

05

## Кристаллографические особенности структуры литых и закаленных сплавов кобальт–ниобий

© Ю.В. Хлебникова, Л.Ю. Егорова, Т.Р. Суаридзе, Ю.Н. Акшенцев

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
620108 Екатеринбург, Россия  
e-mail: Yulia\_kh@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 21 октября 2019 г.  
В окончательной редакции 4 февраля 2020 г.  
Принято к публикации 4 февраля 2020 г.

Методами металлографии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также EBSD-анализа исследованы особенности формирования структуры при  $\beta \rightarrow \alpha$  (ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ)-полиморфном превращении в бинарных сплавах Co–Nb. Показано, что при постепенном охлаждении закристаллизовавшегося слитка в каждом  $\beta$ -зерне сплава происходит зарождение кристаллов  $\alpha$ -фазы нескольких ориентаций из 4 возможных в соответствии с ориентационными соотношениями Вассермана. При комнатной температуре в структуре исследованных сплавов обнаружен только  $\alpha$ (ГПУ)-мартенсит. Разориентация субструктуры по длине мартенситных кристаллов в литых сплавах не превышает  $1^\circ$ . После гомогенизации и последующей закалки в соленой воде структура сплавов Co–Nb не претерпевает морфологических и кристаллографических изменений, но заметно измельчается. При этом в несколько раз возрастает разориентация элементов субструктуры по длине мартенситных кристаллов, что является следствием высокого уровня закалочных микронапряжений в мартенсите. Каких-либо фаз с многослойными решетками типа NR-мартенсита не выявлено.

**Ключевые слова:** сплавы кобальт–ниобий, полиморфное превращение, мартенсит, ориентационные соотношения Вассермана, дифракция обратно отраженных электронов.

DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49443.344-19

### Введение

Массовая доля кобальта в земной коре составляет лишь 0.004%. Несмотря на такое малое количество, соединения кобальта известны человеку с глубокой древности. Синие кобальтовые стекла, эмали, краски находят при раскопках в гробницах Древнего Египта. В настоящее время кобальт и его сплавы имеют широкое практическое применение из-за высоких прочностных свойств. В кобальте и ряде бинарных кобальтовых сплавов реализуется полиморфное  $\beta \leftrightarrow \alpha$  (ГЦК  $\leftrightarrow$  ГПУ)-превращение, в результате которого при охлаждении высокотемпературная  $\beta$ -модификация с гранецентрированной кубической решеткой трансформируется в  $\alpha$ -фазу с гексагональной плотноупакованной решеткой [1,2].

Полиморфное превращение в бинарных сплавах кобальта обладает всеми основными признаками мартенситных превращений [3–5]. Между высокотемпературной  $\beta$ -фазой с ГЦК-решеткой и низкотемпературной  $\alpha$ -фазой с ГПУ-решеткой существует строгая кристаллографическая взаимосвязь, выраженная ориентационными соотношениями Вассермана [6]:

$$\begin{aligned} \{111\}_\beta &\parallel (0001)_\alpha, \\ [10\bar{1}]_\beta &\parallel [11\bar{2}0]_\alpha. \end{aligned}$$

Система Co–Nb при комнатной температуре характеризуется наличием граничных твердых растворов на

базе ОЦК-Nb при содержании до  $\sim 4$  at.% Co, ГПУ-Co при содержании до  $\sim 1$ –2 at.% Nb и пяти интерметаллических соединений: NbCo( $\mu$ ), Nb<sub>9</sub>Co<sub>16</sub>( $\lambda_1$ ), NbCo<sub>2</sub>( $\lambda_2$ ), NbCo<sub>3</sub>( $\lambda_3$ ), Nb<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>( $\chi$ ) [2,7]. В некоторых публикациях интерметаллидную  $\mu$ -фазу, имеющую в равновесном состоянии состав, близкий к эквиаtomному, описывают как фазу Лавеса с составом Nb<sub>6</sub>Co<sub>7</sub> [8].

В сплавах системы Co–Nb по данным ряда исследователей, например [9], мартенситное превращение происходит аналогично превращению в чистом кобальте или кобальтовых сплавах с неограниченной растворимостью легирующего элемента, т.е. с образованием ГПУ-мартенсита ( $\alpha$ -фазы с 2H решеткой). Однако проведенные в работах [10,11] исследования на монокристаллах показали, что в зависимости от содержания ниобия в сплаве наряду с 2H мартенситом могут образовываться фазы NR с многослойными решетками, аналогично другим бинарным кобальтовым сплавам, например, Co–Al [12]. В сплавах, содержащих до 2 wt.% Nb, образуется только ГПУ-мартенсит. При увеличении содержания легирующего элемента до  $\sim 3$  wt.% в сплавах системы Co–Nb при полиморфном превращении наряду с ГПУ-мартенситом образуется 15R<sub>1</sub> мартенсит, при еще большей концентрации ниобия появляются политипные мартенситные структуры 126R<sub>1</sub> и 144R<sub>1</sub> с многослойной решеткой [11]. Возможно, что при реализации полиморфного превращения в сплавах Co–Nb в разных термо-кинетических условиях происходит образование и

других многослойных структур, но их кристаллические решетки пока не определены. На фазовой диаграмме политипы занимают довольно узкую концентрационную область. Для установления полной картины мартенситных превращений в системе Co–Nb необходимо проведение дополнительных исследований.

Исходя из ориентационных соотношений Вассермана, при  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении в сплавах Co–Nb, в том случае, когда в результате превращения образуется ГПУ-мартенсит, возможно образование четырех вариантов кристаллов  $\alpha$ -фазы по числу плоскостей типа  $\{111\}$  в ГЦК-решетке исходной  $\beta$ -фазы.

С развитием новых методов структурных исследований, одним из которых является метод дифракции обратно отраженных электронов (EBSD), появилась возможность уточнения ряда важных кристаллографических аспектов, касающихся характера распределения различных вариантов ориентировок мартенситной  $\alpha$ -фазы в объеме монокристаллов или отдельных зерен бинарных сплавов Co–Nb. Современные электронно-микроскопические методы исследования тонких фольг на просвет с высоким разрешением вплоть до прямого разрешения кристаллической решетки позволяют провести кристаллографический анализ многослойных фаз, толщина прослоек которых сравнима с параметром кристаллической решетки исследуемого сплава.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей формирования структуры в сплавах Co–2 wt.% Nb и Co–3.5 wt.% Nb, претерпевших  $\beta \rightarrow \alpha$  (ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ) мартенситное превращение (с возможным образованием некоторой доли многослойной NR мартенситной фазы) при охлаждении в разных термокинетических условиях. В работе используются металлографический, EBSD и электронно-микроскопические методы анализа структуры.

## 1. Получение образцов для исследования

Для проведения качественного исследования кристаллографических закономерностей строения мартенсита желательно было иметь монокристаллы, так как результаты анализа, основанного на получении Кикучи-линий, во многом зависят от размера структурных элементов, с которых проводится съемка. Монокристаллы сплавов Co–Nb выращивали по методу Бриджмена в алуноводных тиглях без заправки в атмосфере аргона водорода ( $\text{Ar} + 4\% \text{H}_2$ ) с давлением  $P = 2 \cdot 10^{-2}$  mm Hg. В качестве заготовок были использованы слитки, изготовленные методом индукционной плавки из кобальта чистотой 99.98 wt.% и ниобия марки НБШ чистотой не менее 99.8 wt.%. Температура расплава в тигле не превышала  $T_{\text{max}} = 1665^\circ\text{C}$ . Скорость кристаллизации составляла 0.95 mm/min, градиент на фронте кристаллизации —  $\sim 100$  K/cm. Выращенные кристаллы имели диаметр 9 mm и длину около 100 mm. По данным

химического анализа содержание ниобия в полученных слитках составляет 2 и 3.5 wt.%.

