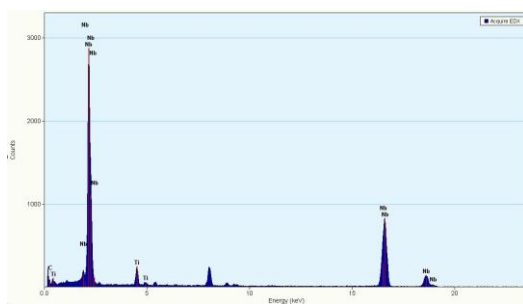
(б)



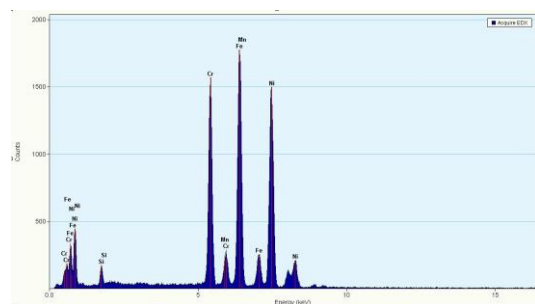
(в)



(г)



(д)



(е)

Рис. 12. Сплав 45X26H33C2B2 в исходном литом состоянии; (а) – светлопольное изображение сложносоставного карбида ниобия в γ -матрице; (б) - светлопольное изображение фрагментированного карбида ниобия с разделением по областям с соответствующим элементным анализом. ПЭМ; (в, г, д, е) – спектры элементов, полученные с этих областей. EDX

Таблица 2

Элемент	Cr	Fe	Ni	Nb	Ti	Si	N	Al	O
Спектр 1	1,81	-	-	-	-	-	-	54,42	43,77
Спектр 2	2,66	-	-	14,11	59,80	-	23,43	-	-
Спектр 3	7,81	-	-	92,19	-	-	-	-	-
Спектр 4 (матрица)	22,95	36,93	35,20	-	-	4,92	-	-	-

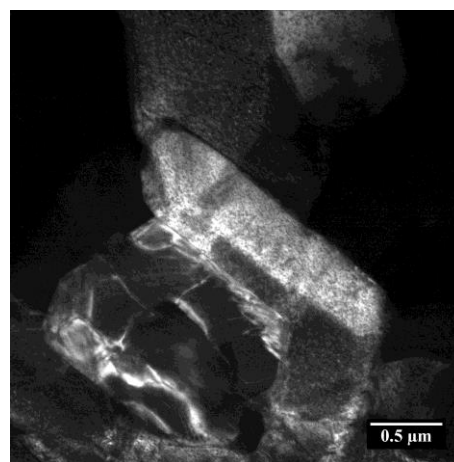
Все результаты в атомных %

Таким образом, энергодисперсионный анализ показал, что части, из которых состоит фрагментированный карбид ниобия, имеют различный элементный анализ (табл. 2). Это различие зависит от расположения фрагмента относительно матрицы (глубже или ближе к границе раздела). Исходя из этого мы можем говорить о сложносоставном выделении, который, как «матрешка», состоит из различных элементов спрятанных друг в друге.

После разделения отличных по элементному составу областей от них используя ПЭМ, были получены электронограммы. Это позволило идентифицировать фазы, которые составляют представленное сложное выделение (рис. 13,14 и табл. 3,4).



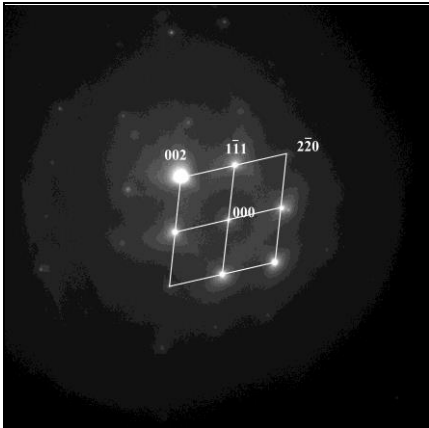
(a)

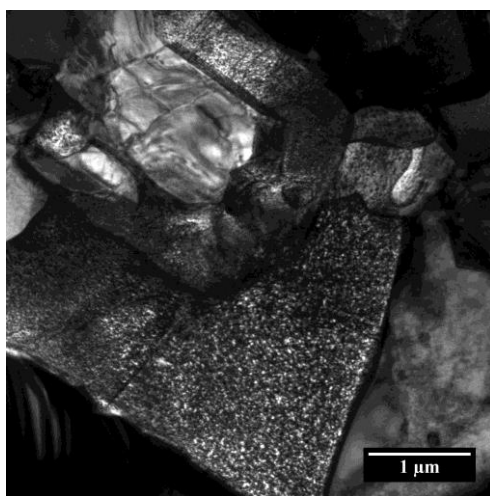


(б)

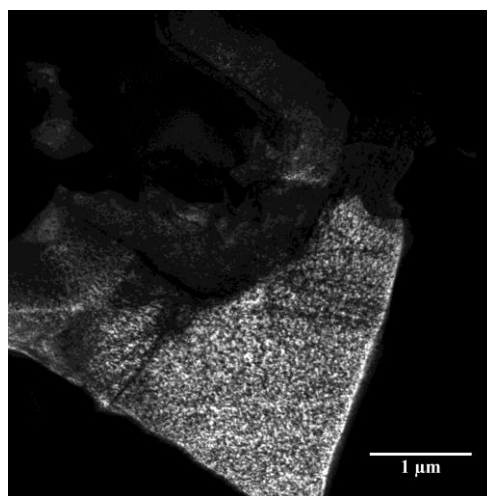
Рис. 13. Сплав 45X26H33C2B2 в исходном литом состоянии; (а, б) - светлопольное и темнопольное изображение фрагментированного нитрида титана, темнопольное изображение фрагмента получено в оси зоны [110].

Таблица 3

		Содержание, ат.%					
		Элемент			Интерметаллид		Матрица
		Si(K)			-		1,24
		Al(K)			-		-
		Cr(K)			2,66		22,95
		Fe(K)			-		36,93
		Ni(K)			-		35,20
		Nb(K)			14,1		-
		Ti(K)			59,8		-
		Количество рефлексов		6		компл	
		Интервал углов наклона		8,5°		8,5°	
		Параметры решётки, Å			Погрешность		
Фаза	Тип решётки	a	b	c	β	Δd	Δφ
TiN	Кубическая	4,32				1,6%	0,6°



(а)



(б)

Рис. 14. Сплав 45X26H33C2B2 в исходном литом состоянии; (а, б) - светлопольное и темнопольное изображение фрагментированного карбида ниобия, темнопольное изображение получено с фрагмента в оси зоны [111].

Таблица 4.

		Содержание, ат. %					
		Интерметаллид	Матрица				
Элемент							
Si(K)		-	1,24				
Al(K)		-	-				
Cr(K)		7,81	22,95				
Fe(K)		-	36,93				
Ni(K)		-	35,20				
Nb(K)		92,19	-				
Ti(K)		-	-				
Количество рефлексов		6	компл				
Интервал углов наклона		8,5°	8,5°				
Параметры решётки, Å		Погрешность					
Фаза	Тип решётки	a	b	c	β	Δd	$\Delta \varphi$
NbC	Кубическая	4,47				2,4%	0,6°

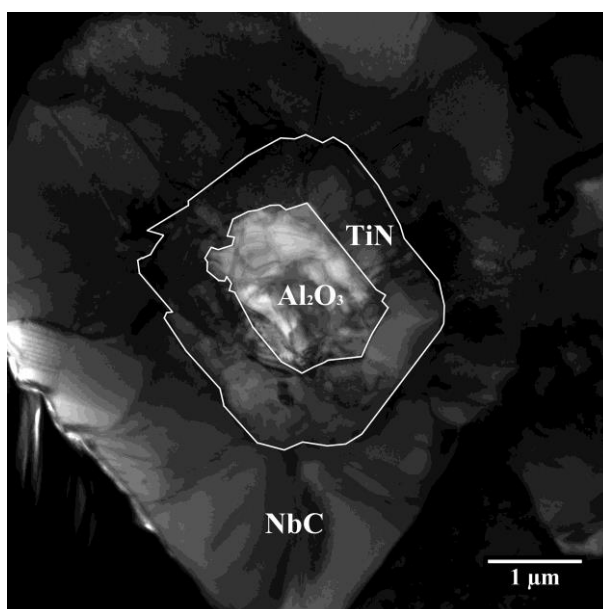


Рис. 15. Сплав 45X26H33C2B2 в исходном литом состоянии; светлопольное изображение сложносоставного фрагментированного выделения с нанесенными фазами, после их идентификации. ПЭМ

Проведя идентификацию всех выделенных областей отличающихся по элементному и фазовому составу, можно сделать вывод, что процесс кристаллизации, представленного карбида, происходил многостадийно (рис. 15).

Предположительно, еще в расплаве оксид алюминия до конца не растворяясь, становится центром зарождения таких сложносоставных

включений, так как скорость образования нитрида титана выше, чем у карбида ниобия. В результате кристаллизации на оксиде алюминия сначала идет образование нитрида титана, что мы и наблюдаем в ПЭМ. После, на нитрид титана надстраивается карбид ниобия.

Таким образом, включения карбидов ниобия в структуре сплава Fe-25Cr-35Ni-C-Nb-Ti в литом состоянии являются многофазными образованиями, неоднородными по кристаллическому строению. Частица карбида ниобия может состоять из нескольких кристаллов разной модификации (NbC , Nb_2C , Nb_6C_5).

Также в работе показано, что микронеоднородность сплава выявляется не только дендритной ликвацией матричного аустенитного раствора, но и тем, что карбид ниобия в исходном литом состоянии представляет собой сложносоставной кластер который в структуре образца имеет три вида: это либо отдельные кристаллиты, либо сложносоставные конгломераты ниобия состоящие из нескольких кристаллов разной модификации (NbC , Nb_2C , Nb_6C_5), либо сложносоставные конгломераты с ядром из оксида алюминия Al_2O_3 , вокруг которого формируется фрагментированный нитрид титана TiN . При этом в свою очередь, кристаллиты ниобия в составе таких сложных конгломератов могут иметь многофазное строение.

