

На правах рукописи

Симић-Лафицкий Ненад Драганович

**Симметрийно допустимые структурные модели образования
карбидных фаз в сталях и сплавах**

01.04.07 –Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Nenad Simic-Lafitski'.

Москва – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Крапошин Валентин Сидорович

Официальные оппоненты: **Капуткина Людмила Михайловна**
доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», главный научный сотрудник кафедры обработки металлов давлением

Дмитриенко Владимир Евгеньевич
доктор физико-математических наук, Институт кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, главный научный сотрудник отдела теоретических исследований

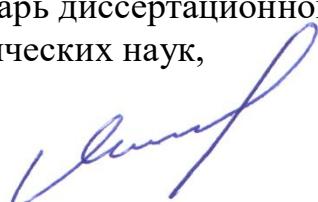
Ведущая организация
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита диссертации состоится «12» февраля 2020 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета Д 212.141.17, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ имени Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах <http://www.bmstu.ru>, <http://www.bmstu-kaluga.ru> Автореферат разослан «___»_____ 2019 г

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент

Лоскутов Сергей Александрович



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Рост требований к конструкционным материалам, в том числе и сталим, по основным физическим характеристикам (прочности, пластичности, штампуемости, коррозионной стойкости, свариваемости, эксплуатационной надежности и др.), за короткий (около 5-10 лет) промежуток времени, связан с насущной необходимостью снижения массы и металлоемкости деталей, узлов, конструкций, а также материальных и энергетических затрат. Миниатюризация современных изделий требует повышения прочности, например, стали. С другой стороны, для изготовления прогрессивными, все более широко применяемыми методами обработки давлением (глубокой вытяжки, штамповки, гибки и др.) деталей и конструкций для автомобильного транспорта, строительных, машиностроительных конструкций, других ответственных изделий, необходимо обеспечение высокого уровня ее пластичности. В настоящее время требуется рациональное сочетание таких физических свойств, поскольку одновременное повышение основных и трудно сочетаемых физических (прочностных и пластических) характеристик является предельно сложной задачей, так как использование традиционных механизмов упрочнения сплавов и сталей в большинстве случаев сопровождается снижением пластичности. Для решения такой задачи необходим поиск принципиально новых методов, которые делают возможным сочетание высоких показателей упомянутых свойств. Ключевое значение среди них принадлежит управлению формированием необходимой наноструктурной составляющей стали, представляющей собой наноразмерные частицы (10-500 нм) неметаллических включений, в том числе карбидных фаз. Комплексные неметаллические включения, т.е. единые частицы-сростки разных кристаллических фаз (сульфидов, оксидов, карбидов, нитридов и др.) оказывают значительное влияние на физические, технологические и эксплуатационные свойства широкого круга современных сталей и сплавов. Учитывая разнообразие фазового состава шлака и металла, как в жидком, так и в твердом состояниях, для управления процессами производства стали, необходимо руководствоваться базовыми основами физики конденсированного состояния, в том числе особенностями формирования кристаллических фаз, контролирующих геометрические условия их срастания в единый комплекс (микроскопическую частицу).

Изучение и структурное описание механизмов образования карбидов, полиморфных превращений с участием и без участия карбидных фаз, явления образования комплексных неметаллических включений, определяющих основные физические свойства (коррозионные, механические и трещиностойкость) перспективных автолистовых и трубных сталей, является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования Вопросы кристаллографического исследования структуры и механизмов образования решетки поликристаллических и монокристаллических материалов всегда находились в центре внимания исследователей. К сожалению, описание превращений на основе сопряжений плоских сечений не может дать адекватного отображения этого физического процесса, т.к. кристаллическая структура по определению трехмерна, и при рассмотр-

рении плоских сечений не учитываются ближайшие «соседи». Так, например, описание механизма мартенситного превращения с помощью плоских сеток приводит к невозможности объяснения экспериментально определенных габитусов мартенсита. Кроме того, до сих пор нет модели превращения между гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотной (ГП) упаковками (несмотря на кажущуюся простоту этого превращения). Разработка систем легирования и технологических приемов для дальнейшего повышения механических свойств листовых и трубных сталей невозможна в отсутствии структурных представлений о происходящих в этих сталях превращениях, в частности образовании карбидных и нитридных фаз, а также комплексных неметаллических включений, изученных в последнее время Кабловым Д.Е., Крапошиным В.С., Талисом А.Л. и др.

Цель диссертационной работы - разработать трехмерные структурные модели образования и превращений карбидных фаз в сталях и срастания в сталях сульфидов, оксидов и карбидов в единое комплексное включение. Такие модели должны объяснять некоторые физические (экспериментальные) явления, сопровождающие эти превращения, и описывать структурные механизмы образования карбидных фаз и комплексных неметаллических включений в сталях.

Задачи диссертации:

1. Разработать модели механизма взаимного превращения модификаций карбида ниобия (полиморфного перехода ГЦК-ГПУ). Модель должна включать описание строения периферии граничной области включения гексагональной фазы в кубическую гранецентрированную фазу. Соответственно модель должна описать атомное строение по периферии конечного дефекта упаковки в ГЦК- и ГП-структурах.
2. Разработать структурную модель превращения аустенит-цементит, согласующуюся с экспериментально наблюдаемыми ориентационными соотношениями (ОС) между аустенитом и цементитом.
3. Разработать структурную модель периодического образования частиц карбидов и нитридов тугоплавких металлов на фронте превращения аустенит-феррит в цикле охлаждения при горячей прокатке листов низкоуглеродистых сталей.
4. Разработать модель граничного слоя сростка карбида железа с неметаллическими фазами в комплексных неметаллических включениях.

Научная новизна диссертационной работы:

В результате выполненных теоретических и экспериментальных исследований в рамках настоящей работы получены следующие новые результаты:

1. Предложен единый механизм превращения между гексагональной и кубической плотными упаковками, образования дефекта упаковки и когерентной границы двойника в плотноупакованных структурах. Механизм основан на переброске диагонали в ромбе, образованном соседними треугольными гранями полиэдров, и включает образование цепочек тригональных призм для замыкания конечной плоскости дефекта упаковки (границы двойника).