Получить монокристаллы не удалось, поэтому для исследования были выбраны кристаллы с наибольшим размером зерна —  $d_{\text{med}} \approx 500 \mu\text{m}$ .

## 2. Методы исследования структуры

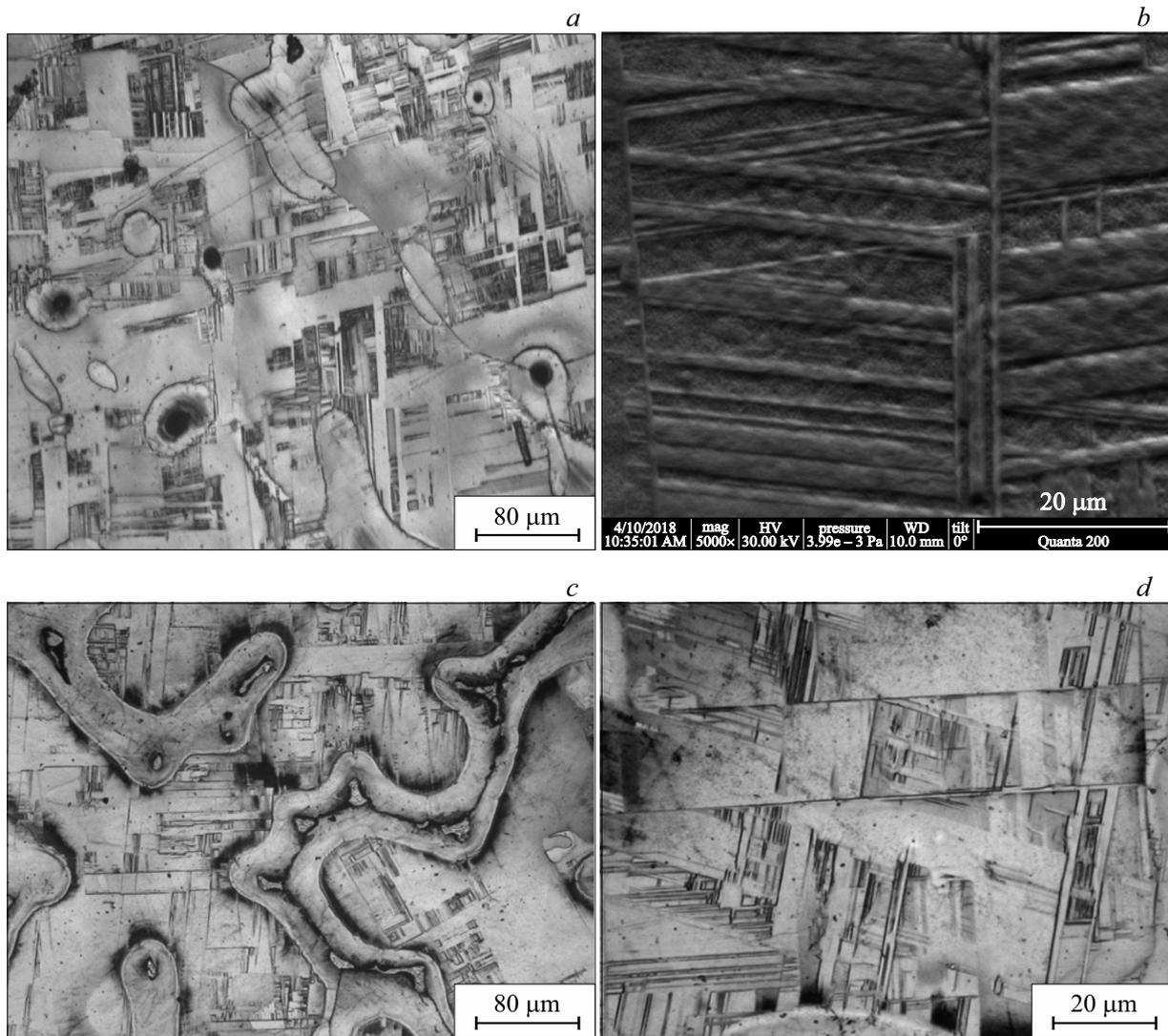
Металлографическое исследование проводили на оптическом микроскопе „Neophot-30“. Шлифы изготавливали как в продольном, так и в поперечном сечениях кристалла. Для выявления структуры образцов использовали травление в смеси кислот  $\text{HNO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в соотношении 3 : 2 с добавлением 50%  $\text{H}_2\text{O}$ . Исследовали структуру сплавов Co–Nb в исходном (литом) состоянии после гомогенизирующего отжига при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 26 h и последующего охлаждения на воздухе, а также после гомогенизирующего отжига с последующей закалкой в 10%-ном водном растворе HCl. Средний размер зерна в сплавах оценивали по металлографическим шлифам методом секущих.

Ориентацию  $\alpha$ -фазы в различных сечениях и зернах сплавов определяли методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD), заключающимся в расшифровке картин Кикучи-линий с помощью специализированной приставки фирмы EDAX к сканирующему электронному микроскопу FEI „Quanta-200“. Образцы для EBSD-анализа вырезали в виде шайб толщиной около 2 mm. Диаметр пучка при формировании дифракционной картины составлял около 50 nm, шаг сканирования 50 или 100 nm. Образцы перед съемкой подвергали электролитической полировке. Для оценки разориентации структурных элементов строили профили вдоль выбранных направлений. Профили разориентации по длине кристаллов  $\alpha$ -фазы строили в режиме „point-to-origin“, позволяющем сравнивать последовательно ориентацию каждой просканированной точки с исходной, а разориентацию разных областей  $\alpha$ -фазы — в режиме „point-to-point“, чтобы оценить изменение ориентации при пересечении границы соседствующих  $\alpha$ -областей.

Электронно-микроскопическое исследование осуществляли на сканирующих электронных микроскопах Phenom XL и FEI „Quanta-200“.

## 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

В сплавах системы Co–Nb полиморфное превращение реализуется в очень узком концентрационном диапазоне при содержании ниобия не более 7 wt.%; при большем содержании ниобия в сплаве происходит стабилизация высокотемпературной  $\beta$ -фазы. Следует учесть также, что указанное значение предельного содержания ниобия соответствует температуре  $-200^\circ\text{C}$ . Когда охлаждение литого сплава проводят на воздухе, при достижении



**Рис. 1.** Микроструктура литых сплавов Co–2 wt.% Nb (*a, b*) и Co–3.5 wt.% Nb (*c, d*): *a, c* — структурная неоднородность; *b, d* — пластины мартенсита в областях реализации полиморфного превращения.

комнатной температуры полиморфное превращение реализуется только в тех участках сплава, где содержание ниобия не выше 4 wt.%.