Вероятно, такого рода неоднородные конгломераты будут стремиться формированию более единой и стабильной фазе, поэтому вероятно в дальнейшем мы можем наблюдать трансформацию имеющихся фаз.

3. Анализ и структурные особенности аустенитной матрицы

В исходном литом состоянии структура сплава имеет дендритное строение, состоящее из мягкой аустенитной матрицы и упрочняющих фаз в виде карбидов хрома и ниобия по границе дендритов. Матрица занимает более 90% всей структуры и имеет довольно равномерное распределение элементов. Однако, образование карбидных выделений из расплава,

вызывает обеднение по легирующим элементам области, лежащие вблизи к ним.

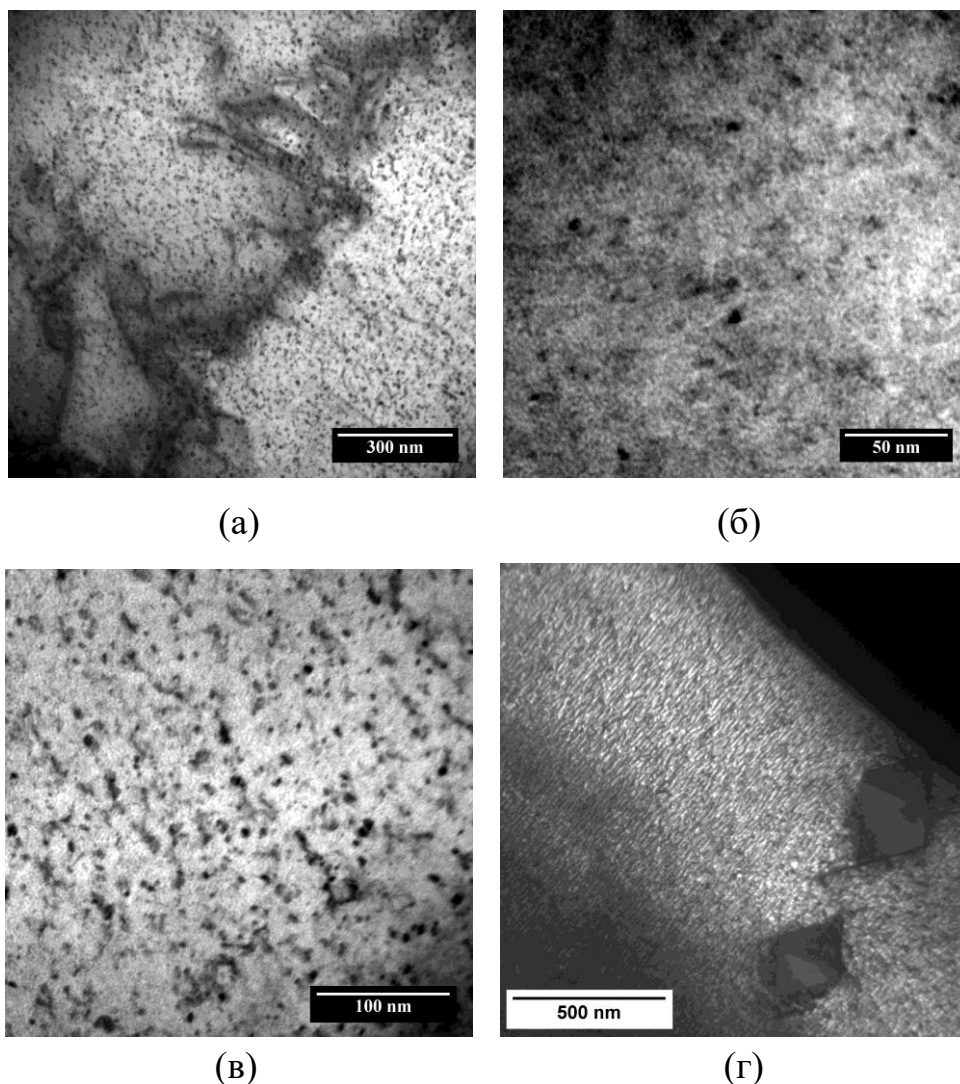


Рис. 16. Сплав 45X26N33C2B2 литое состояние: (а-г) - светлопольное изображение при различных увеличениях, предвыделения в матрице вблизи карбида хрома Cr_7C_3 . ПЭМ

В ПЭМ были исследованы такие области. На светлопольном изображении из рисунка 16 видно, что в матрице вблизи карбида хрома Cr_7C_3 на небольшом расстоянии присутствуют дисперсные предвыделения, они настолько малы, что мы можем наблюдать только по деформационным пятнам на матрице. Они еще не имеют собственной кристаллографической решетки, поэтому мы не видим от них рефлексов на электронограммах (рис. 15), полученных с выделенной области, лишь от аустенитной матрицы.

Так как размер предвыделений очень мал, были получены электронограммы от матрицы в трех основных осях зоны (рис. 17).

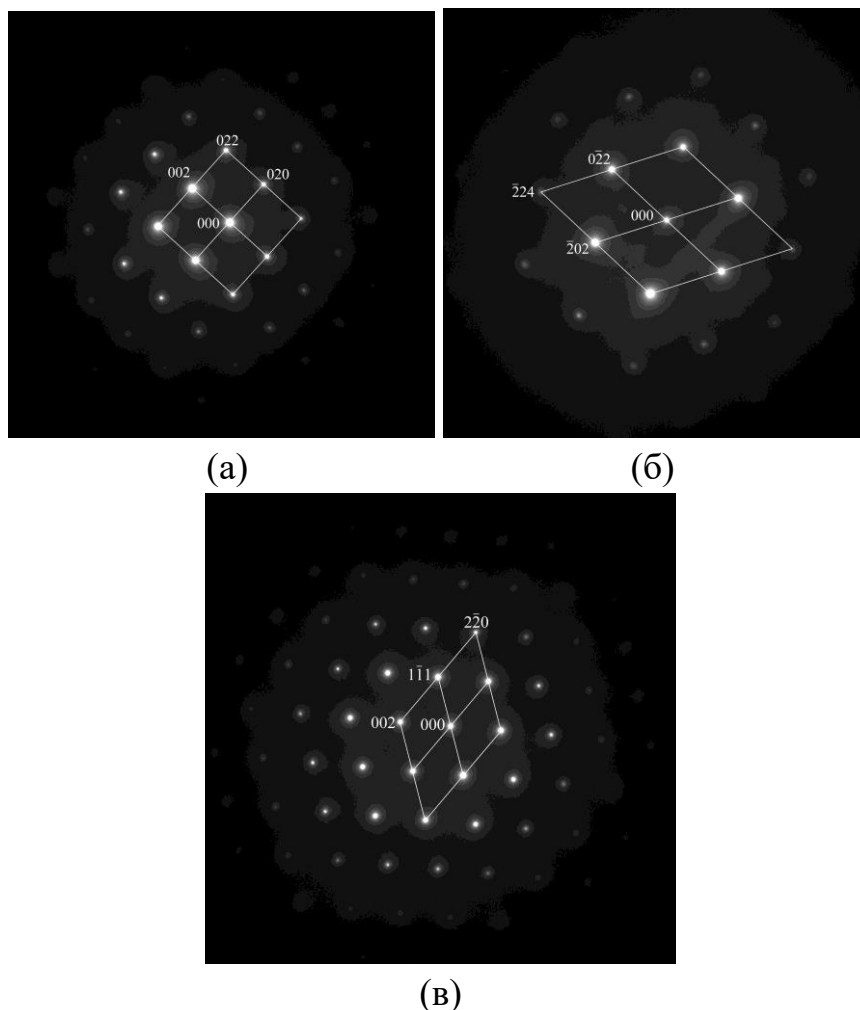


Рис. 17. Сплав 45Х26Н33С2Б2 литое состояние: электронограммы, получены на границе карбида хрома Cr_7C_3 и матрицы в трех разных осях зоны: (а) – ось зоны $[100]$; (б) – ось зоны $[111]$; (в) – ось зоны $[110]$. ПЭМ

На рисунке 17-(б) можно видеть, что на электронограмме с оси зоны $[111]$ наблюдается линейные диффузионные тяжи рассеяние рядом с рефлексами, что говорит о небольших выделениях размером меньше межатомного расстояния, имеющие форму пластин.

Также об этих выделениях говорит «рябь» рисунок 16, замеченная на светлопольном изображении матрицы. Она вызвана деформационным полем, искажающим решетку самой матрицы, тем самым изменяя ее отражающее положение. Вследствие чего, на светлопольном изображении мы можем наблюдать затемненные области.

Трансформация фазового состава сплава при высокотемпературной выдержке

Анализируя исследования, проведенные ранее, можно сделать вывод, что даже небольшое изменение в химической композиции сплава оказывает большое влияние на структуру, морфологию и фазовый состав упрочняющей фазы. Современные сплавы серии НР 3-го поколения в настоящий момент имеют оптимальный состав сплава с максимальным набором легирующих элементов. Дальнейшее их увеличение приведет к снижению механических свойств и сопротивления ползучести, т.е. сократит ресурс оборудования.

Однако, в настоящее время для более высокой степени очистки нефтепродуктов необходимо увеличение температуры эксплуатации, поэтому повышение эксплуатационных свойств НР-сплавов является актуальным. Можно предположить, что эффективным способом достижения этой цели является воздействие на состав, морфологию и характер распределения в структуре упрочняющей фазы, что можно достичь, в том числе, и за счет термической обработки.

Необходимо также учитывать, что в ходе эксплуатации в сплаве происходят фазовые превращения, вызывающие не только изменения в первичных карбидных выделениях, но и выделение вторичных фаз, вызывая обеднение по легирующим элементам аустенитной матрицы.

Поэтому подробный анализ фаз после высокотемпературной выдержки и понимание процессов, происходящих в структуре, вызывает большой интерес многих ученых, проводящих исследования в данной области.