2. Предложена модель механизма взаимного превращения аустенит \leftrightarrow цементит. Найденная последовательность перебросок диагоналей ромбов в кластере исходного аустенита (цементита) однозначно определяет ориентировку конечного кластера цементита (аустенита) относительно исходного кластера и совпадает с экспериментально наблюдавшимися ОС цементит/аустенит. Совпадение ориентировок служит основанием называть этот механизм – механизмом образования зародыша.
3. Определено ориентационное соотношение ромбоэдрических фрагментов структуры цементита (по строению полностью совпадающих с примитивной ячейкой ГЦК-упаковки решетки аустенита) относительно всего кристалла цементита, которое совпало с экспериментально наблюдавшимся ОС аустенит/цементит.
4. Показано, что известное явление образования карбидов типа МС ($M=V, Nb, Ti$) микролегирующих тугоплавких металлов на фронте превращения аустенит-феррит при горячей прокатке автолистовых сталей может происходить по механизму переброски диагоналей в ромбе, аналогично описанному в п.2. Отличие механизма образования в аустените карбида МС со структурой $NaCl$ заключается в наличии промежуточной стадии образования 9-вершинной тригональной призмы с тремя полуоктаэдрическими шапочками, совпадающей со строительной единицей структуры цементита.
5. Превращения в кристаллах и структурно-симметрийные условия сращивания двух кристаллов впервые описаны на основе локальной теоремы кристаллографии (теоремы Делоне), использующей определение (r, R) -систем Делоне. Сросток двух кристаллов, определяемых как (r_1, R_1) и (r_2, R_2) системы, определяется как единая (r, R) -система Делоне, образуемая спиральями из полиздротов срастающихся кристаллов и расположенного между ними промежуточного слоя. Объединение полиздротов в промежуточном слое также удовлетворяет условиям образования единой (r, R) -системы Делоне, в которой значения характеризующих систему расстояний r и R определяются r_1, r_2 и R_1, R_2 , соответственно.

Положения, выносимые на защиту:

1. Структурно-геометрическая модель полиморфного превращения ГЦК-ГПУ, образования дефекта упаковки и атомной структуры границы дефекта упаковки/двойника.
2. Структурно-геометрическая модель превращения аустенит (γ -Fe) \leftrightarrow цементит (Fe_3C), связь ориентационных соотношений, со структурой аустенита (γ -Fe) и цементита (Fe_3C).
3. Структурно-геометрическая модель периодического образования частиц карбидов и нитридов тугоплавких металлов в цикле горячей прокатки автолистовых сталей.
4. Модель строения промежуточного слоя в комплексных неметаллических включениях, на примере $MnS/MgAl_2O_4/Fe_3C$ в процессе горячей прокатки листов низкоуглеродистых сталей.

Практическая значимость:

Полученные фундаментальные знания и данные могут быть использованы в учебном процессе при чтении специальных курсов лекций аспирантам, соискателям, студентам – дипломникам по материаловедению, кристаллографии в ведущих университетах и научных организациях страны, в том числе, МГУ им. М.В. Ломоносова, МГТУ им. Н.Э. Баумана, НИТУ «МИСиС», ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина».

Разработанные модельные представления и установленные закономерности выделения карбидных фаз и комплексных неметаллических включений и их влияния на структуру и свойства могут быть использованы для разработки новых высокопрочных микролегированных сталей и основ технологий их производства. Полученные закономерности симметрийно-допустимого образования сростков неметаллических фаз в сталях могут быть использованы для расширения числа потенциально возможных микролегирующих элементов в сталях.

В рамках данного исследования математическая модель переброски диагонали реализована в прикладной программе для ЭВМ, зарегистрированной в установленном порядке.

Достоверность результатов и адекватность модельных представлений основана на современных теориях комбинаторной геометрии и пространственных групп, локальной теоремы кристаллографии и подтверждается совпадением с экспериментальными данными.

Личный вклад автора состоит в самостоятельном выполнении сбора и систематического анализа литературных данных по теме, разработке модели механизма превращения аустенит/цементит, определении ориентационных соотношений (ОС) аустенит/цементит в разработанной модели, ОС ромбоэдра цементита с единым кристаллом цементита, разработке модели механизма полиморфного превращения ГЦК/ГПУ и образования дефекта упаковки ГЦК, модели области замыкающей границу двойника или дефекта упаковки ГЦК структуры, модели образования карбидов тугоплавких металлов при горячей прокатке листовой стали, а также модели атомной структуры граничного слоя в комплексных неметаллических включениях.

Теоретическая значимость работы состоит в создании для структур металлов и карбидов единого структурно-симметрийного подхода, который использует расширения классической кристаллографии для определения необходимых (симметрийных) условий образования карбидных фаз в сталях и сплавах.

В частности, для формулировки структурно-симметрийных условий сращивания двух кристаллов, федоровские группы которых не находятся в группе - подгрупповом соотношении, использована локальная теорема (теорема Делоне), определяющая кристалл как частный случай (r, R) -системы точек. Сросток двух кристаллов, являющихся (r_1, R_1) - и (r_2, R_2) -системами, определяется как единая (r, R) -система Делоне, в которой значения расстояний r и R (характеризующих систему) определяются величинами r_1, r_2 и R_1, R_2 , соответственно. Предложен единый механизм превращения между структурами металлов и карбидов, образованных полиэдрами с треугольными гранями. Механизм основан на переброске диагонали в

«ромбе», образованном соседними треугольными гранями полиэдров. Такое (дробно-линейное) преобразование не сохраняет расстояния между точками и, поэтому, не является кристаллографическим.

Полученные результаты вносят существенный вклад в понимание физических процессов, происходящих во время превращений в кристаллах (образованных полиэдрами с треугольными гранями), и не противоречат данным современных исследований.

Апробация работы. Результаты работы представлены: на Девятой Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов (с международным участием) «Будущее Машиностроения России» (Москва, 2016), Десятой Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (Москва, 2017), X Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», памяти академика Г.В. Курдюмова (ФППК-2018) (Черноголовка, 2018), 4-ой Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ-2019» (Пермь, 2019), XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2019).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе 4 работы опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 3 из них – в журналах, индексируемых международными базами Scopus и WoS. В том числе получено свидетельство №2017610419 2017г. Общий объем публикаций – 3 п.л., из которых 1,61 п.л. принадлежат лично соискателю.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения 6 глав и заключения, изложена на 165 страницах, содержит 67 рисунков и 3 таблицы. Список литературы включает 231 работу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обосновывается актуальность работы, сформулирована цель, перечислены положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна, достоверность и практическая значимость результатов, личный вклад, апробация и публикация материалов диссертации, содержание по главам.

В главе 1 дан обзор литературы, затрагивающей проблемы кристаллогеометрии фазовых переходов в сталях и сплавах. Особенное место в анализе литературы уделено мартенситным превращениям. Проанализирована информация по существующим механизмам полиморфных превращений в сталях и сплавах. Установлены области нерешенных проблем, в частности, ограничения подхода, основанного на сопоставлении и деформации двумерных плоских сечений кристаллов при описании механизмов полиморфных превращений, атомной структуры межфазных границ и дефектов упаковки. Определены перспективные направления в кристаллогеометрии фазовых превращений.