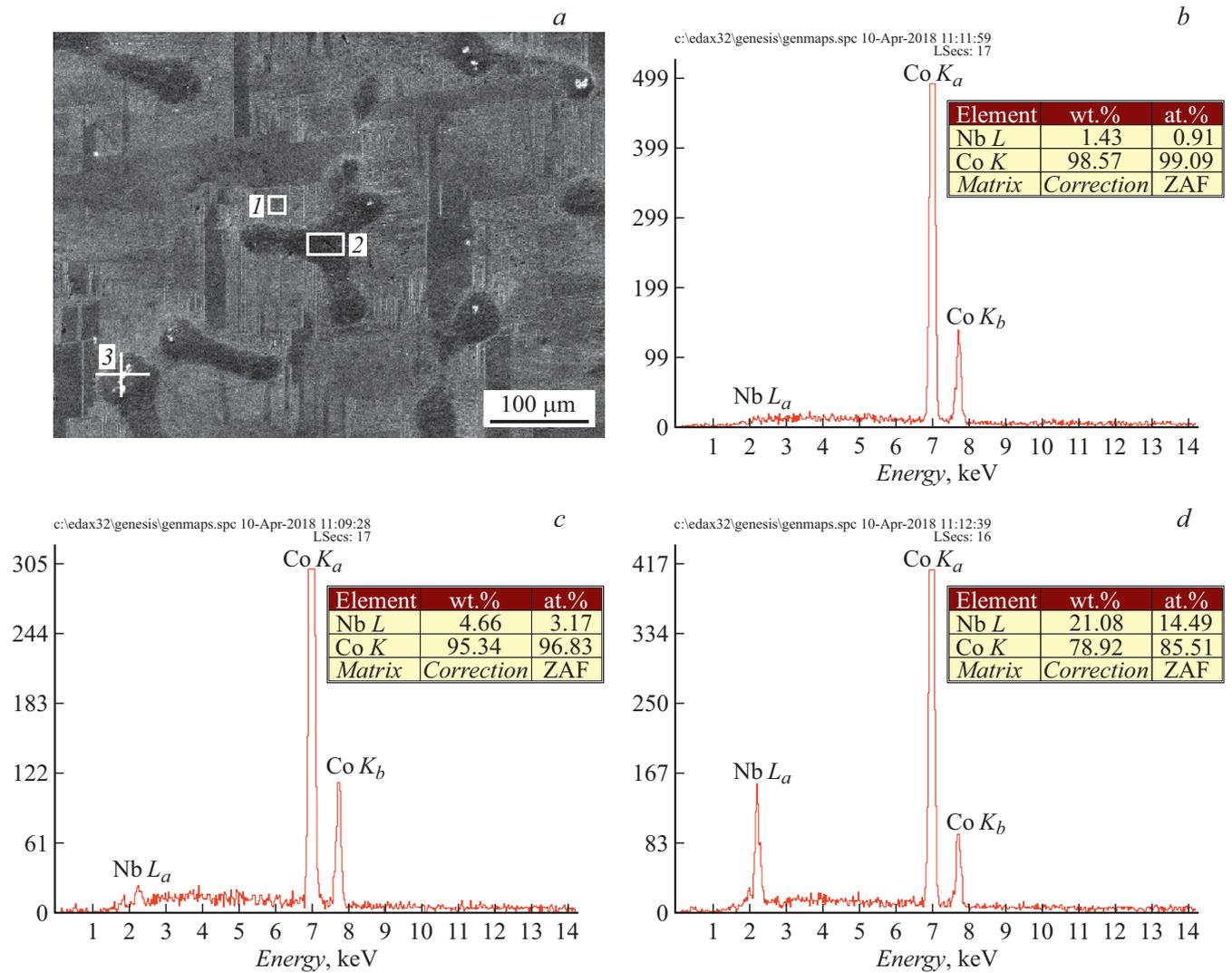
Исследуемые сплавы Co–2 wt.% Nb и Co–3.5 wt.% Nb представляли собой крупнокристаллические поликристаллы со средним размером зерна около 500 μm. Такой крупнозернистый поликристалл является удобным объектом для проведения EBSD-анализа кристаллографических ориентаций мартенсита, так как размер мартенситных кристаллов, образующихся в результате полиморфного  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, коррелирует с размером зерна.

### 3.1. Структура сплава Co–2 wt.% Nb в литом состоянии

Полиморфное  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение реализовалось не во всем объеме сплава. На металлографических шлифах

присутствуют области неправильной формы, в которых не прошло превращение (рис. 1, *a*). В тех участках, где превращение прошло, присутствуют пластины мартенсита нескольких кристаллографических ориентаций (рис. 1, *b*).

Известно, что превращение в бинарных кобальтовых сплавах, как и в чистом кобальте, не проходит полностью, в структуре всегда сохраняется некоторое количество остаточной высокотемпературной  $\beta$ -фазы. По мере увеличения содержания легирующего элемента температура  $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращения в кобальте и бинарных сплавах кобальта понижается вплоть до температуры жидкого азота с одновременным уменьшением количества образующейся  $\alpha$ -фазы [3,13,14]. Микроструктура  $\alpha$ -фазы в бинарных сплавах Co–Nb, как и в чистом кобальте, имеет пластинчатую морфологию, а остаточная  $\beta$ -фаза также имеет форму пластин, чередующихся с пластинами  $\alpha$ -фазы. Разница состоит в том, что пластины  $\alpha$ -фазы



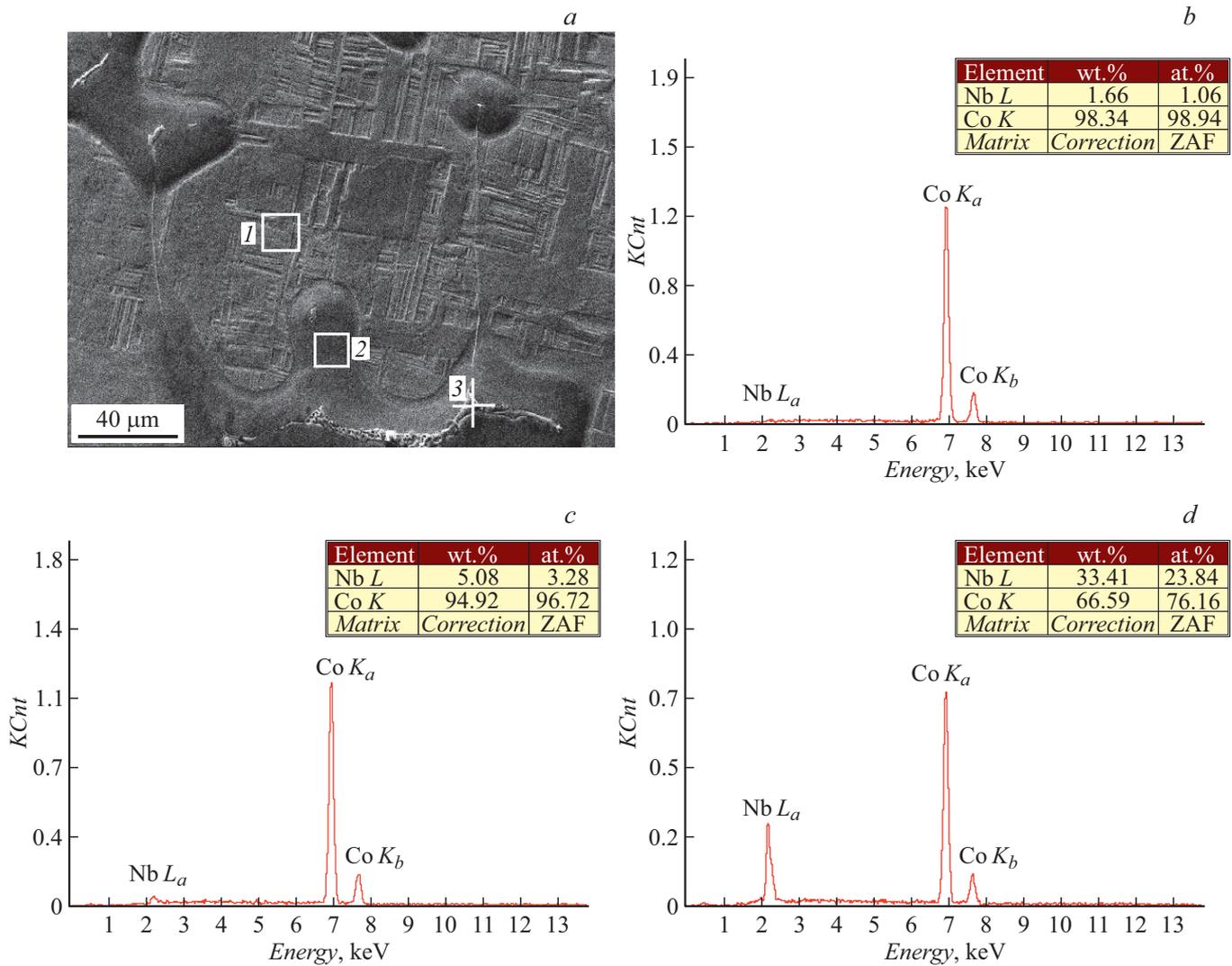
**Рис. 2.** Результаты химического анализа литого сплава Co–2wt.% Nb: *a* — участок структуры с выделенными участками рентгеноспектрального микроанализа; *b* — спектр с участка реализации мартенситного превращения; *c* — спектр с междендритного пространства, где фазовый переход не реализовался; *d* — спектр с частицы интерметаллида.