Изменения, протекающие в карбиде хрома при высокотемпературной выдержке

Структура исследованного литого сплава, сформировавшаяся при первичной кристаллизации под влиянием ликвации, является локально неравновесной. Эвтектическая жидкость, образовавшаяся на последнем этапе кристаллизации расплава, избирательно обогащена углеродом и хромом по сравнению со средним химическим составом сплава. Это, по-видимому, является причиной трансформации литой структуры сплава при высокотемпературной выдержке.

Исследование структуры карбида хрома в сплаве после выдержки при 1150 °С длительностью 2 ч с последующим охлаждением в воде выявило существенные изменения. Уже на этом этапе выдержки длительностью 2 ч происходит не только фрагментация структуры исходного карбида M_7C_3 (рис. 18), но и осуществляется фазовый переход отдельных фрагментов карбида хрома из M_7C_3 с гексагональной кристаллической решеткой ($a = 1,398$ нм, $c = 0,4506$ нм) в карбид $M_{23}C_6$ с гранцентрированной кубической решеткой ($a = 1,064$ нм), что подтверждает идентификация фаз проделанная в данной работе (рис. 18). Каждый фрагмент исследуемого карбида хрома был идентифицирован по набору электронограмм и результаты нанесены на изображение 18-а. Было обнаружено, что после выдержки 2 часа не все фрагменты карбида хрома претерпевают фазовый переход (рис. 18-а, б).

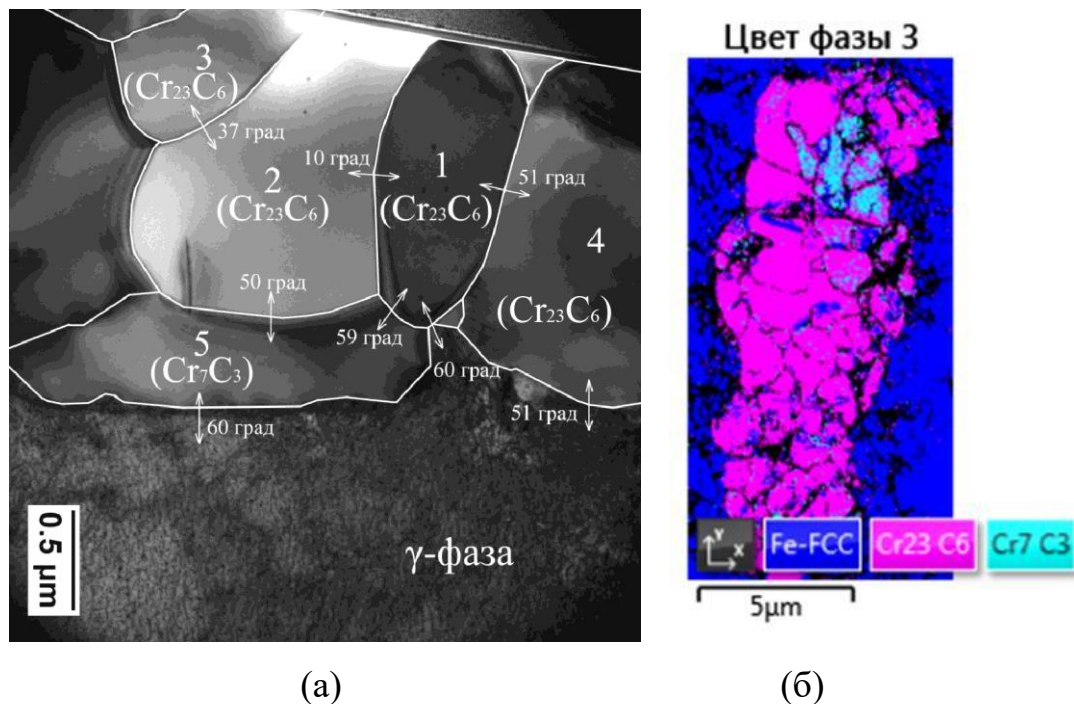
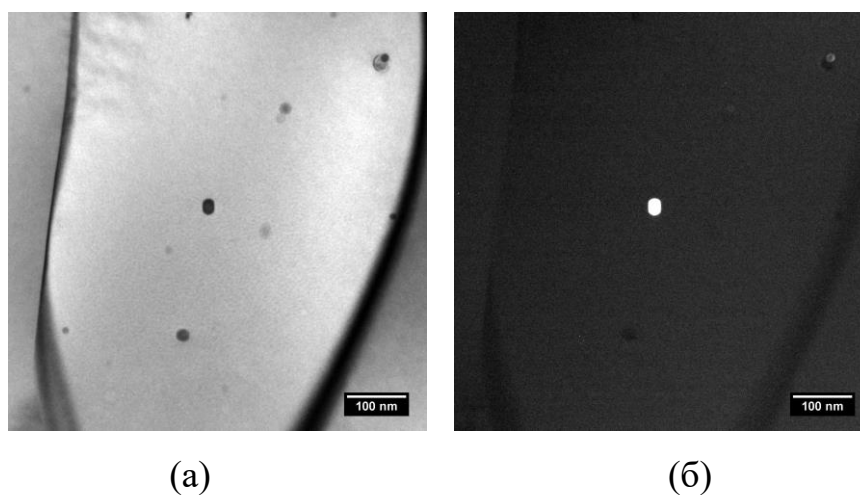
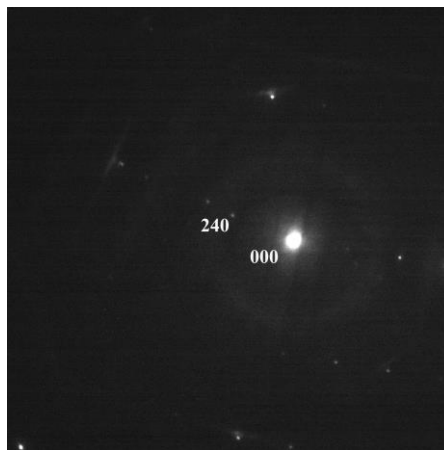


Рис. 18. Светлопольное изображение фрагментированного карбида хрома после 2-х часовой выдержки (ПЭМ) (а), карта ориентировок кристаллов кластера карбида хрома (б) - EBSD (РЭМ).

Также в работе более подробно рассматривая фрагменты карбида хрома, идентифицированные как $M_{23}C_6$, внутри были обнаружены наноразмерные округлые частицы, размер которых не превышал 15 нм (рис. 19).





(в)

Рис. 19. Сплав 45Х26Н33С2Б2 после 2-х часовой выдержке при 1150 °С: (а) - светлопольное изображение дисперсных частиц ниобия; (б) - темнопольное изображение исследуемой частицы, снятая в рефлексе 240; (в) - электронограмма полученная с частицы.

Получив набор электронограмм, была произведена идентификация фаз интересующих нас частиц.

Таблица 5

<u>Рефлексы</u>	<u>Фаза</u>	<u>hkl</u>	<u>Погрешность по расстоянию, %</u>	<u>Погрешность по углу, град</u>
1;2;3;4	Nb ₂ C (орторомб.)	240 <u>6</u> 41 <u>3</u> 40 1052	4,00	2,13

В результате анализа методом одиночных рефлексов было выявлено, что перед нами частицы карбида ниобия Nb₂C с орторомбической кристаллической решеткой (табл. 5).

Но так как процент погрешности по углу достаточно велик, то был проведен энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (табл. б), в котором был снят элементный состав с фрагмента карбида хрома Cr₂₃C₆

окружающего крохотную частицу (спектр 1) и с частицы карбида ниобия Nb₂C (спектр 2).

Таблица 6

Элемент, атомные, %	Cr	Fe	Ni	C	Nb	Mo
Спектр 1	71,45	10,06	3,06	15,11	0	0,32
Спектр 2	71,02	11,44	3,66	11,65	1,29	0,23

Мы видим, что в таблице 6, снятой с частицы карбида ниобия Nb₂C, присутствует большой процент хрома. Это объясняется тем, что при съемке спектра область сканирования превысила размер частицы карбида ниобия Nb₂C и захватилась часть, окружающая ее карбида хрома Cr₂₃C₆.

Получив данные по элементному составу, можно заметить, что в месте, где нет частиц, в элементном анализе отсутствует ниобий (спектр 1), а в месте, снятом непосредственно с частицы ниобий, присутствует (спектр 2). Поэтому на основании полученных данных кристаллографического фазового анализа и рентгеновского энергодисперсионного анализа мы можем утверждать, что фазовый состав наноразмерных выделений внутри карбида хрома Cr₂₃C₆ соответствует идентифицируемому и является карбидом ниобия Nb₂C.

Таким образом, можно предположить, что частицы карбида ниобия образовались в результате фазового превращения карбида хрома из Cr₇C₃ в Cr₂₃C₆, так как оно сопровождается выделением избыточного углерода, который сразу же связывается с ниобием, которым подлегирован карбид хрома. В итоге образуются наноразмерные карбиды ниобия Nb₂C внутри крупных фрагментов карбидов хрома, так как у ниобия большее сродство с кислородом, чем у хрома.

2. Превращения, происходящие в карбиде ниобия при высокотемпературной выдержке

Подробное исследование структуры в исходном литом состоянии, показало, что при первичной кристаллизации наблюдается локальная неравновесность. Поэтому при кристаллизации в структуре одного и того же кластера карбида ниобия могут присутствовать фрагменты различного фазового состава. Наличие таких неравновесных областей, является движущей силой для завершения трансформации менее стабильных фаз карбида ниобия в литой структуре сплава при высокотемпературной эксплуатации. Таким образом, стабилизация структуры за счет высокотемпературной обработки, должна привести структуру в менее напряженное состояние и выровнять по фазовому составу фрагменты, составляющие карбид ниобия.

Исследование структуры сплава 45X26H33C2B2 после высокотемпературной выдержки в течение 2 часов при температуре 1150°C и охлаждения в воде проводилось на тонкой ламели размером 10x10 мкм, приготовленные методом ионного препарирования на растровом двулучевом электронно-ионном микроскопе FEI Quanta 200 3D FEG.