В главе 2 представлены методики исследования. В качестве теоретической основы в работе принята локальная теорема кристаллографии (теорема Делоне), согласно которой трехмерный кристалл рассматривается как особый случай (r, R) -системы Делоне, с определенными значениями расстояний r и R . В этом подходе

бесконечная трехмерно-периодическая кристаллическая структура – результат взаимодействия конечных кристаллохимически-допустимых (энергетически выгодных) строительных единиц, например координационных полиэдров. Для трехмерного моделирования кристаллических структур, определения индексов граней и направлений полигонов, образующих структуры, определения ориентационных соотношений (ОС) сопрягаемых фаз использовали инженерную программу Solid-works.

В главе 3 показана структурно-геометрическая модель полиморфного ГЦК \leftrightarrow ГПУ превращения, а также возможный вариант атомного строения границы дефектного (двойник или дефект упаковки) слоя в ГЦК упаковке. Выполнен переход от условного описания дефектов упаковки к их трехмерному моделированию. В частности, в трехмерном виде показаны описанные в настоящее время дефекты типа вычитания, внедрения, двойника.

На Рисунке 1 показано замыкание границы двойника $\{111\}$ в ГЦК-упаковке тригональной трехшапочкой призмой, которая своим ребром между двумя шапочками встраивается в углубление между двумя октаэдрами с общим ребром, образующими дефектный слой двойника.

Ограниченнная плоскость двойника, в упрощенном случае принятом при моделировании, представляет треугольник, окруженный 9-ти вершинными полигонами Бернала. Вдоль каждого сегмента дефектного участка располагается стопка тригональных призм с полуоктаэдрическими шапочками. За пределами этой треугольной конструкции располагается бездефектный кристалл с ГЦК-структурой. Углы, где сходятся два ряда тригональных призм замыкаются гексагональными бипирамидами. На Рисунке 2 показана структура границы двойника.

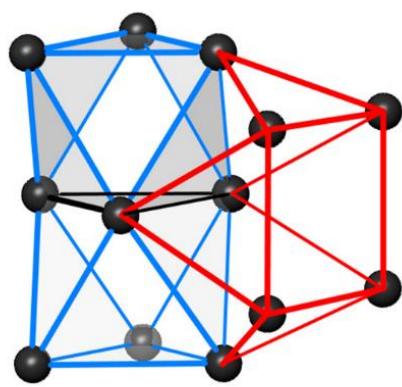


Рисунок 1.

Два октаэдра, объединенные по общей грани (ребра октаэдров выделены синим цветом) формируют край плоскости двойникования. Двойниковый слой замыкается трехшапочкой призмой (9-ти вершинным полигоном Бернала) с ребрами, выделенными красным цветом. Две полуоктаэдрические шапки призмы имеют по одной общей грани с октаэдрами дефектного слоя.

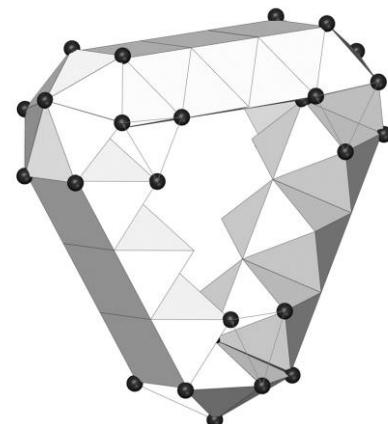


Рисунок 2.

Заполнение углов между двумя сходящимися столбиками тригональных призм гексагональными бипирамидами.

В случае встраивания в ГЦК-решетку не двух слоев октаэдров, объединяемых по общей грани (Рисунок 1), а нескольких десятков и более слоев октаэдров с общими гранями. В таком случае мы имеем дело с плоским включением ГП-фазы в ГЦК-фазу. Естественно, в результате замыкания краев дефектных плоскостей, получим стопку треугольников из тригональных призм, один из этих треугольников показан на Рисунке 2.

Поскольку нарушение последовательности слоев в ГЦК-упаковке приводит к ГП-упаковке, мы можем использовать в качестве механизма образования таких плоских дефектов общий механизм структурного превращения, а именно механизм переброски диагонали в ромбе, образованном двумя треугольными гранями в полиэдре данной структуры.

На Рисунке 3 показано выполнение перехода ГЦК-ГП в 11-атомном кластере. Переброска ребра 2 (общего для октаэдра и тетраэдра) фрагмента ГЦК-структурь (Рисунок 3,а) преобразует 7-вершинный комплекс октаэдр+тетраэдр в пентагональную бипирамиду (Рисунок 3,б). Переброска ребра 1 пентагональной бипирамиды трансформирует ее обратно 7-вершинный комплекс октаэдр+тетраэдр (Рисунок 3,в), но теперь два октаэдра в этом 11-вершинном кластере объединены по общей грани, т.е. конечный 11-атомный кластер совпадает с фрагментом ГП-упаковки. Для описания взаимного перехода между разбиениями на триангулированные полиэдры ГЦК-ГП использовали операции некристаллографической симметрии: переброску диагоналей в ромбе, составленном из двух соседних треугольников. Показанный на Рисунке 3 механизм описывает не только переход между ГЦК- и ГП-упаковками, но и образование двойниковой границы в ГЦК-упаковки, и образование дефекта упаковки.