состоят из набора тонких пластинок, в то время как пластины  $\beta$ -фазы имеют однородное строение [3].

По форме области, где превращение реализовалось, представляют собой сечения осей дендритов под большим углом, а области остаточной  $\beta$ -фазы располагаются в междендритных пространствах. Конечно, остаточная  $\beta$ -фаза в виде тонких прослоек между мартенситными пластинами должна присутствовать и в тех областях, где прошло  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение, но при металлографическом анализе эти тонкие прослойки не удается отличить от мартенсита. Такое распределение структурных составляющих в образце связано с существенной неоднородностью по химическому составу. В процессе кристаллизации оси дендритов содержат заметно меньше ниобия, чем его среднее содержание в сплаве. В свою очередь, междендритные пространства, закристаллизовавшиеся в последнюю очередь, содержат большее ко-

личество ниобия, чем предельно допустимое значение для образования  $\alpha$ -фазы при охлаждении сплава до комнатной температуры. Поэтому на металлографических шлифах присутствуют области непревращенной  $\beta$ -фазы, зачастую образующие конфигурации, окаймляющие тройной стык зерен, хотя границы бывших дендритов не всегда совпадают с границами зерен.

Иногда в непревращенных областях обнаруживаются дисперсные частички неправильной формы (рис. 2). Такие частички располагаются обычно в тройных стыках зерен (рис. 2, *a*). Как показал локальный энергодисперсионный химический анализ, в областях реализации мартенситного превращения содержание ниобия составляет около 1.5 wt. ( $\sim 1$  at.%) (рис. 2, *b*), а в бывших междендритных пространствах — чуть более 4.5 wt. ( $\sim 3$  at.%) (рис. 2, *c*). Частицы содержат около 15 at.% ниобия и 85 at.% кобальта, т.е. состав выделившихся ча-



**Рис. 3.** Результаты химического анализа литого сплава Co–3.5 wt.% Nb: *a* — участок структуры с выделенными участками рентгеноспектрального микроанализа; *b* — спектр с участка реализации мартенситного превращения; *c* — спектр с междендритных пространств, где фазовый переход не реализовался; *d* — спектр с частицы интерметаллида.

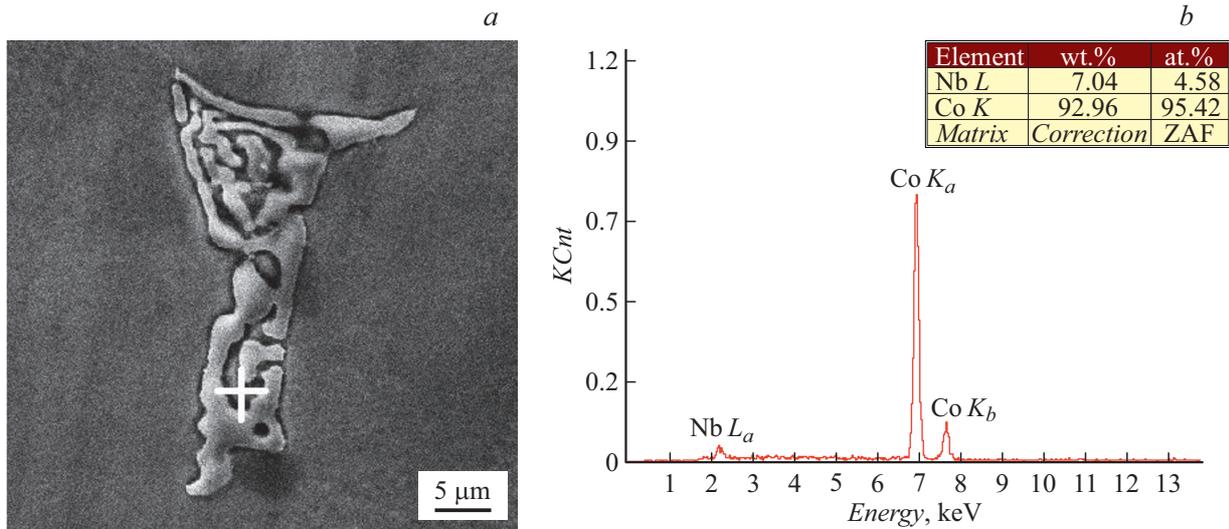
стиц близок к составу интерметаллидной фазы  $\text{Co}_7\text{Nb}_2$ . Учитывая попадание некоторого количества матричной фазы в выбираемый участок при съемке элементного спектра с частицы, значение второй фазы несколько ниже соответствующего стехиометрическому составу (рис. 2, *d*). Это первый со стороны кобальта интерметаллид ( $\chi$ -фаза) с наименьшим содержанием ниобия в ряду интерметаллидных фаз, образующихся в системе Co–Nb [8].

### 3.2. Структура сплава Co–3.5 wt.% Nb в литом состоянии

Качественной разницы в структуре сплавов с 2 и 3.5 wt.% Nb при металлографическом анализе не выявлено. Однако заметно, что с увеличением содержания ниобия в сплаве увеличивается доля площади, не занятая превращением, а также, что количество

интерметаллидных частиц в непревращенных областях значительно больше, к тому же они крупнее (рис. 1, *c*). Количественные различия в фазовом составе сплавов закономерны, поскольку в сплаве с меньшим содержанием ниобия расслоение по химическому составу выражено в меньшей степени, чем в сплаве с 3.5% ниобия. Мартенсит имеет такую же пластинчатую морфологию и несколько кристаллографических ориентаций (рис. 1, *d*).

Результаты химического анализа различных участков структуры литого сплава Co–3.5 wt.% Nb представлен на рис. 3. Частицы в этом сплаве в основном образуют скопления, вытянутые вдоль границ зерен (рис. 3, *a*). В спектре с участка реализации мартенситного превращения регистрируется, как и в первом сплаве, около 1.5 wt. ( $\sim 1$  at.%) ниобия (рис. 3, *b*), в то время как в междендритных пространствах, где фазовый переход не реализовался, содержание ниобия составляет более 5 wt.



**Рис. 4.** Результаты химического анализа интерметаллидного конгломерата в литом сплаве Co–3.5 wt.% Nb: *a* — микроструктура; *b* — спектр с островка непревращенной  $\beta$ -фазы между интерметаллидными частицами.