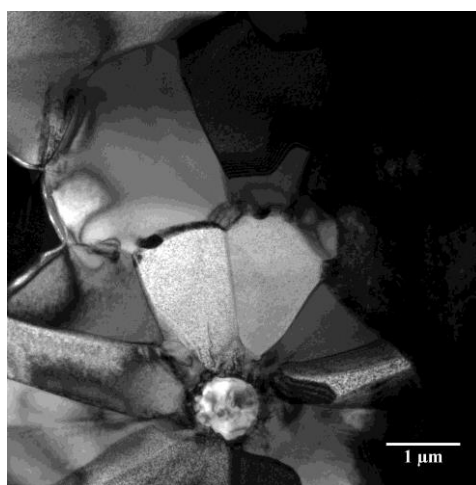
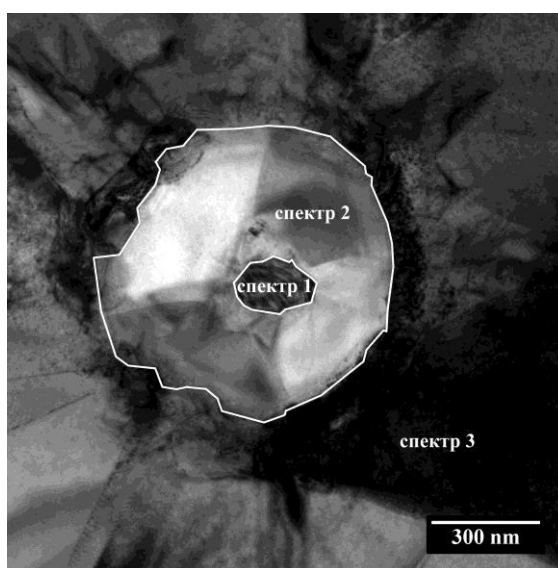
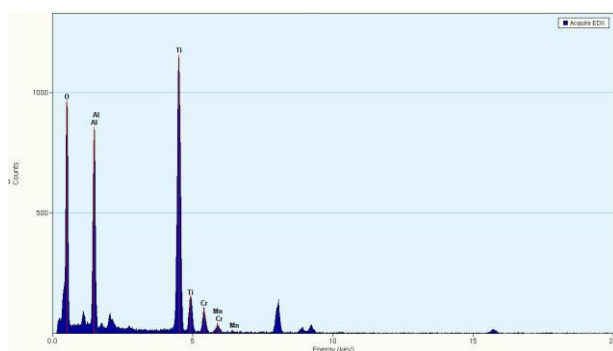


Рис. 20. Сплав 45X26H33C2B2 после предварительного отжига при $T=1150$ °С, выдержки 2 часа и охлаждения в воде; - светлопольное изображение фрагментированного карбида ниобия (ПЭМ).

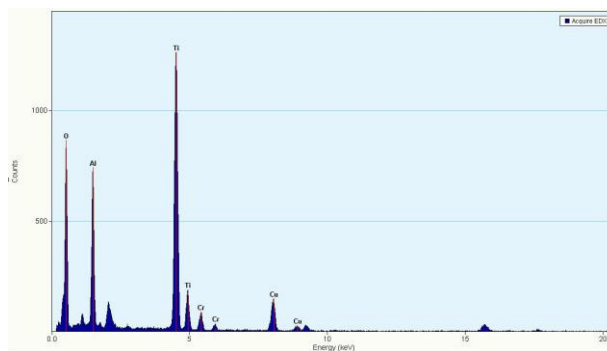
На рисунке 20 видно, что карбид ниобия имеет сложносоставной характер сохраняется после проведения высокотемпературной выдержки. Был проведен энергодисперсионного рентгеновского микроанализ (рис. 21-(б-г), табл. 7), который помог разделить центральные части и основную массу карбида ниобия на три части (рис. 21-(а)), а именно на центральное ядро состоящее в основном из алюминия и кислорода, вокруг которого идет оболочка из титана и далее в виде «лепестков» расходятся фрагменты карбида ниобия.



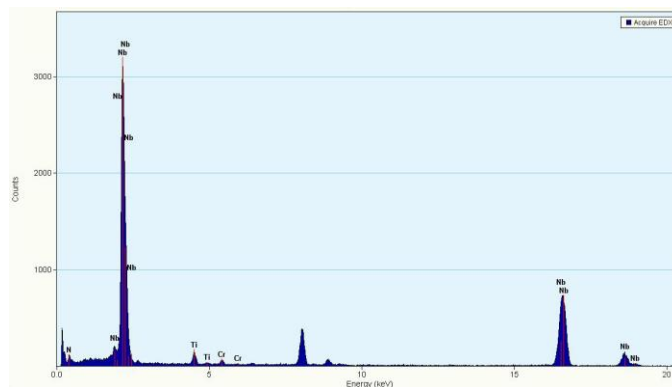
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 21. Сплав 45X26N33C2B2 после предварительного отжига при $T=1150$ °С, выдержки 2 часа и охлаждения в воде; (а) - светлопольное изображение фрагментированного карбида ниобия с разделением по областям с соответствующим элементным анализом; (б, в, г, д) – спектры элементов, полученные с этих областей.

Таблица 7

Элемент	Cr	Fe	Ni	Nb	Ti	Si	N	Al	O
Спектр 1	1,56	-	-	-	24,88	-	-	18,83	54,73
Спектр 2	1,75	-	-	14,11	69,1	-	-	15,04	-
Спектр 3	1,48	-	-	95,25	4,60	-	-		

Все результаты в атомных %

Энергодисперсионный анализ показал, что части, из которых состоит фрагментированный карбид ниобия, имеют различный элементный анализ. Проведенная далее идентификация фаз показала, что после 2 часовой выдержке, центральные фазы, а именно оксид алюминия Al_2O_3 и TiN сохраняются, как и в исходном литом состоянии. Из этого мы можем говорить о сохранении сложносоставной конструкции карбида ниобия, который, как «матрешка», состоит из различных элементов спрятанных друг в друге.

Идентификация фаз фрагментов карбида ниобия, показала, что все фрагменты имеют кубическое строение и были идентифицированы, как карбид ниобия NbC.

Таким образом, можно сделать вывод, что фазовый состав при 2-х часовой высокотемпературной выдержке практически не изменился и все также имеет сложносоставной характер. Лишь в фрагментах идентифицированных, как карбида ниобия ушли менее стабильные фазы, такие как Nb_2C и Nb_6C_5 .

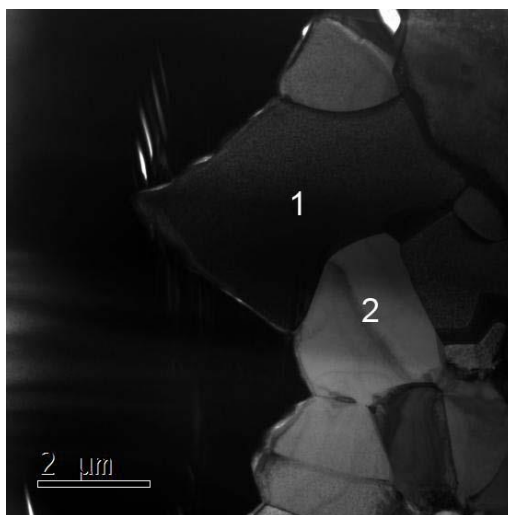
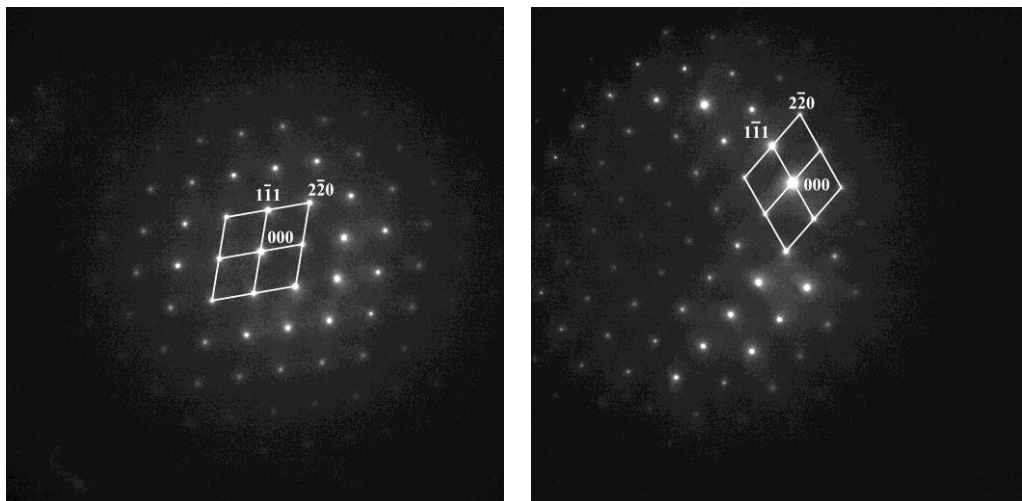


Рис. 22. Сплав 45X26H33C2B2 после предварительного отжига при $T=1150$ °С, выдержки 2 часа и охлаждения в воде; - светлопольное изображение; цифрами 1 и 2 выделены фрагменты для сравнения угла разориентировки.

ПЭМ.

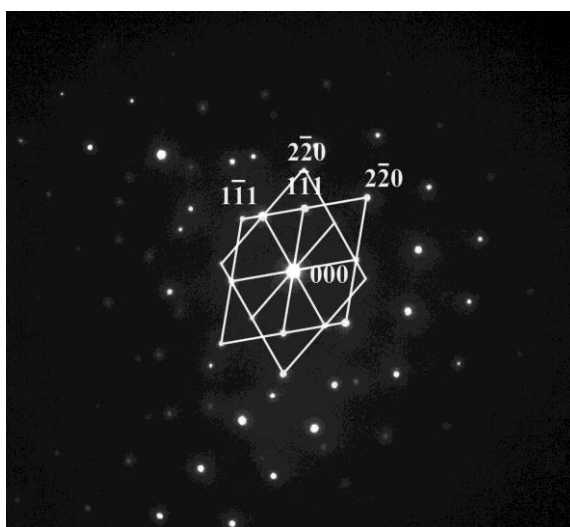
Также, было интересно рассмотреть разориентировку фрагментов относительно друг друга. Чтобы понять природу возникновения и роста данных частиц. На рисунке 22 показаны фрагменты для исследования в ПЭМ. Мы взяли два соседних фрагмента и получили электронограммы в одной и той же оси зоны (рис. 23).