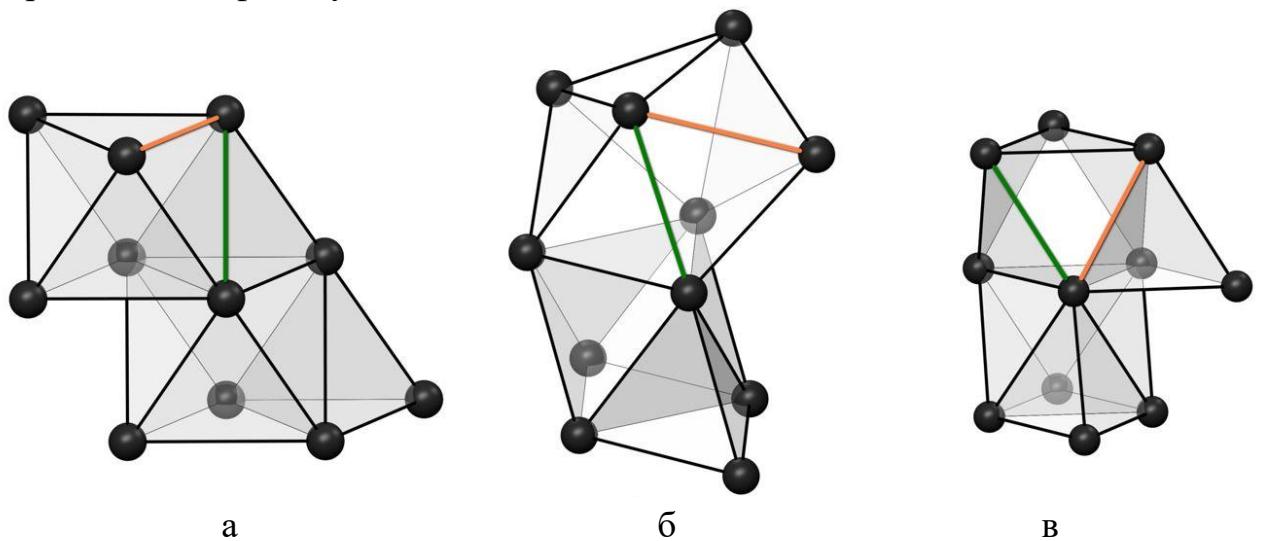


Рисунок 3.

Механизм перехода ГЦК упаковки в ГПУ: (а) Два семивершинных кластера (октаэдр+тетраэдр), формирующие ГЦК упаковку (октаэдры в соседних слоях объединены только по ребрам); (б) образование 7-ми вершинной пентагональной бипирамиды; (в) повторное образование семивершинного объединения октаэдра с тетраэдром, однако октаэдры соседних слоев теперь объединены по грани как в ГП-упаковке

На Рисунке 4 показано, что ГЦК-структура может быть разбита на непересекающиеся спиральные стержни с винтовой осью 3_1 (вдоль направления $<111>$) из объединений октаэдров по ребрам и тетраэдров, стоящих на гранях октаэдров. Учитывая, что ГЦК и ГПУ структуры образованы непересекающимися спиральными стержнями, то преобразование (Рисунок 3) каждой отдельной спирали не затрагивает преобразование соседней спирали. Таким образом, одновременное преобразование нескольких соседних спиралей преобразует ограниченную область ГЦК в ГПУ.

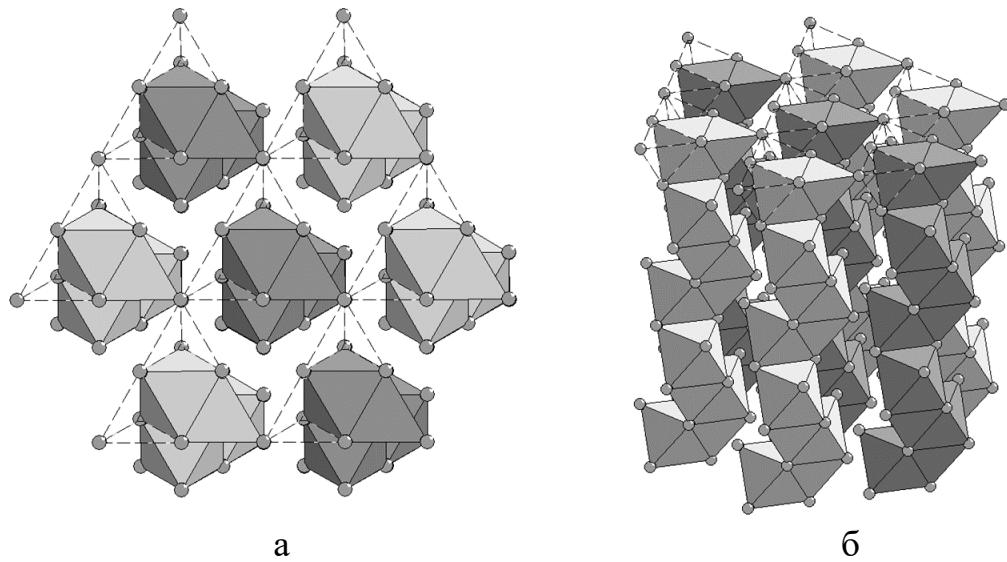


Рисунок 4.

Разбиение ГЦК решетки на непересекающиеся стержни с винтовой осью 3_1 (вдоль направления $<111>$) из объединений октаэдров по ребрам и тетраэдров, стоящих на гранях октаэдров: (а) вид вдоль $\{111\}_A$ (б) изометрическая проекция.

Предложенная конструкция замыкания конечной плоскости дефекта упаковки (Рисунок 1) тригональной призмой подтверждается наблюдением двухфазных поликристаллических первичных частиц карбида ниобия в жаропрочном сплаве HP40NbTi. Согласно данным этой работы в этих частицах наблюдается значительная неоднородность в распределении углерода по сечению частицы, представляющей собой сросток кубической и гексагональной модификаций карбида NbC_x . Предложенная выше модель перехода между ГЦК и ГП-модификациями объясняет эту неоднородность накоплением углерода в образующихся на межфазных границах скоплениях тригональных призм.

В главе 4 описана разработанная модель превращения аустенит – цементит. Макроскопическое взаимное превращение аустенит-цементит рассматривали как симметрийно-детерминированное взаимное превращение кластеров, образующих структуры этих кристаллов.

Структуру цементита рассматривали в виде объединения тригональных призм, центрированных атомом углерода. Объединение призм по вершинам и реб-

рам порождает в структуре цементита подсистему ромбоэдров (объединений октаэдра с двумя тетраэдрами по противоположным параллельным граням). В подсистеме ромбоэдров цементита имеются четыре трансляционно неэквивалентных ромбоэдра, разбитых на две зеркально-симметричные пары (Рисунок 5).