(более 3 at.%) (рис. 3, *c*). Энергодисперсионный химический анализ выявил существенную разницу в составе интерметаллидных частиц — около 24 at.% ниобия и 76 at.% кобальта, т.е. состав выделившихся частиц с незначительными отклонениями соответствует составу другой интерметаллидной фазы  $\text{Co}_3\text{Nb}$  (рис. 3, *d*). Этот интерметаллид в соответствии с фазовой диаграммой Co–Nb стоит вторым со стороны кобальта ( $\lambda_3$ -фаза) в ряду известных интерметаллидных фаз [2,7]. Однако согласно равновесной диаграмме состояния, эта фаза существует только в ограниченном температурном интервале от  $\sim 1000$  до  $1240^\circ\text{C}$ , а при охлаждении до более низких температур происходит реакция  $\text{Co}_3\text{Nb} \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{Nb} + \text{Co}_7\text{Nb}_2$ . Следовательно, при комнатной температуре в структуре должны присутствовать два разных по составу интерметаллида:  $\text{Co}_2\text{Nb}$  и  $\text{Co}_7\text{Nb}_2$ . При более детальном рассмотрении выделившихся в бывших междендритных пространствах литого сплава Co–3.5 wt.% Nb интерметаллидных частиц выяснилось, что они заметно различаются по морфологии и размеру. Более мелкие частицы имеют либо форму, близкую к сферической, либо достаточно четкую кристаллографическую огранку. Более крупные выделения представляют собой не отдельные частицы, а конгломерат частиц сложной формы, разделенных островками непревращенной  $\beta$ -фазы (рис. 4, *a*). В пределах конгломерата  $\beta$ -фаза содержит заметно большее количество ниобия (около 7 wt. или 4.5 at.%), чем  $\beta$ -фаза, окружающая этот конгломерат (рис. 4, *b*). При этом сами частицы содержат около 33 at.% ниобия и 67 at.% кобальта, что соответствует составу интерметаллида  $\text{Co}_2\text{Nb}$ . При съемке рентгеновских спектров с мелких частиц оказалось, что их химический состав отвечает составу интерметаллида  $\text{Co}_7\text{Nb}_2$ , как и в сплаве Co–2 wt.% Nb. Следовательно, в структуре литого сплава Co–3.5 wt.% Nb присутствуют

два типа интерметаллидных частиц разного состава и морфологии.

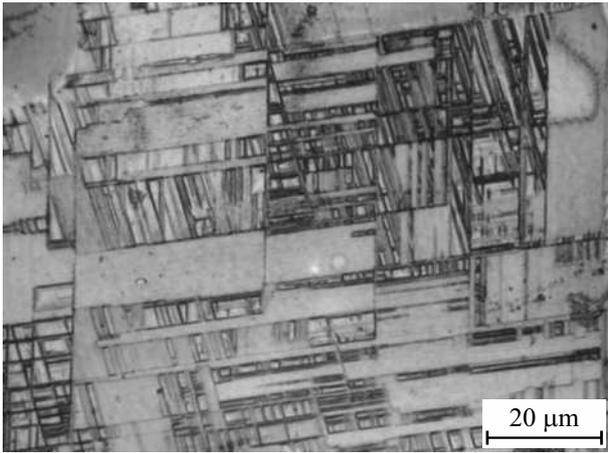
### 3.3. Структура сплавов Co–Nb после гомогенизации

После проведения гомогенизирующего отжига, принятого с целью устранения расслоения по химическому составу, анализировали возможное изменение морфологии и структуры мартенсита, а также изменения количества и химического состава интерметаллидных включений. В сплаве, содержащем 2 wt.% Nb, отжиг привел к выравниванию химического состава, в результате чего мартенситное превращение реализовалась во всем объеме. При этом морфология мартенсита не изменилась, а также не произошло выделения интерметаллидов, по крайней мере таких, которые можно было бы наблюдать при металлографическом анализе.

В сплаве с большим содержанием ниобия гомогенизирующий отжиг не привел к полному выравниванию химического состава, однако доля участков, в которых мартенситное превращение не реализовалось, значительно уменьшилась. При этом также уменьшилось количество выделившихся интерметаллидов и их размер, а участков, содержащих конгломераты частиц неправильной формы, обнаружено не было. Следует отметить, что все проанализированные частицы в гомогенизированном сплаве Co–3.5 wt.% Nb имели состав  $\text{Co}_7\text{Nb}_2$ . Частиц, соответствующих составу интерметаллида  $\text{Co}_2\text{Nb}$ , не выявлено. Морфология мартенсита, как и в первом сплаве, не изменилась.

### 3.4. Структура сплавов Co–Nb после закалки

Морфологически структура сплавов после закалки не претерпела заметных изменений, по крайней мере,



**Рис. 5.** Микроструктура гомогенизированного и закаленного сплава Co–2 wt.% Nb.

металлографически (рис. 5). Можно отметить заметное измельчение пластин мартенсита — уменьшение как их протяженности, так и ширины. Аналогичное измельчение кристаллов мартенсита ранее наблюдали в чистом кобальте при исследовании закономерностей  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения при увеличении скорости охлаждения [15]. Протяженность пластин по металлографической оценке уменьшается в 2–3 раза. Говорить об изменении толщины пластин сложно, учитывая, что визуально наблюдаемая пластина представляет собой не монолит, а набор параллельных пластинок одной ориентации.

### 3.5. EBSD-анализ литых сплавов Co–Nb

Для проведения EBSD-анализа выбирали такие участки образца, где реализовалось  $\beta \rightarrow \alpha$ -полиморфное превращение. Желательно также, чтобы выбранная область не содержала границ зерен. Исходя из реализации ориентационных соотношений, при  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении в сплавах Co–Nb, в том случае, когда в результате превращения образуется ГПУ-мартенсит, возможно образование четырех вариантов кристаллов  $\alpha$ -фазы по числу плоскостей типа  $\{111\}$  в ГЦК-решетке исходной  $\beta$ -фазы.

В бинарных сплавах кобальта, как и в чистом кобальте, при комнатной температуре сохраняется некоторое количество остаточной  $\beta$ -фазы между пластинами гексагонального мартенсита. Поэтому сначала осуществляли фазовый анализ структуры сплавов и при съемке ориентационных EBSD-микрокарт задавали параметры решетки ГПУ-мартенсита и  $\beta$ -фазы. При фазовом EBSD-анализе, результаты которого представлены на рис. 6, выявлено, что прослойки  $\beta$ -фазы в структуре литого сплава Co–3.5 wt.% Nb присутствуют в достаточно большом количестве (соотношение фаз примерно равное). Однако можно провести только качественную оценку фазового состава, поскольку большую роль играет угол