Электронограммы были получены от двух фрагментов карбида ниобия NbC имеющие кубическую решетку. Съемка производилась при наклоне, в котором один из фрагментов был выведен в ось зоны $[110]$ (рис. 23).



а

б



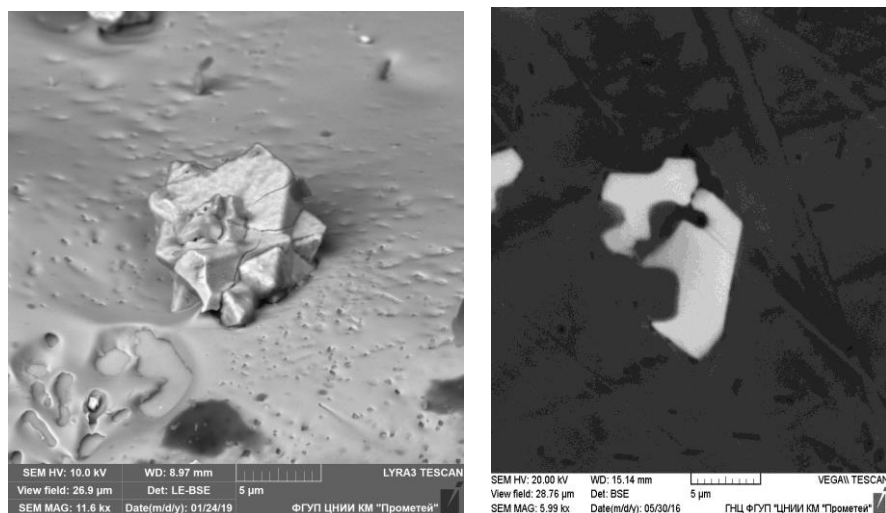
в

Рис. 23. Сплав 45X26H33C2B2 после предварительного отжига при $T=1150$ °С, выдержки 2 часа и охлаждении в воде; (а) - электронограмма полученная с интерметаллидной частицы (2) в оси зоны $[110]$; (б) – электронограмма полученная с фрагмента (1) карбидной частицы (2) при том же наклоне (в) – наложенные друг на друга электронограммы с участка 1 и 2 угол расхождения равен $31,2^\circ$. ПЭМ.

Было обнаружено, что два фрагмента при определенном наклоне находятся в одной зоне, только развернуты относительно друг друга на некий угол, равный $31,2^\circ$.

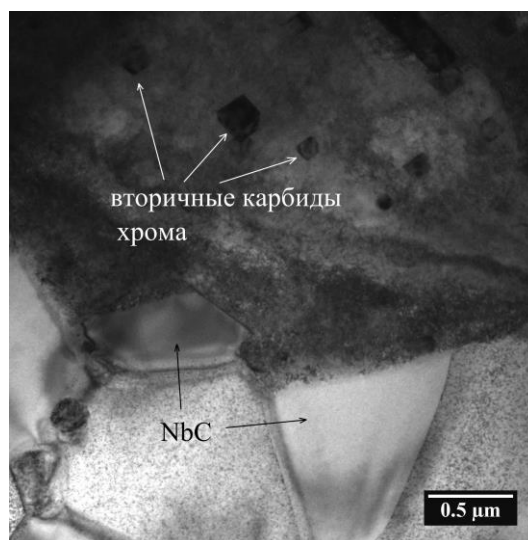
Так как угол разориентировки достаточно велик, можно предположить, что перед нами не фрагменты одного и того же карбида, которые из-за

внутренних напряжений, поменяли ориентировку на небольшой угол и образовались такого рода фрагменты, а это самостоятельные частицы карбидов ниобия, которые одновременно образовывались из расплава и росли закрепившись на нитрид титана и образовали между собой границу по определенным направлениям, которые наименее энергетически трудозатратные.



(а)

(б)



(в)

Рис. 24. Частица карбида ниобия в структуре сплава 45X26H33C2B2 после предварительного отжига при $T=1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержки 2 часа и охлаждении в воде; (а) – трехмерное электронное изображение после вытравливания ионами карбида ниобия (FIB); (б) – электронное изображение карбида

ниобия на шлифе (РЭМ); (в) – вторичные карбиды хрома, вблизи карбида ниобия (ПЭМ).

Также, после проведения термообработки было обнаружено, что фрагментация в структуре сплава более явная и отдельные фрагменты начинают отделяться от основной массы конгломерата.

При этом рядом с первичными карбидами ниобия мы можем наблюдать вторичные карбиды хрома, которые опоясывают их в виде «ореола» (рис. 24). Которые образовались в результате диффузии углерода, вероятно, это связано с уменьшением внутренних напряжений, которые возникли в результате высокотемпературной выдержки, и фазовых превращений, отдельных фрагментов конгломерата карбида ниобия, до более стабильных фаз.

3. Анализ матрицы после 2-х часовой высокотемпературной выдержки и охлаждения в воде

После обнаружения предвыделений в матрице в исходном литом состоянии возник вопрос, о дальнейшем развитии предвыделений.

Поэтому был произведен анализ матрицы после термической обработки при 1150°C в течение 2 часов и охлаждении в воде.

Ранее было показано, что после термообработки происходит фазовое превращение в карбиде хрома из Cr_7C_3 в $Cr_{23}C_6$.

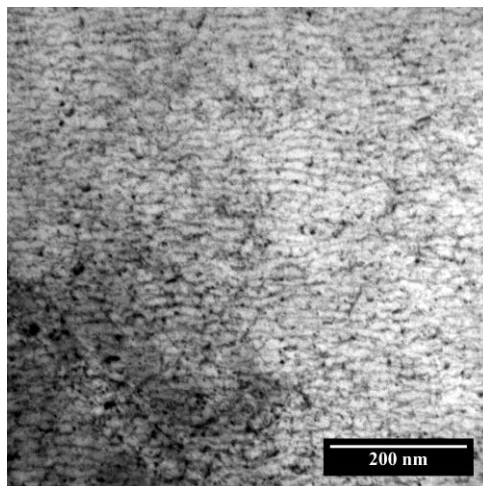


Рис. 25. Сплав 45X26H33C2B2 после выдержки 2 часа и охлаждения в воде: - светлопольное изображение, предвыделения в матрице вблизи карбида хрома Cr_{23}C_6 . ПЭМ.

Исследование показало, что и после двухчасовой термообработки так же идет обнаружение предвыделений, они могут наблюдаться в матрице рядом с карбидом хрома (рис. 25).

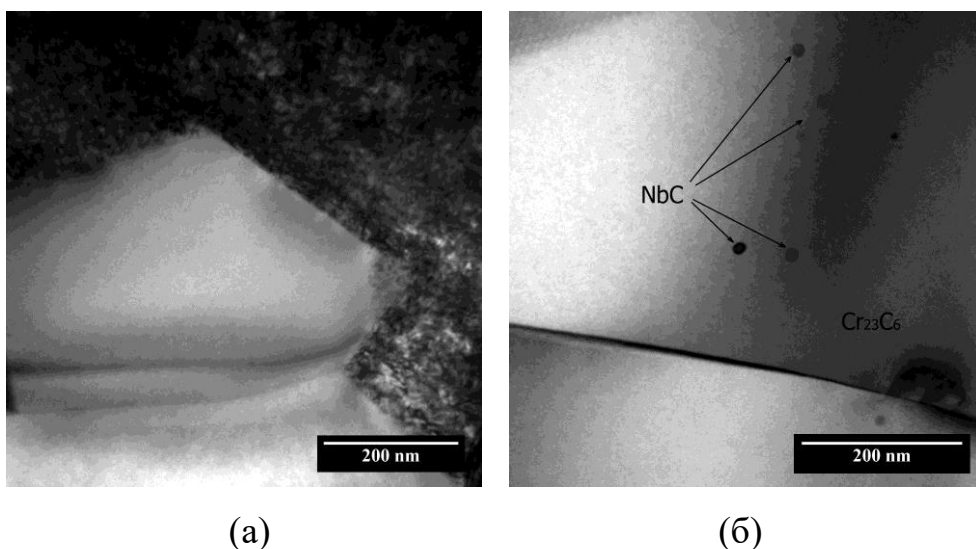


Рис. 26. Сплав 45X26H33C2B2 после выдержки 2 часа и охлаждения в воде: (а-г) - светлопольные изображения фрагментов карбида хрома Cr_{23}C_6 , в котором отсутствуют предвыделения, присутствует наличие лишь дисперсных частиц карбида ниобия NbC. ПЭМ.

Однако, в карбиде хрома (рис. 26) отсутствует наличие предвыделений. Мы наблюдаем лишь наличие вторичных карбидов внутри крупных фрагментов карбида хрома, эти частицы были идентифицированы ранее, как карбиды ниобия NbC.