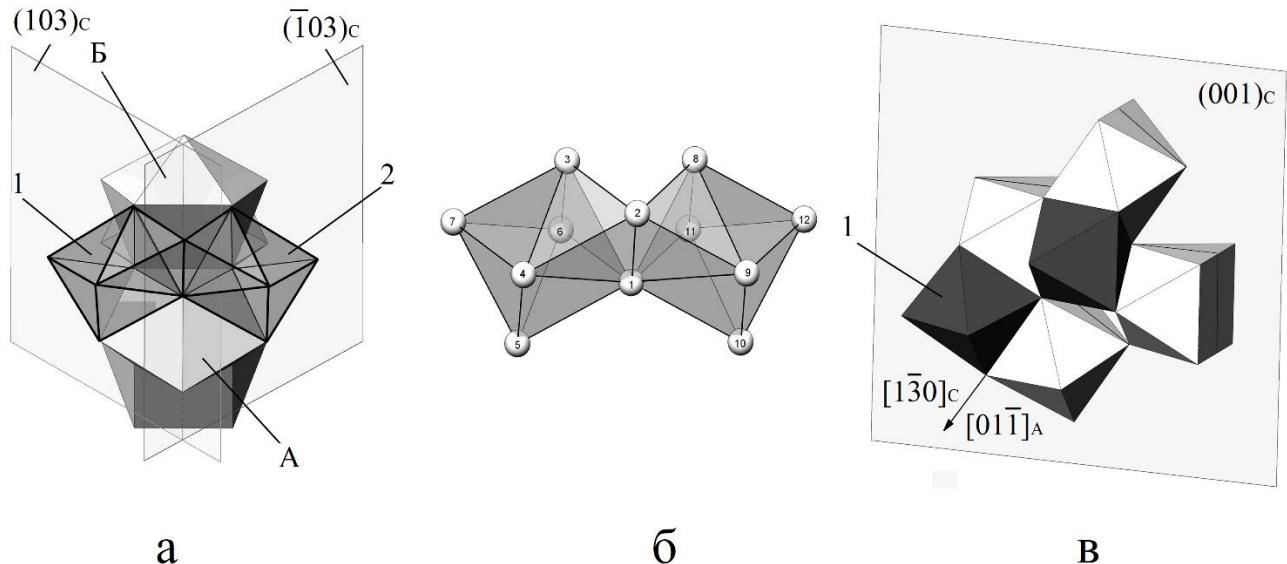


Рисунок 5.

Положение трансляционно-неэквивалентных ромбоэдров структуры цементита.

Моделирование перехода аустенит-цементит, а также установление связи между структурой рассматриваемых фаз и экспериментально полученными ориентационными соотношениями проводили при сопоставлении разбиения структур ГЦК-аустенита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и цементита на триангулированные полизэдры – октаэдры, тетраэдры и тригональные призмы с полуоктаэдрическими шапочками. Для получения структуры цементита выбрали фрагмент ГЦК-упаковки, обеспечивающий после трансформации (переброска ребра в ромб) получение объединения двух 9-вершинников, соответствующее структуре цементита. На Рисунке 6 показано, что такому требованию удовлетворяет фрагмент из двух октаэдров с тетраэдрами. При взаимном преобразовании фрагмента структуры цементита и фрагмента структуры ГЦК-аустенита взаимная ориентировка трехшарочных призм и октаэдров точно соответствует ОС Thomson-Howell:

$$\{\bar{1}03\}_{\text{Ц}} \parallel \{111\}_{\text{A}}; <010>_{\text{Ц}} \parallel <10\bar{1}>_{\text{A}}; <30\bar{1}>_{\text{Ц}} \parallel <\bar{1}2\bar{1}>_{\text{A}} \quad (1)$$

Трансформации (показанные на рисунке 6) в 2-х соседних 15-вершинных триангулированных фрагментах из $[010]$ - цепочки цементита (1 фрагмент – Рисунок 5,а) приводят к спирали из 4-х объединяемых по ребрам октаэдрам, на гранях которых стоят тетраэдры. При этом 1-ый и 4-ый октаэдры оказываются трансляционно эквивалентными, что определяет спираль из ГЦК-структур с винтовой осью 3-го порядка.

Для выполнения показанного на Рисунке 6 превращения у каждого октаэдра стержня должно быть в соседстве по граням по три тетраэдра, но в данном стержне есть только один тетраэдр. Поэтому в превращение «вовлекается» еще по одному

атому из двух соседних стержней, каждый из этих внешних атомов служит четвертой вершиной недостающего тетраэдра (показано на Рисунке 4 пунктирными линиями). Данный стержень из аустенита является линейной подструктурой из 15-вершинных триангулированных фрагментов, которая при трансформации в каждом из них трансформируется в цепочку из цементита.

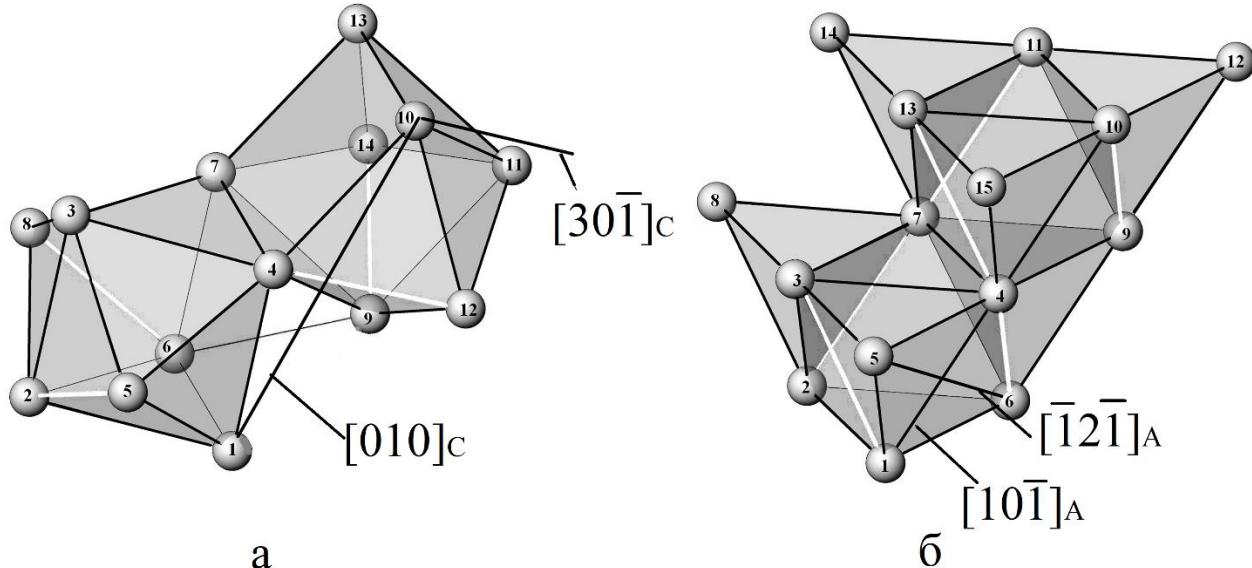


Рисунок 6.