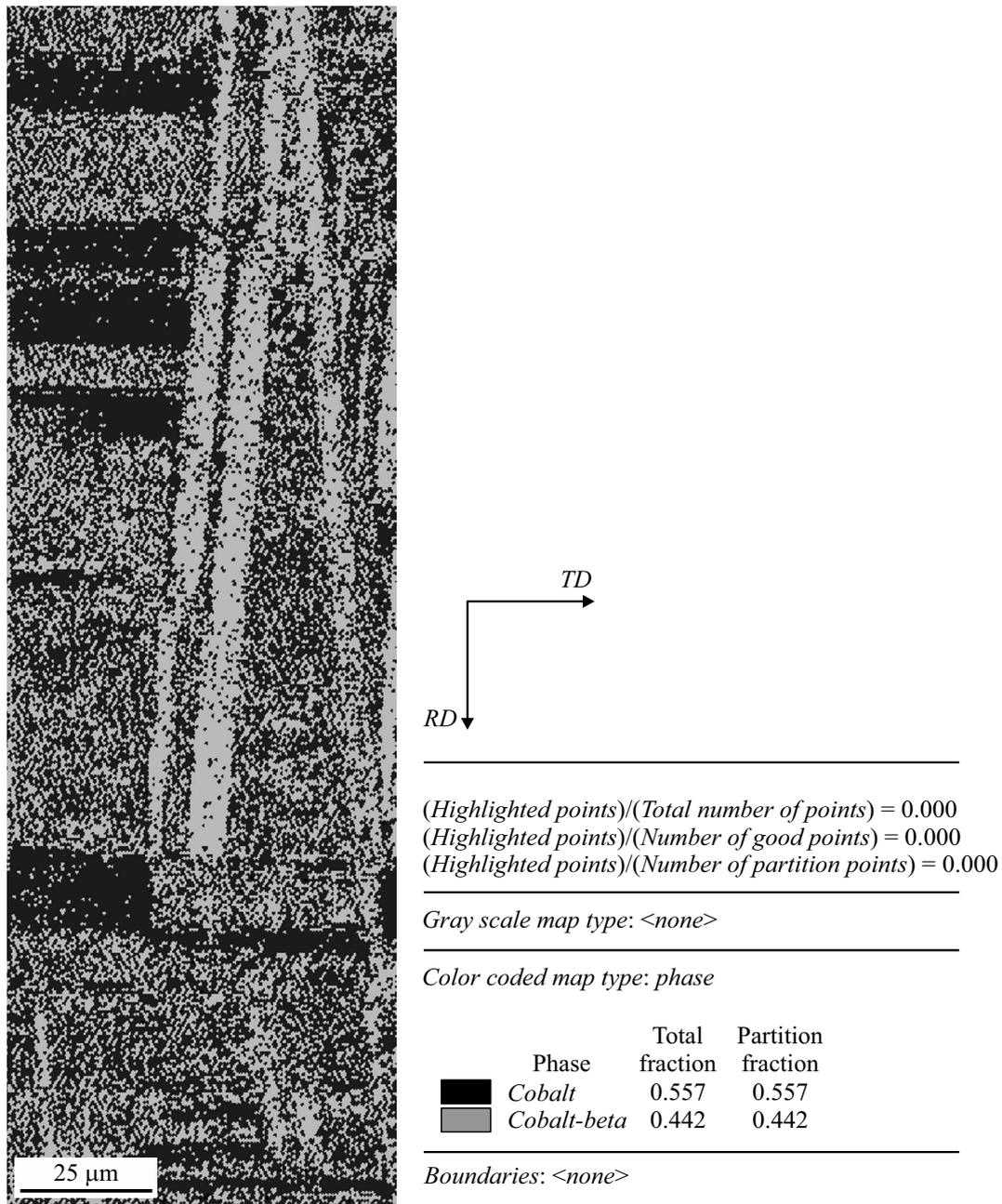
наклона мартенситных пластин к плоскости, с которой производится съемка микрокарт, а также крайне малая толщина пластин мартенсита и остаточной  $\beta$ -фазы, затрудняющие проведение корректной оценки количества фаз при относительно небольших увеличениях микроскопа, используемых при EBSD-анализе.

В случае присутствия в структуре кроме ГПУ-мартенсита каких-либо многослойных мартенситных фаз с другими параметрами кристаллической решетки, на ориентационной микрокарте должны быть „непрочитанные“ области, т. е. участки, в которых не удалось определить ориентацию, исходя из параметров решетки  $\alpha$ -мартенсита. Из общего числа проанализированных точек на ориентационной микрокарте (рис. 6, число точек, в которых не удалось определить ориентацию составляет около 0.1% (Number of points — 58674; Number of good points — 58609), следовательно, каких-либо фаз, кроме  $\alpha$ - и  $\beta$ , в сплаве не образовалось. Более детально распределение остаточной  $\beta$ -фазы между пластинами мартенсита анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 7 представлена ориентационная микрокарта с области реализации мартенситного превращения в сплаве Co–3.5 wt.% Nb, не содержащей границ зерен. Известно, что в ГЦК кристаллической решетке  $\beta$ -фазы угол между плоскостями типа  $\{111\}$ , входящими в ориентационные соотношения Вассермана, составляет 71 deg. Соответственно на полюсной фигуре гексагональной  $\alpha$ -фазы исследуемых сплавов Co–Nb при комнатной температуре между полюсами (0001) должно быть такое же угловое расстояние, при условии, что эти ориентировки реализовались из одного  $\beta$ -зерна.

Положения нормалей от структурных элементов анализируемой области в стандартном стереографическом треугольнике не совпадают для разных ориентаций кристаллов (рис. 7, b). На экспериментальной полюсной фигуре присутствуют текстурные максимумы от четырех различных ориентаций  $\alpha$ -фазы (рис. 7, c). Каждый текстурный максимум на полюсной фигуре был идентифицирован и пронумерован в соответствии с EBSD ориентационной микрокартой на рис. 7, a. Угловые расстояния между различными текстурными максимумами соответствуют  $\sim 71$  deg, т. е. все кристаллы  $\alpha$ -фазы образовались из одного исходного  $\beta$ -зерна. Для более точного определения угловой разориентации кристаллов  $\alpha$ -фазы строили профили разориентации вдоль линий, отмеченных на рис. 7, a.

Разориентировка вдоль линии AB при переходе от кристалла с ориентацией III к кристаллу с ориентацией II составляет около 71 deg (рис. 8, a). При пересечении всех других границ вдоль линии AB ориентация также скачкообразно меняется на 71 deg. Интересная ситуация складывается при анализе изменения ориентации структурных элементов вдоль линии CD (рис. 8, b). На линии имеются три плато, обозначенные как 1, 2 и 3, которые соответствуют разным кристаллам мартенсита, имеющим одинаковую ориентацию III. Видно, что