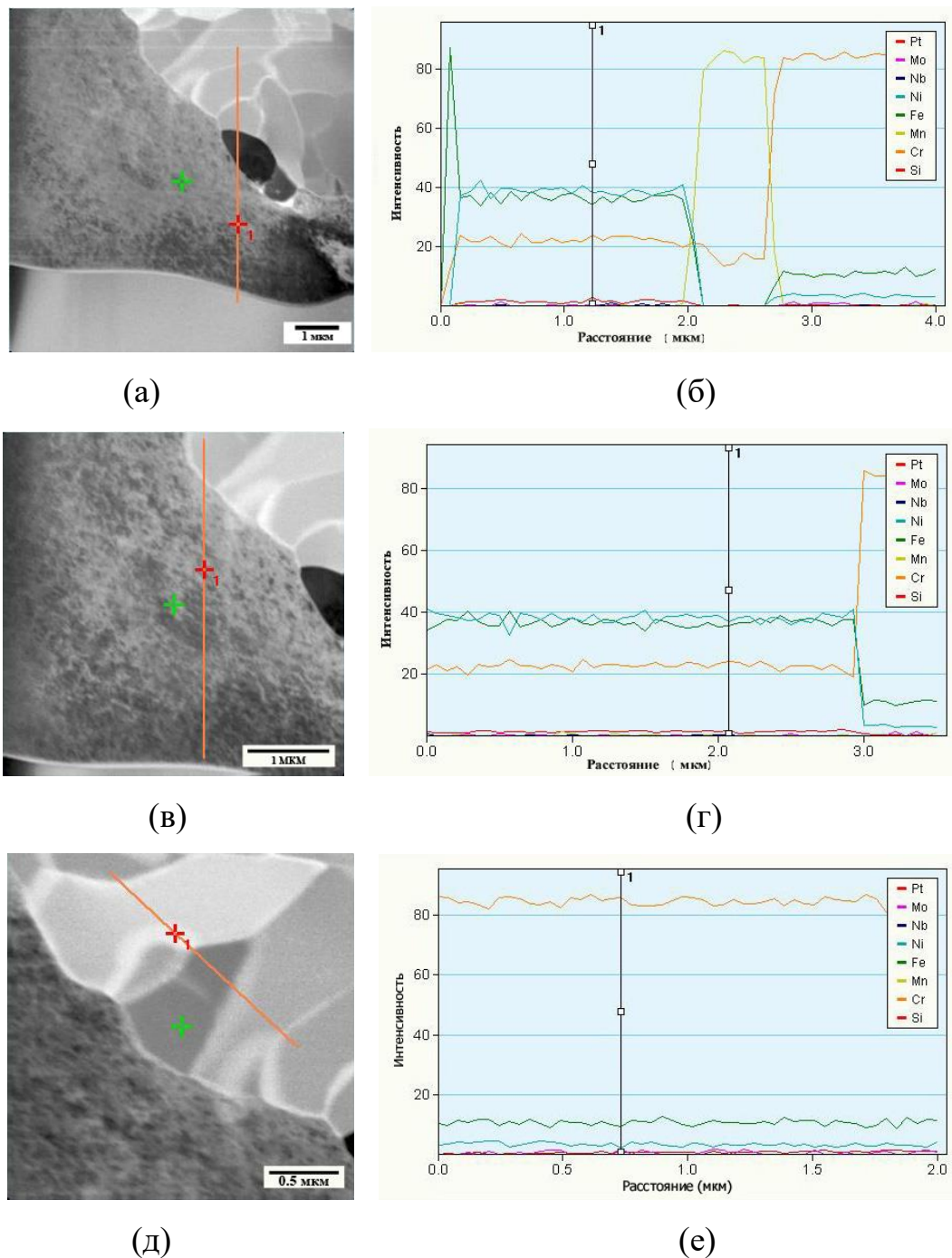


Рис. 27. Сплав 45X26N33C2B2 после выдержки 2 часа и охлаждения в воде: (а. в. д) - светлопольное изображение с линией профиля, проходящая через карбид хрома $Cr_{23}C_6$ и матрицу; (б) – элементный анализ по профилю. STEM (ПЭМ).

Через матрицу и карбид хрома были построены профили (рис. 27) по элементам с шагом 100 нм. Мы можем наблюдать незначительную неоднородность в матрице в пределах 1 процента, что говорит о достаточно равномерном распределении легирующих элементов в аустенитной матрице.

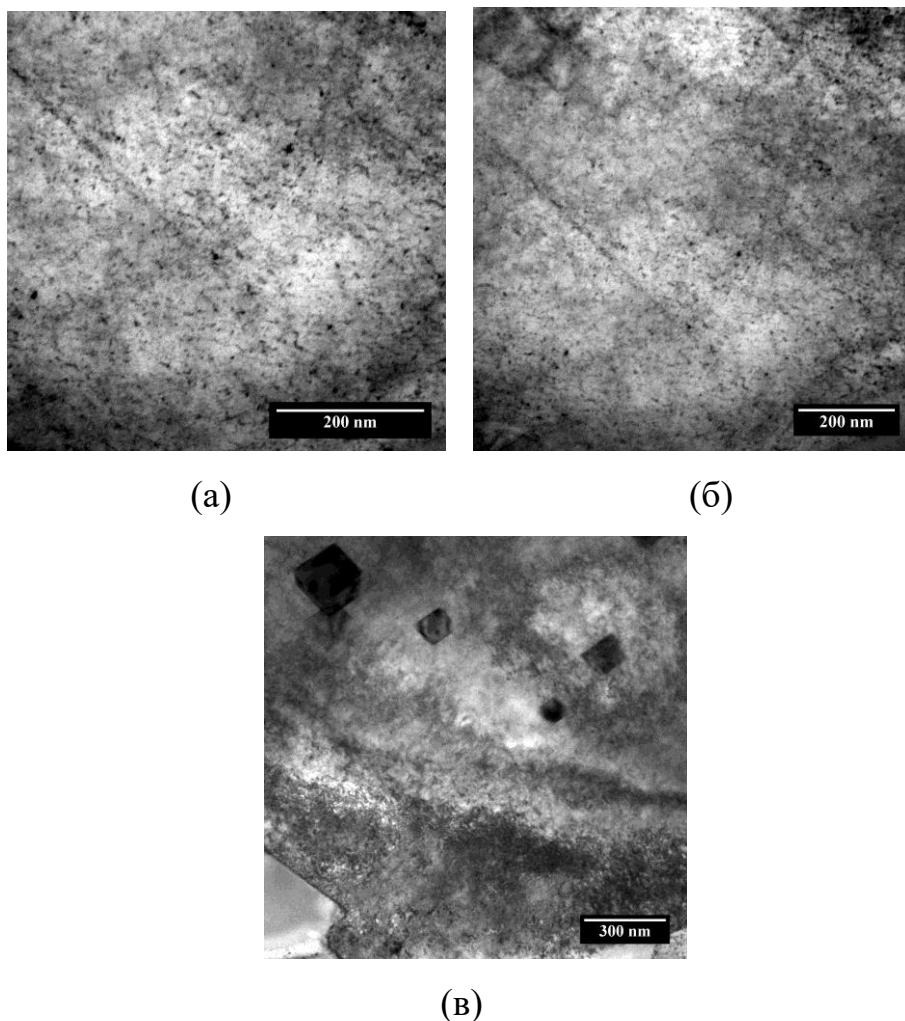


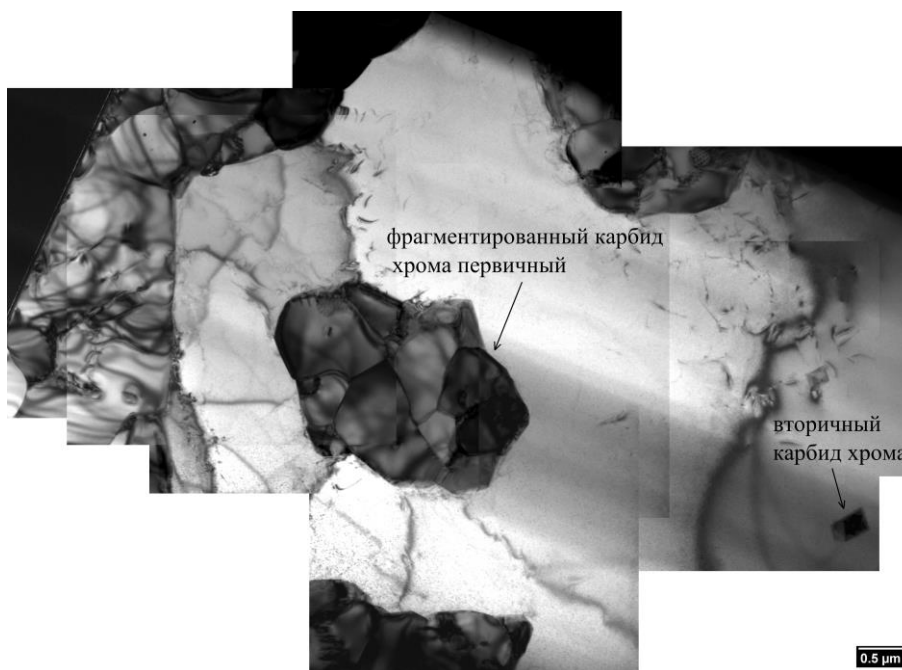
Рис. 28. Сплав 45X26N33C2B2 после выдержки 2 часа и охлаждение в воде: (а-б) - светлопольные изображения матрицы рядом с фрагментами карбида ниобия NbC, в котором отсутствуют предвыделения, присутствует наличие лишь дисперсных частиц карбида ниобия NbC; (в) - светлопольное изображение, показывающее наличие предвыделений в матрице рядом с вторичными карбидами хрома. ПЭМ.

Исследуя матрицу у карбидов ниобия (рис. 28 (а-б)) было обнаружено, наличие предвыделений в матрице и присутствие вторичных карбидов хрома. При этом, расстояние между первичными карбидами ниобия и вторичными карбидами хрома значительно меньше (около 1 мкм, см. рис. 28), чем между первичными и вторичными карбидами хрома (около 4 мкм, см. рис. 29).

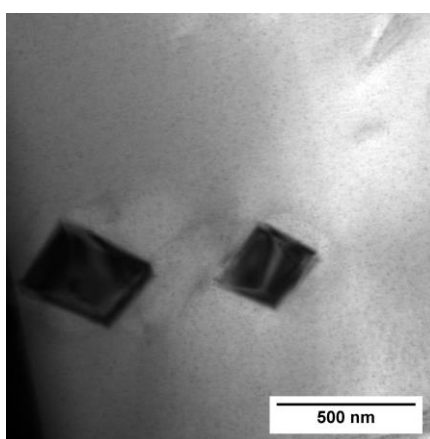
Вероятно, это связано с тем, что вблизи с первичными карбидами хрома, в матрице происходит обеднение по хрому, поэтому свободному углероду необходимо проникнуть глубже в матрицу, чтобы связаться с

необходимым количеством хрома, для зарождения вторичных карбидов хрома (рис. 29-(а)).