(а) Объединение двух 9-вершинников Бернала по общей треугольной грани генерирует всю структуру карбида Fe_3C . Выполнение замен ребер в обоих 9-вершинниках трансформирует 15-вершинный кластер в объединение двух октаэдров (с тетраэдрами на гранях) по общему ребру 4-7 (б), т.е. во фрагмент ГЦК-решетки. Показаны индексы направлений решеток цементита (а) и ГЦК-аустенита (б), параллельность которых соответствует ОС Thomson-Howell(1)

Для определения связи экспериментально полученных ОС цементит/аустенит со структурой рассматриваемых фаз ромбоэдрам структуры цементита условно присвоили индексы структуры аустенита и определили ориентационное соотношение между ромбоэдром (встроенным в структуру цементита) и всем кристаллом цементита. Было получено ОС, совпадающее с ОС (1). При определении ОС была учтена гофрированность плоскости $\{103\}$ цементита, т.е. отклонение граней полиздеров от идеальной плоскости на угол $\pm 8^\circ$.

В главе 5 представлена структурно-геометрическая модель зарождения частиц карбидов и нитридов тугоплавких металлов на границе фазового перехода аустенит-феррит. Моделирование зарождения частиц проводили на основе металлографический исследований сталей, раздельно или совместно микролегированных Ti, Mo, V, Nb.

Конечное распределение карбидных выделений определяется на разных подложках - в аустените, феррите, и на фронте превращения аустенит-феррит.

Хотя карбиды МС (Nb, Ti, V) имеют кристаллическую структуру типа NaCl с кубической гранецентрированной решеткой и периодами 445, 432 и 415 пм соответственно, эпитаксиальный механизм зарождения этих карбидов на подложке ГЦК-кристалла аустенита (период решетки 355 пм без углерода) представляется

маловероятным из-за большой разницы периодов решеток: 25, 22 и 17% для NbC, TiC и VC соответственно и разным типом позиций атома углерода в металлических подрешетках карбида и аустенита. Если в структуре типа NaCl атом углерода размещен в центре октаэдра, образованного атомами микролегирующих элементов, то в структуре аустенита (ГЦК-модификации железа) атом углерода не может быть размещен в октаэдрической поре из-за размерного несоответствия: диаметр атома углерода (145 пм для структуры алмаза) больше диаметра октаэдрической поры в ГЦК-железе (104 пм) на 40%. При рассмотрении механизма зарождения карбидов тугоплавких металлов в аустените, использовали предложенную в работе [Kraposhin V. et al: Journal of alloys and compounds. 2013. 577S. P.530-536] модель размещения атома углерода в аустените, а именно - углерод в аустените находится в виде «алмазного» тетраэдра (в вершинах находятся атомы углерода, и еще один атом углерода в центре тетраэдра), замещающего «железный» тетраэдр. Для получения частицы карбида титана (ниобия, ванадия) необходимо разрушить пятиатомный тетраэдрический кластер атомов углерода на отдельные атомы.

Используя механизм перехода аустенит \leftrightarrow цементит, предложенный в главе 3 (Рисунок 6), получили из фрагмента аустенита фрагмент структуры цементита, т.е. разрушили связи углерод-углерод в «алмазном» кластере и отдельные атомы углерода оказались в центрах тригональных призм с атомами железа в вершинах. Поскольку атомы Nb, V, Ti имеют более высокое сродство к углероду, чем Fe, атомы любого из этих металлов замещают атомы Fe в вершинах призм. При замещении атомов железа в вершинах призм атомами тугоплавкого металла (диаметр этих атомов больше диаметра атома Fe), происходит обратное превращение призмы в октаэдр из атомов микролегирующих элементов. Таким образом, образование частицы карбида тугоплавкого элемента в соответствии с предложенной моделью происходит через промежуточную стадию формирования фрагмента структуры цементита – тригональной призмы.

Механизм образования зародыша карбида в ферритной матрице основан на модели превращения аустенита в феррит по механизму микродвойникования [Kraposhin V. et al: Journal of alloys and compounds. 2013. 577S. P.530-536]. В аустените образуется двойник по плоскости {113}, который с точностью до малых деформаций длин ребер топологически совпадает с двойником феррита по плоскости {112}. Структурным элементом таких двойников является трехшапочная тригональная призма в вершинах которой находятся атомы Fe и в центре тригональной призмы расположен атом углерода. Колонна трехшапочных тригональных призм представляет собой границу двойника, а сама трехшапочная тригональная призма совпадает со структурным элементом цементита.

Пустая тригональная призма в структуре металла механически нестабильна, она стабилизируется при попадании в нее атома углерода. Колонна пустых призм испытывает обратное превращение раздвойникования, но уже как двойника {112} ОЦК-структуре. В образовавшемся таким образом феррите сохраняются отдельные призмы, стабилизированные попавшими внутрь атомами углерода. Аналогичным первому случаю образом, благодаря более высокому сродству Ti, Nb, V к углероду атомы этих металлов замещают атомы железа в вершинах призм.

Далее атомы углерода оказываются окружены атомами Nb, Ti, V и трехшапочные призмы при переброске диагоналей переходят в октаэдры, окруженные тремя тетраэдрами (по тому же механизму, который показан выше на Рисунке 6), образуя тем самым фрагмент ГЦК-структуры карбида МС.

Согласно данным, полученным при анализе литературы, фронтом превращения и является граница двойника по плоскости {113} аустенита. Механизм формирования карбида в этом случае совпадает с описанными выше, так как во всех трех случаях исходным структурным элементом является трехшапочная призма; единственным отличием в данном случае является то, что фронт превращения движется. Благодаря движению фронта формируются параллельные ряды карбидных выделений.

Во всех трех случаях зарождение кубического карбида МС происходит через стадию (кратковременную) образования конфигурации тригональной призмы, соответствующей структуре цементита. Возможно, этим объясняется то, что в эксперименте реализуется лишь одно из трех возможных ориентационных соотношений Бейкера – Наттинга. Между ОЦК-ферритом и цементитом при таком механизме выполняется известное соотношение Багаряцкого. Однако структура цементита имеет более низкую ромбическую симметрию, поэтому и выполняется лишь одно из соотношений, хотя структура конечной карбидной фазы тоже кубическая.

В главе 6 описана модель строения промежуточного слоя в комплексных неметаллических включениях, наблюдающихся в листовых низкоуглеродистых стальях. Для решения проблемы граничного слоя двух сопрягающихся фаз, использовали разбиение ГЦК решетки на непересекающиеся спирали из октаэдров, обладающие симметрией кристаллографической винтовой оси, направленной вдоль одной из кубических осей.

Возможность разбиения ГЦК на непересекающиеся спирали является первой предпосылкой для построения геометрической модели сопряжения кристаллов, которые допускают аппроксимацию объединением спиралей (стержней).

В нашем случае каждую из сшиваемых фаз можно представить как результат размножения спирали из полиэдров трансляциями плоской решетки и поэтому проблема сшивки сводится к нахождению спирального объединения симметрийно-допустимых полиэдров (кластеров) в 3-мерном граничном слое, расположенном между спиралью из полиэдров двух срастающихся фаз. В общем случае сростка нескольких кристаллов он должен представлять собой единую систему Делоне.