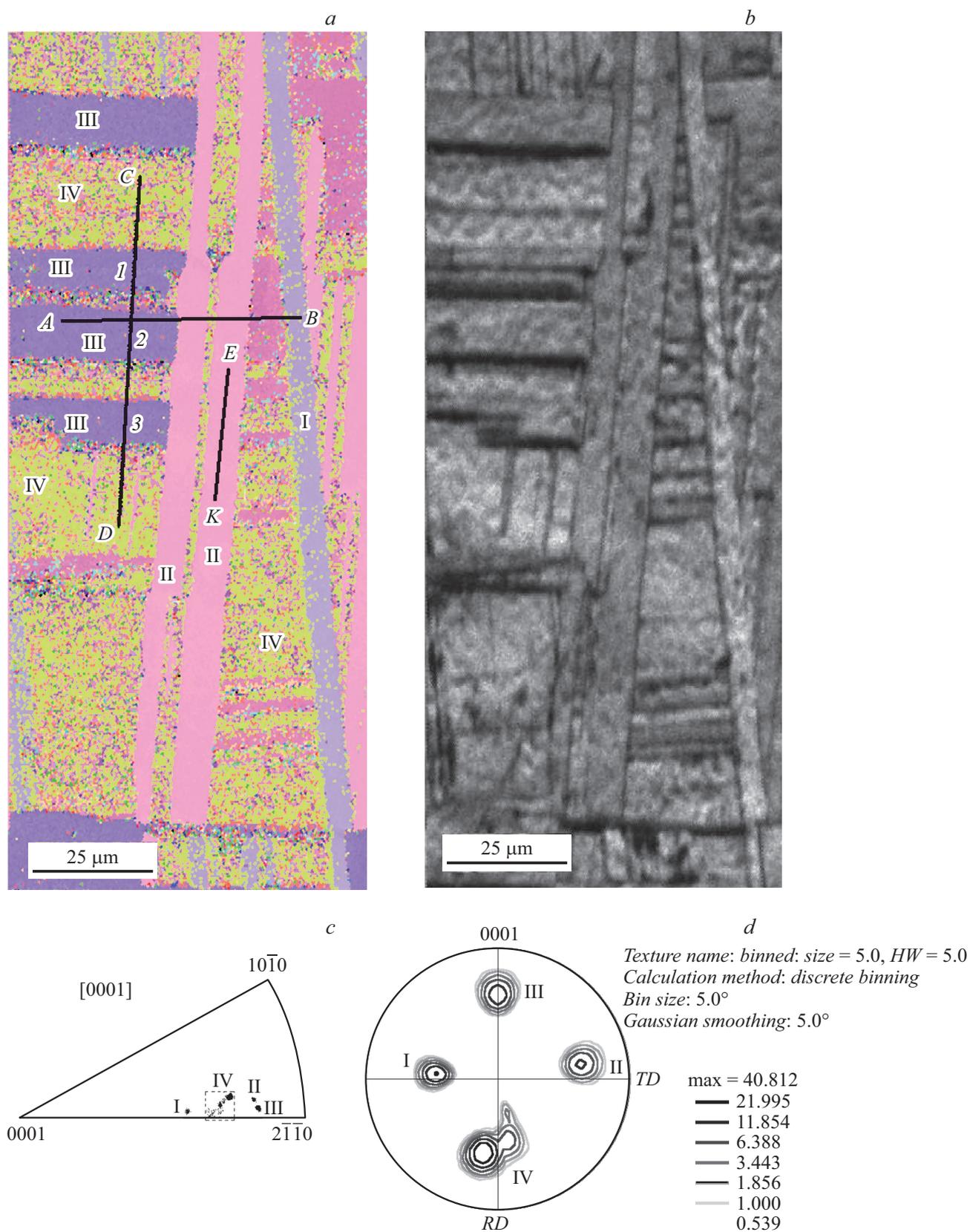


**Рис. 6.** Качественная оценка фазового состава литого сплава Co-3.5 wt.% Nb методом EBSD.

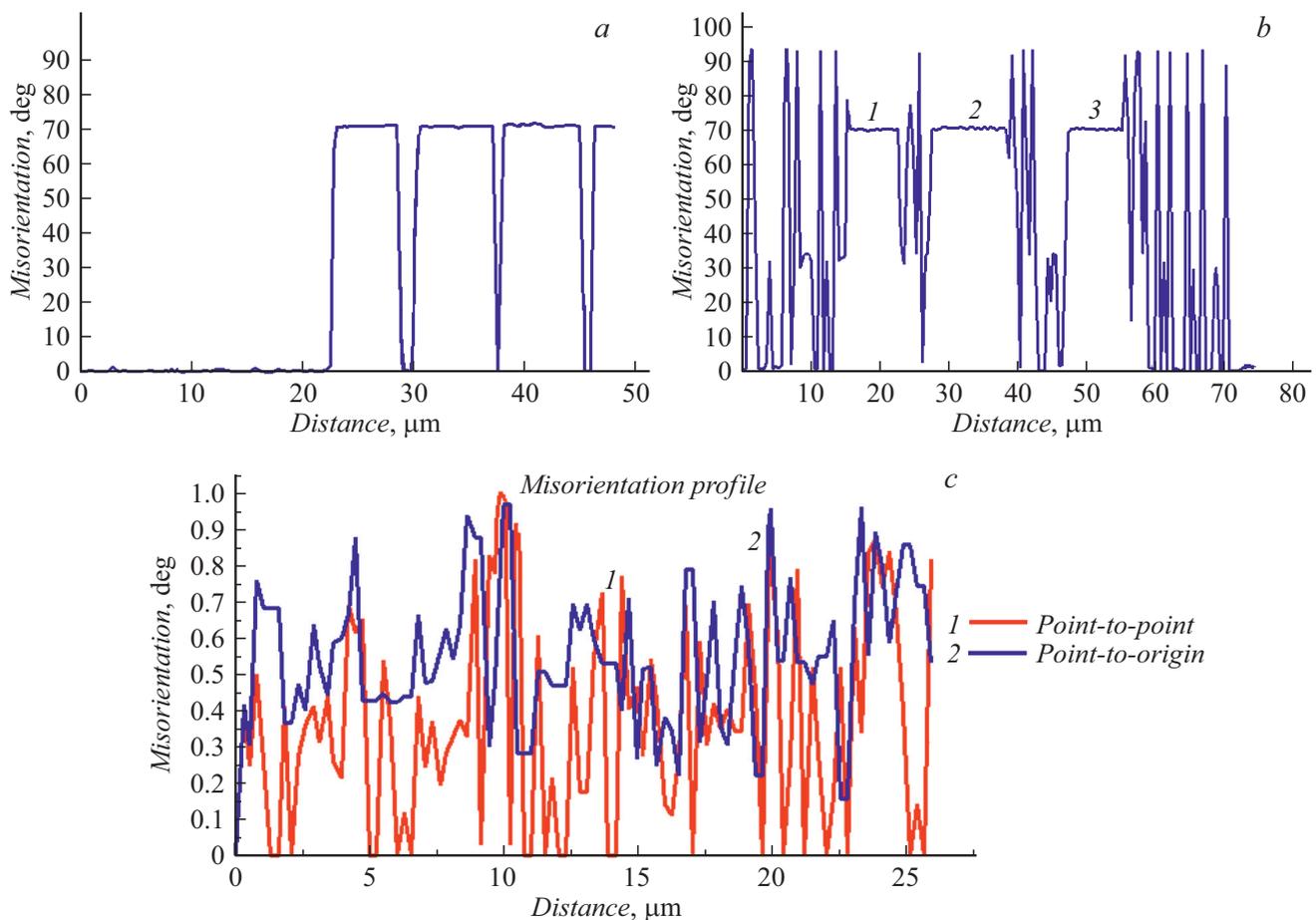
исходная точка сканирования, также как и конечная, разориентированы относительно этих плато на угол  $71^\circ$ . При этом в участках между плато, соответствующих ориентации мартенсита IV, присутствуют периодические скачкообразные изменения ориентации на углы более  $90^\circ$ . По-видимому, это связано с малой толщиной пластинок мартенсита ориентации IV, чередующихся с тонкими пластинками остаточной  $\beta$ -фазы.

Элементы субструктуры в пределах одной ориентировки  $\alpha$ -фазы слабо разориентированы, о чем свидетельствует высокая плотность текстурных максимумов I-III на полюсной фигуре (рис. 7, c). Наименьшую текстурную

плотность демонстрирует максимум, соответствующий ориентации кристаллов IV. По-видимому, петлеобразное размытие именно этого текстурного максимума связано с малой толщиной пластинок мартенсита ориентации IV. Например, профиль разориентации вдоль линии *EK* по длине  $\alpha$ -кристалла ориентировки II демонстрирует разориентировку в пределах  $1 \text{ deg}$  (рис. 8, c). По длине еще нескольких проанализированных кристаллов  $\alpha$ -фазы (например, на участке линии *AB* в кристалле мартенсита ориентации III до скачкообразного изменения ориентировки при пресечении границы) разориентировка также не превышает  $1 \text{ deg}$ .



**Рис. 7.** Результаты EBSD-анализа литого сплава Co–3.5 wt.% Nb: *a* — ориентационная микрокарта; *b* — изображение структуры, восстановленное по линиям Кикучи; *c* — положения нормалей [0001] к базисным плоскостям мартенсита в стандартном стереографическом треугольнике; *d* — полюсная фигура (0001) и уровни плотности текстурных максимумов.



**Рис. 8.** Профили разориентации структурных элементов вдоль выбранных направлений в соответствии с рис. 7, *a* — *AB*, *b* — *CD*, *c* — *EK*.

Все другие проанализированные места содержали либо такой же набор кристаллографических ориентировок  $\alpha$ -фазы, либо 2–3 ориентировки из четырех возможных, исходя из реализации ориентационных соотношений Вассермана.