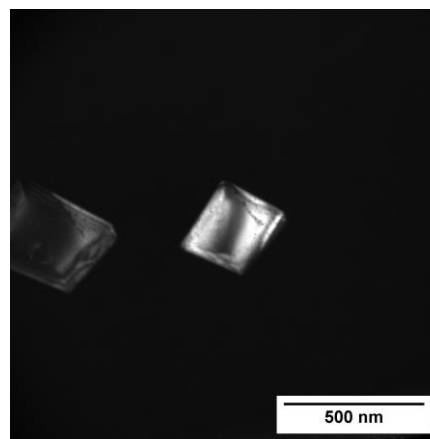
Однако, в приграничной зоне с первичными карбидами ниобия такой проблемы нет, поэтому и расстояние, при котором мы обнаруживаем вторичные карбиды хрома значительно меньше (рис. 28-(в)).



(а)



(б)



(в)

Рис. 29. Сплав 45X26N33C2B2 после выдержки 2 часа и охлаждения в воде: (а) – Светлопольное изображение, общий вид структуры; (б) - светлопольное изображение частицы карбида хрома; (в) - темнопольное изображение частицы в рефлексе 024.ПЭМ.

На рисунке 29 изображены дисперсные частицы, их размер не превышает 0,3 мкм.

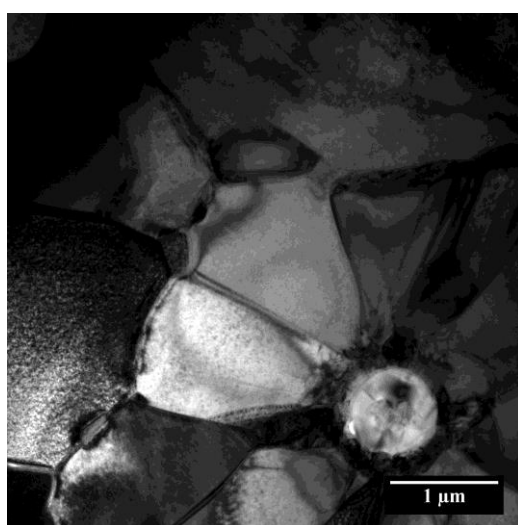
Для частицы на рисунке 29-(б, в) было снято несколько рефлексов при различных углах наклона образца, и была произведена идентификация фаз (табл. 8).

Таблица 8

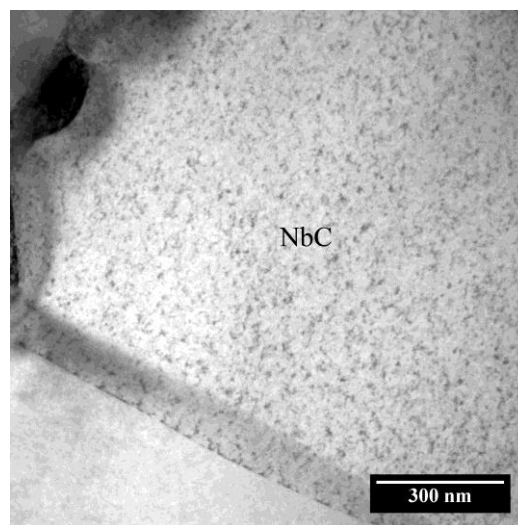
Рефлексы	Фаза	hkl	Погрешность по расстоянию, %	Погрешность по углу, град
2-5	$M_{23}C_6$	<u>024</u>	2,00	0,72
		<u>531</u>		
		<u>224</u>		
		242		

В итоге, с увеличением вводимых в программу рефлексов, количество подходящих фаз уменьшается до одной, эта фаза соответствует карбиду хрома $Cr_{23}C_6$, которой соответствуют четыре рефлекса (Табл. 8).

Таким образом, можно сделать вывод что вторичные карбиды образовались в результате диффузии избыточного углерода, который появился в результате фазового превращения крупных карбидов Cr_7C_3 в $Cr_{23}C_6$.



а



б

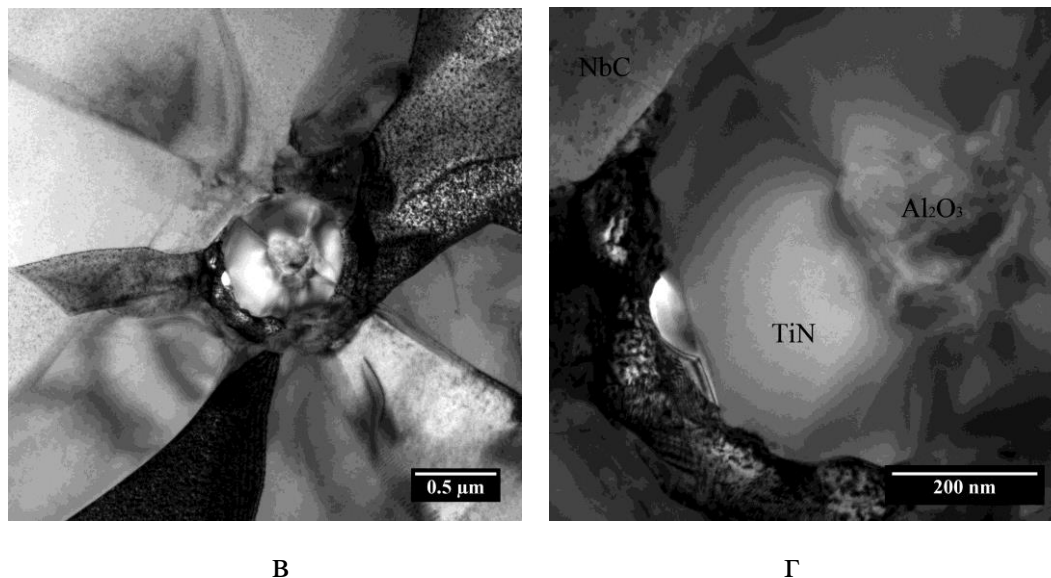


Рис. 30. Сплав 45X26H33C2B2 после выдержки 2 часа и охлаждение в воде: (а) - светлопольные изображения матрицы рядом со сложносоставным карбидом ниобия NbC, (б) – фрагмент карбида ниобия NbC с наличием предвыделений; (в;г) – светлопольное изображение сердцевины карбида ниобия, состоящей из нитрида титана TiN и оксида алюминия Al₂O₃ в которых отсутствуют предвыделения. ПЭМ.

Рассматривая структурные составляющие сплава, после термообработки, было замечено, что и сложносоставной карбид ниобия также показал наличие предвыделений во фрагментах идентифицированных, как NbC (рис. 30). При этом сердцевина из нитрида титана TiN и оксида алюминия Al₂O₃, наличия предвыделений не показала (рис. 30-г). Вероятно, это связано с тем, что карбид ниобия в дальнейшем переходит в интерметаллид, при более длительных выдержках, как было замечено в ранее выполненных работах. Поэтому уже при 2 часах выдержки мы наблюдаем наличие в NbC предвыделений, как начального этапа перестройки структуры.

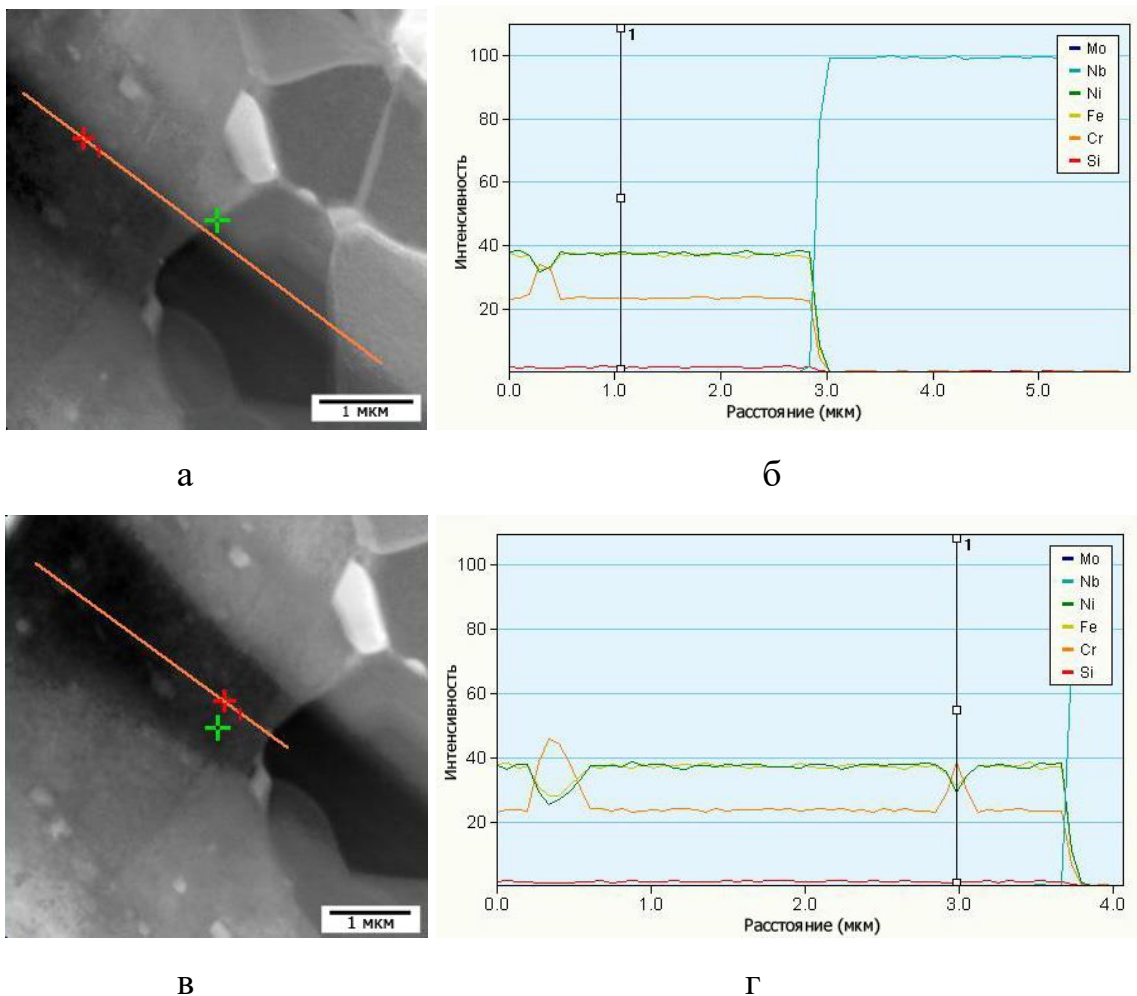


Рис. 31. Сплав 45X26N33C2B2 после выдержки 2 часа и охлаждения в воде: (а, в) – электронное изображение в режиме STEM с линией профиля, проходящая через карбид ниобия NbC и матрицу; (б, г) – элементный анализ по профилю.