Была предпринята попытка сформулировать закономерности симметрийно-допустимого образования единого сростка кристаллов металлов, являющиеся следствием следующих математических положений:

1) Наличие стержневых подгрупп федоровской группы определяет возможность трактовки кристалла как объединения стержней

2) Стержни в кристаллах металлов определяются сборкой из математически определяемых строительных единиц – 7-вершинных объединений четырех тетраэдров по граням (тетраблоков), что позволяет ограничиться сшиванием однородных спиралей из триангулированных полиэдров: тетраэдров, октаэдров и трехшапочных призм.

3) Сросток кристаллов должен представлять собой единую систему Делоне.

Было выполнено моделирование структуры граничного слоя между кубическим вариантом сульфида марганца и цементитом, а также шпинелью и цементитом. Кристаллическую структуру цементита разбили на спирали из трехшапочных призм. Сращивание двух кристаллов выполнено объединением в пространстве соосных спиралей. Ввиду того, что сращивание бесконечных спиралей невозможно, был определен трансляционно-эквивалентный фрагмент в одной из спиралей, и была смоделирована структура граничного слоя вдоль этого фрагмента. Трансляционная эквивалентность обеспечивает сращивание бесконечных кристаллов.

Сросток цементита и сульфида должен представлять собой единую систему Делоне, иначе (r, R) -систему, в которой r – ребро трехшапочной призмы с атомами железа в вершинах, а R – радиус сферы, описанной вокруг октаэдра с ионами серы в вершинах, что приводит к соотношению $r=0,45R$. Этому соответствуют нулевые искажения длин ребер, что достигается при $N=23$ и $k=10$ в граничной цепочке. Такое сопряжение кристаллов цементита и сульфида марганца изображено на Рисунке 7.

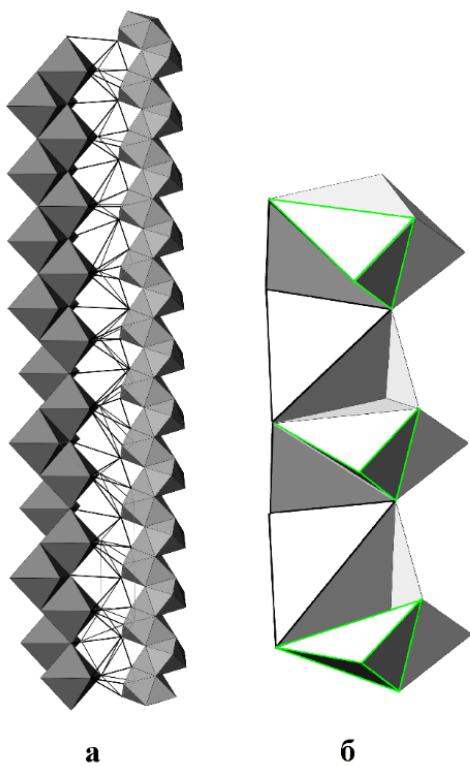


Рисунок 7.

(а) сопряжение кристаллов цементита и сульфида марганца;
 (б) промежуточный слой, показанный в виде объединения полиэдров.

меньше r ($2,05\text{\AA} < r$). Данное несоответствие условиям локальной теоремы в гипотетическом граничном слое шпинели $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и цементита Fe_3C означает симметрийный запрет на сращивание, и этот запрет соответствует экспериментальным

Оба компонента сростка являются трансформантами объединения тетраэдров. В то же время тетраэдры и октаэдры переходного слоя объединяются по граням. Таким образом, благодаря симметрийно и метрически допустимым трансформациям полиэдров промежуточного слоя по сравнению с идеальными полиэдрами сшиваемых фаз, сросток в целом старается сохранить возможность трансформаций в объединение тетраэдров. Это обеспечивает относительно равномерную плотность упаковки анионного каркаса по всему сростку, что является следствием существования сростка как единой (r, R) системы Делоне.

При моделировании границы сростка шпинели $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и цементита Fe_3C ($2R=4,04\text{\AA}$, $r=2,5\text{\AA}$), мы наблюдаем случай невозможности сращивания двух кристаллов, иными словами сращивание невозможно, если единая (r, R) система не возникает. Если октаэдр не добавлять в промежуточный слой, то пустота недопустимо большая ($4,55\text{\AA} > 2R$), а если добавить, то расстояние между ближайшими вершинами станет

данным: сростки шпинели и цементита не наблюдали. Следует отметить, что сращивание кристаллов цементита и сульфида марганца является возможным, несмотря на большую разницу в межатомных расстояниях, в отличие от кристаллов шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ и цементита Fe_3C .

Представленный качественный механизм пригоден для образования сростков и в расплаве, и в твердой фазе. Однако подчеркнем, что определенное нами структурно-симметрийное условие существования сростка является лишь необходимым, и его реализация требует соответствующих достаточных химических и физических условий. В любом случае это позволяет расширить круг рассматриваемых микролегирующих элементов и примесей при разработке новых и для повышения качества существующих сталей.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Предложен единый механизм превращения между гексагональной и кубической плотными упаковками, образования дефекта упаковки и когерентной границы двойника в плотноупакованных структурах. Механизм основан на переброске диагонали в ромбе, образованном соседними треугольными гранями полиэдров, и включает образование цепочек тригональных призм для замыкания конечной плоскости дефекта упаковки (границы двойника). Тригональные призмы образуются по механизму, предложенному в п.2. Механизм успешно использован для интерпретации сопряжения разных полиморфных модификаций карбida NbC_x в единой первичной частице в жаропрочном $Fe-Ni-Cr-Nb$ сплаве. Замыкание плоскостей дефектов упаковки (двойников) цепочками тригональных призм позволяет объяснить наблюдавшиеся вариации содержания углерода по сечению этой карбидной частицы.
2. Предложен механизм образования зародыша при взаимном превращении аустенит/цементит. Механизм основан на трактовке рассматриваемых структур как кристаллографических разбиений на триангулированные полиэдры, которые трансформируются некристаллографическим (дробно-линейным) преобразованием – последовательностью перебросок диагоналей в ромбах, составленных из двух соседних треугольных граней полиэдра. Найденная последовательность перебросок диагоналей в кластере исходного аустенита (цементита) однозначно определяет ориентировку конечного кластера цементита (аустенита) относительно исходного кластера. Взаимная ориентировка исходного и конечного кластеров точно совпала с наблюдавшейся экспериментально ориентировкой аустенит-цементит Томсона-Хоуэлла:

$$\{\bar{1}03\}_{\text{Ц}} \parallel \{111\}_{\text{A}}; \langle 010 \rangle_{\text{Ц}} \parallel \langle 10\bar{1} \rangle_{\text{A}}; \langle 30\bar{1} \rangle_{\text{Ц}} \parallel \langle \bar{1}2\bar{1} \rangle_{\text{A}}$$

Это совпадение служит подтверждением адекватности предложенного механизма превращения аустенит-цементит, а также служит основанием называть механизм взаимного преобразования 15-атомных кластеров механизмом образования зародыша.

3. Определено ориентационное соотношение ромбоэдрических фрагментов структуры цементита (по строению полностью совпадающих с примитивной

ячейкой ГЦК-упаковки решетки аустенита) относительно всего кристалла цементита. Это соотношение точно совпало с наблюдавшейся экспериментально ориентировкой аустенит-цементит Томсона-Хоуэлла. Такое совпадение ориентировкой фрагмента ГЦК-упаковки, встроенного в структуру цементита, с ориентировкой кристаллов аустенита и цементита служит подтверждением адекватности рассмотрения взаимного превращения этих кристаллов в терминах аппарата систем Делоне.

4. Показано, что известное явление образования карбидов типа МС ($M=V, Nb, Ti$) микролегирующих тугоплавких металлов на фронте превращения аустенит-феррит при горячей прокатке автолистовых сталей может происходить по механизму переброски диагоналей в ромбе, аналогично описанному в п.2. Отличие механизма образования в аустените карбида МС со структурой каменной соли заключается наличием промежуточной стадии образования 9-вершинной тригональной призмы с тремя полуоктаэдрическими шапочками, совпадающей со строительной единицей структуры цементита. Замещение атомов железа в вершинах призмы атомами тугоплавкого металла трансформирует призму в октаэдр (который можно рассматривать как «скрученную призму»). Промежуточное формирование тригональной призмы в аустените необходимо для распада на отдельные атомы углерода 5-атомного центрированного тетраэдра атомов углерода, встроенного в решетку аустенита благодаря равенству периодов решеток аустенита и алмаза. Промежуточная стадия формирования фрагментов структуры цементита (тригональных призм) с симметрией ниже кубической объясняет, почему при образовании карбидов микролегирующих элементов в этих условиях наблюдается лишь одно из трех возможных ориентационных соотношений карбид/аустенит Бейкера-Наттинга.
5. Структурно-симметрийные условия сращивания двух кристаллов определены для кристаллических компонентов сростка, разбиваемых на (не имеющих общих вершин) спирали, составленные из триангулированных полиздротов. Сросток двух кристаллов определяется как единая (r,R) -система Делоне, образуемая спиралью из полиздротов срастающихся кристаллов и расположенного между ними промежуточном слоя. Деформации ребер полиздротов исходных компонентов сростка ограничены величиной 10% в соответствии с известными критериями плавления по максимально допустимому термическому удлинению межатомных (межионных) связей. Объединение по граням полиздротов промежуточного слоя должно удовлетворять условиям образования единой (r,R) -системы Делоне. Если единая система Делоне не возникает, то структурно-симметрийных условий для сшивки нет. Все рассматриваемые спирали компонентов сростка из триангулированных полиздротов допускают трансформации симметрийно-возможной переброской ребер, поэтому структура промежуточного слоя может содержать триангулированные полиздры, отличающиеся от полиздротов, образующих структуру срашиваемых фаз.
6. Симметрийный подход, описанный в п.5, успешно использован для описания строения экспериментально наблюдавшихся комплексных неметаллических включений в сталях, представляющих собой сростки алюмомагниевой шпи-

нели $MgO \cdot Al_2O_3$ с сульфидом марганца MnS , и сульфида марганца с цементитом Fe_3C . Анализ межионных расстояний в указанных соединениях и требований образования единой системы Делоне подтвердил невозможность образования сростка цементита и алюмомагниевой шпинели (экспериментально не обнаружены), хотя разница межионных расстояний у цементита (250 пм) и MnS (368 или 398 пм в зависимости от полиморфной модификации сульфида) больше, чем разница межионных расстояний цементита (250 пм) и шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ (286 пм).

7. В качестве симметрийной основы описания превращений в кристаллах и образования сростков кристаллов впервые использован аппарат точечных (r, R)-систем Делоне. При таком описании образование новой кристаллической фазы в исходной фазе рассматривается как переход от (r_1, R_1) -системы Делоне к (r_2, R_2) -системе (индексы относятся к разным кристаллам), а граница когерентного сопряжения новой и старой фаз сама представляет собой единую систему Делоне, значения (r, R) которой определяются значениями (r_1, r_2, R_1, R_2) . В этом подходе образование сростка кристалла также предполагает, что его компоненты образуют единую (r, R) -систему Делоне, определяемую (r, R) -параметрами срашиваемых кристаллов. В обоих рассмотренных случаях величины атомных смещений от положений в исходных фазах меньше средних межатомных расстояний, что и обеспечивает образование единой (r, R) -системы Делоне при сопряжении разных кристаллов.

Публикации по результатам диссертации:

1. Структурно-симметрийные основы образования сростка неметаллических включений в сталях / Н.Д. Симич-Лафицкий [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2017. №3. С.5-12 (0,5 п.л. / 0,2 п.л.).
2. Kraposin V., Talis A., Simich-Lafitskiy N. The symmetry origin of the austenite - cementite orientation relationships in steels // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. 2019. V.234(4). P.237-245 (0,56 п.л. / 0,22 п.л.).
3. Formation of the cementite crystal in austenite by transformation of triangulated polyhedra / N.D. Simich-Lafitskiy [et al.] // Acta Crystallographica Section B structural science, crystal engineering and materials. 2019. V. B75. P. 325-332 (0,5 п.л. / 0,2 п.л.).
4. Механизм зарождения выделений карбидов тугоплавких металлов при горячей прокатке автолистовой стали / Н.Д. Симич-Лафицкий [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. 2019. №11. С.3-8 (0,375 п.л. / 0,12п.л.)
5. Cr_Fe_Bond Расчет энергии связи атомов железа и хрома: свидетельство №2017610419 РФ / М.Ю. Семенов, Н.Д. Симич-Лафицкий. Заявл. 01.09.2016 г.; опубл. 10.01.2017. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.).

Подписано в печать 09.12.2019

Объем: 1 усл. п. л.

Тираж: 100 экз. Заказ №_____

Отпечатано в типографии ООО «РЕГЛЕТ»

117638, Москва г, Нахимовский пр., д.6, стр.2

8 (495) 979-98-99, <https://reglet.ru>