При построении профилей на изображении хорошо видно (рис. 31) наличие вторичных карбидов хрома в аустенитной матрице.

Таким образом, наличие предвыделений может быть обнаружено только по электронным изображениям. И присутствуют они как в металлической матрице, так и во фрагментах, идентифицированных как карбид ниобия NbC. Можно предположить, что две эти структурные составляющие находятся в неравновесном состоянии и легированы на столько, что возникает возможность скопления определенных элементов. В итоге, это приводит к формированию предвыделений которые настолько малы, что не обладают собственной кристаллической решеткой.

Заключение

1. Упрочняющая карбидная фаза на основе хрома, в сплаве Fe-25Cr-35Ni-C-Nb-Ti находится в неравновесном состоянии, в виде карбидов хрома Cr_7C_3 , при этом матрица все еще обогащена хромом. Карбиды хрома имеют фрагментированный вид, при этом даже внутри фрагментов наблюдается разориентировка.
2. Так же на границе раздела карбида ниобия и матричной γ -фазы была обнаружена оторочка из карбида хрома $Cr_{23}C_6$. Вероятно, это связано с обогащением данных областей хромом, что способствует их появлению. Наличие данных выделений в граничной области могут пагубно влиять на прочность материала, из-за различий в коэффициенте теплового расширения, вследствие чего возникают внутренние напряжения.
3. В работе показано, что микронеоднородность сплава выявляется не только дендритной ликвацией матричного аустенитного раствора, но и тем, что карбид ниобия в исходном литом состоянии представляет собой сложный поликристалл, который выглядит, либо как отдельные кристаллиты, либо сложносоставные конгломераты ниобия состоящие из нескольких кристаллов разной модификации (NbC , Nb_2C , Nb_6C_5), либо сложносоставные конгломераты с ядром из оксида алюминия Al_2O_3 , вокруг которого формируется фрагментированный нитрид титана TiN.
4. Аустенитная матрица в исходном литом состоянии в обедненных областях (вблизи к карбидам хрома и ниобия) имеет наличие предвыделений, которые не имеют собственную кристаллическую структуру, но на электронограммах присутствуют в виде тяжей, что говорит о их пластинчатой форме.
5. В процессе высокотемпературной термообработки сплава при температуре $1150\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки 2 часа в фрагментированной структуре эвтектического карбида Cr_7C_3 начинают протекать

фазовые превращения и отдельные фрагменты переходят в кубическую модификацию Cr_{23}C_6 , обнаруживаемые методом EBSD-картирования и при идентификации фаз в ПЭМ.

6. Внутри фрагментов карбида хрома Cr_{23}C_6 были обнаружены и идентифицированы частицы карбида ниобия Nb_2C , которые образовались в результате фазового превращения карбида хрома из Cr_7C_3 в Cr_{23}C_6 , которое сопровождается выделением избыточного углерода.
7. Карбиды ниобия после термообработки все также имеют сложносоставной характер. Однако, в фрагментах идентифицированных, как карбида ниобия ушли менее стабильные фазы, такие как Nb_2C и Nb_6C_5 . Остались лишь фрагменты с кубической модификацией, а именно NbC .
8. Угол разориентировки между фрагментами карбида ниобия, достаточно большой и равен $31,2^\circ$. Поэтому можно предположить, что перед нами не фрагменты одного и того же карбида, которые из-за внутренних напряжений, поменяли ориентировку и образовали малоугловую границу, а это самостоятельные частицы карбидов ниобия, которые одновременно кристаллизовались из расплава.
9. Исследуя матрицу у карбидов ниобия и хрома, было обнаружено, наличие в матрице вторичных карбидов хрома, идентифицированных как Cr_{23}C_6 . Они образовались из-за наличия в матрице обогащенных углеродом областей в результате фазового превращения первичных карбидов хрома из Cr_7C_3 в Cr_{23}C_6 .
10. Исследование матрицы после высокотемпературной термообработки показало наличие предвыделений в металлической матрице и во фрагментах, идентифицированных как карбид ниобия NbC . Можно предположить, что две эти структурные составляющие находятся в неравновесном состоянии и легированы на столько, что возникает возможность скопления определенных элементов. В

итоге, это приводит к формированию предвыделений которые настолько малы, что не обладают собственной кристаллической решеткой.

11. Для завершения диссертационного исследования необходимо, подробно описать процессы, протекающие при более длительной выдержке.

**Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной
работы (диссертации)
Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК**

1. Kondrat'ev S. Yu., Sviatysheva E.V., Petrov S. N. Structural Features of Niobium Carbide Disperse Particles in the Structure of Heat-Resistant Alloys Based on Fe-25Cr-35Ni System//Inorganic Materials. 2018. V. 9 P. 1035 – 1043
2. Kondrat'ev S. Yu., Sviatysheva E.V., Anastasiadi G.P., Petrov S. N. Fragmented structure of niobium carbide particles in as-cast modified HP alloys//Acta Materialia. 2017. V. 127 P. 267 – 276
3. A.L. Talis, V.S. Kraposhin, S. Yu. Kondrat'ev, V.I. Nikolaichik, E.V. Sviatysheva, A.A. Everstov, Non-crystallographic symmetry of liquid metal, flat crystallographic faults and polymorph transformation of the M₇C₃ carbide// Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. 2017, 73(3), P. 209 – 217
4. Kondrat'ev S. Yu., Sviatysheva E.V., Anastasiadi G.P., Petrov S. N. Structure of strengthening particles of niobium carbide in Fe-Cr-Ni cast refractory alloys// Physics of Metals and Metallography 2017, V. 118, P. 659 – 570
5. Кондратьев С.Ю., Святышева Е.В., Анастасиади Г.П., Петров С.Н. Строение упрочняющих частиц карбида ниобия в литых жаропрочных Fe-Cr-Ni сплавах//Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 7. С. 693-704
6. Кондратьев С.Ю., Святышева Е.В., Петров С.Н. Особенности строения дисперсных частиц карбида ниобия в структуре жаропрочных сплавов на основе Fe-25Cr-35Ni//Вопросы материаловедения. 2017. № 1 (89). С. 51-63
7. Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Петров С.Н., Пташник А.В., Святышева Е.В. Морфологические характеристики карбидов хрома в жаропрочных сплавах HP40NbTi в литом состоянии и после высокотемпературной выдержки// Металловедение и термическая обработка металлов. 2016. №1 (727), С. 22 – 29
8. Кондратьев С.Ю., Святышева Е.В., Анастасиади Г.П., Данилова М.А. Особенности формирования структуры карбида ниобия в литых жаропрочных сплавах на основе системы Fe-Cr-Ni//Научно-технические

ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2016. № 4 (254). С. 191-209

9. Кондратьев С.Ю., Фукс М.Д., Анастасиади Г.П., Пташник А.В., Святышева Е.В. Оценка работоспособности жаропрочного сплава HP40Nb при перегревах до 1150°C//Физика и механика материалов. 2016. Т. 25. № 1. С. 56-61

Публикации в других изданиях

1. Святышева Е.В., Петров С.Н., Михайлов М.С., Пташник А.В., Васильева Е.А., Исследование морфологии, фазового и элементного состава дисперсных включений в жаростойком жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 в исходном литом состоянии и после термообработки//Сборник материалов Междисциплинарного молодежного научного форума «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015», 2015 г. с. 189-191

2. Святышева Е.В., Исследование строения карбидов ниобия в жаропрочных сплавах HP40NbTi//Сборник материалов XVI международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов-молодых ученых, ч. 2 – Екатеринбург, 2015, с. 250-253

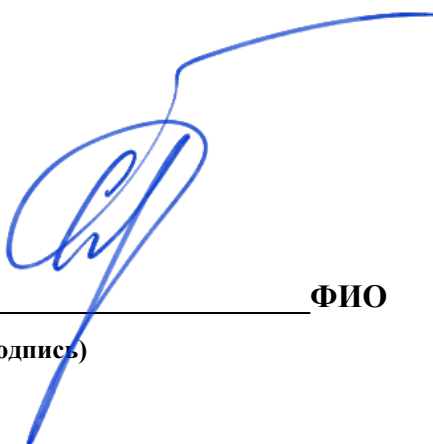
3. Святышева Е.В., Петров С.Н., Кондратьев С.Ю., Электронно-микроскопическое исследование строения карбидов ниобия жаропрочных Fe-25Cr-35Ni сплавах//Тезисы XV международной конференции молодых ученых и специалистов ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» «Новые материалы и технологии», Санкт-Петербург, 29-30.06.2016 г. с. 36-37

4. Святышева Е.В., Петров С.Н., Кондратьев С.Ю., Особенности строения упрочняющих карбидов хрома в жаропрочных Fe-25Cr-35Ni сплавах// Тезисы XVI конференции молодых ученых и специалистов ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» «Новые материалы и технологии», Санкт-Петербург, 20-21.06.2017 г. с. 40-41

5. Святышева Е.В., Петров С.Н., Кондратьев С.Ю., Исследование эволюции дисперсных упрочняющих фаз в жаропрочных жаростойких сплавах типа Fe-

25Cr-35Ni// Тезисы XVII конференции молодых ученых и специалистов
ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» «Новые материалы и технологии», Санкт-
Петербург, 20-21.06.2018 г. с. 53

Аспирант

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized Cyrillic letters, positioned above a horizontal line.

ФИО

(подпись)