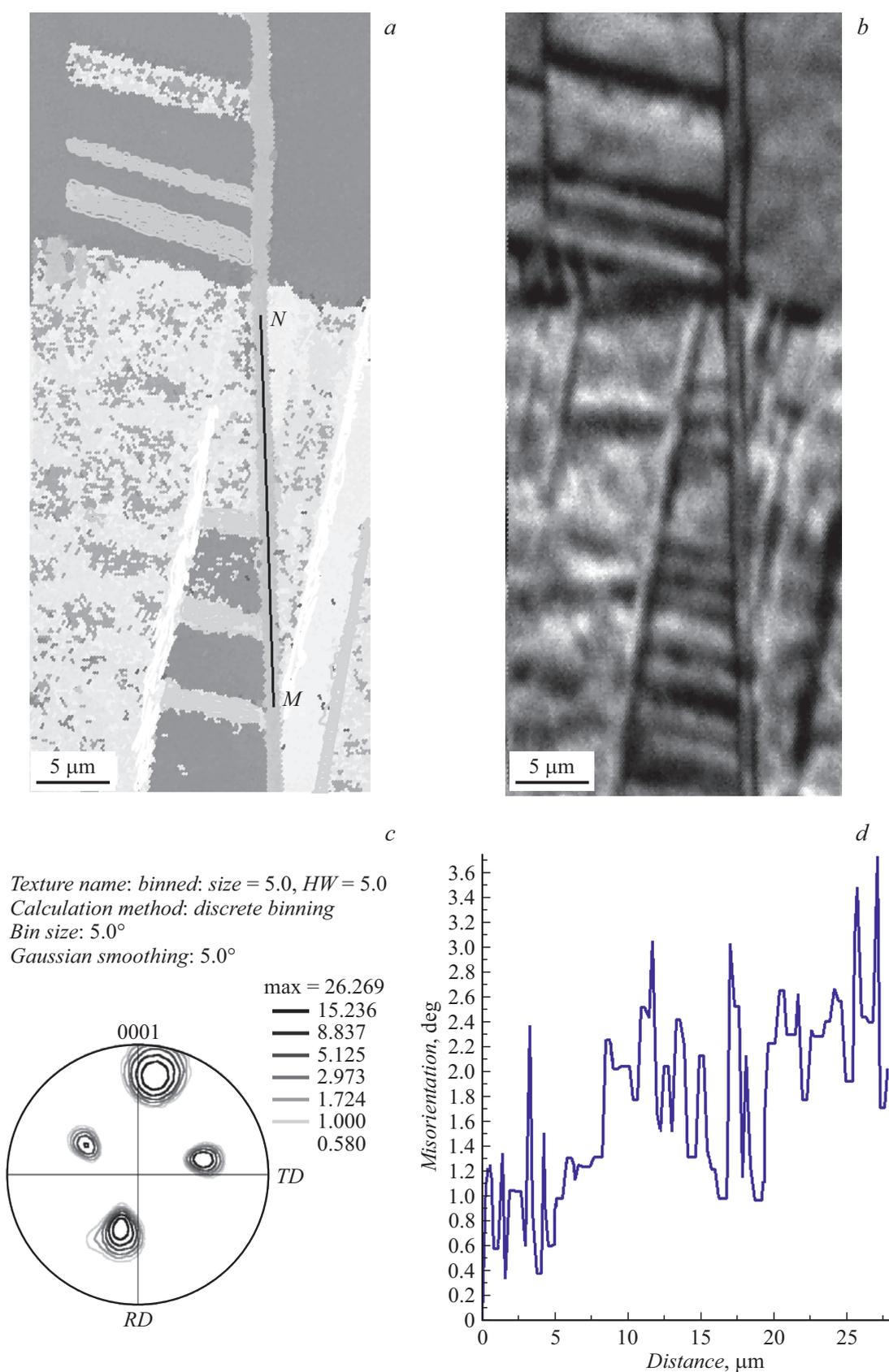
В сплаве  $\text{Co-2 wt.\% Nb}$  наблюдается аналогичная картина с точки зрения количества и характера распределения в объеме зерна различных ориентаций  $\alpha$ -фазы. Однако при проведении фазового анализа было обнаружено, что количество остаточной  $\beta$ -фазы существенно меньше (менее 20%). Такой результат вполне закономерен и согласуется с литературными данными о том, что в бинарных кобальтовых сплавах с ограниченной растворимостью с увеличением содержания легирующего элемента полнота превращения снижается и соответственно доля сохранившейся высокотемпературной фазы в конечной структуре возрастает [3].

### 3.6. EBSD-анализ гомогенизированных и закаленных сплавов $\text{Co-Nb}$

При выборе анализируемого участка старались, так же как и для литых сплавов, избегать границы зерен. Кроме

того, выбирали места, содержащие кристаллы нескольких направлений. В качестве примера на рис. 9 представлены результаты EBSD-анализа закаленного сплава  $\text{Co-3.5 wt.\% Nb}$ . Участок на ориентационной микрокарте рис. 9, *a* морфологически подобен участку структуры литого сплава на рис. 7, *a*, но степень дисперсности структуры выше в несколько раз.

На полюсных фигурах угловые расстояния между полюсами (0001) не изменились, но уровень текстурной плотности снизился для обоих сплавов по сравнению с литым состоянием (рис. 9, *b*). Снижение уровня текстурной плотности может свидетельствовать об увеличении разориентации элементов субструктуры по длине кристаллов мартенсита. Действительно, профиль линии *MN* при сканировании в режиме „point-to-origin“ демонстрирует постепенное нарастание разориентации, и на расстоянии  $25 \mu\text{m}$  от начальной точки сканирования разориентировка составляет уже более  $3 \text{ deg}$  (рис. 9, *c*). Этот факт можно объяснить более высоким уровнем остаточных микронапряжений в закаленной структуре, вызывающих искривление кристаллов мартенсита.



**Рис. 9.** Результаты EBSD-анализа сплава Co–3.5 wt.% Nb после гомогенизации и закалки: *a* — ориентационная микрокарта; *b* — изображение структуры, восстановленное по линиям Кикучи; *c* — полюсная фигура (0001) и уровни плотности текстурных максимумов; *d* — профиль разориентации вдоль линии MN.



крупнозернистые поликристаллы. При полиморфном превращении, происходящем при постепенном охлаждении закристаллизовавшегося слитка, в каждом  $\beta$ -зерне сплава происходит зарождение кристаллов  $\alpha$ -фазы нескольких ориентаций из 4 возможных в соответствии с ориентационными соотношениями Вассермана. В произвольное сечение слитка сплава могут попадать не все реализовавшиеся ориентации мартенсита. При комнатной температуре в структуре исследованных сплавов обнаружен только  $\alpha$ (ГПУ)-мартенсит. Каких-либо фаз с многослойными решетками типа  $NR$ -мартенсита не выявлено.

2. В структуре обоих сплавов при комнатной температуре сохраняется некоторое количество непревращенной  $\beta$ -фазы, растущее с увеличением содержания легирующего элемента. По данным электронно-микроскопического исследования, в структуре литых сплавов присутствуют как массивные участки непревращенной  $\beta$ -фазы, так и тонкие ее прослойки между пластинами мартенсита.

3. С использованием метода EBSD-анализа показано, что разориентация субструктуры по длине мартенситных кристаллов в литых сплавах не превышает 1 deg.

4. После гомогенизации и последующей закалки в соленой воде структура сплавов Co–Nb не претерпевает морфологических и кристаллографических изменений, но заметно измельчается. При этом в несколько раз возрастает разориентация элементов субструктуры по длине мартенситных кристаллов, что является следствием высокого уровня закалочных микронапряжений в мартенсите.

## Благодарности

Структурные исследования на микроскопах FEI „Quanta-200“ и JEM-200CX выполнены в отделе электронной микроскопии ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ Института физики металлов УрО РАН.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Структура“ (№ г.р. АААА-А18-118020190116-б) при частичной финансовой поддержке Комплексной программы УрО РАН № 18-10-2-39.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Cardellina F., Mazzone G. // *Phil. Mag. A*. 1993. Vol. 67. N 6. P. 1289–1300.
- [2] Okamoto H. // *J. Phase Equilibria*. 2000. Vol. 21. N 5. P. 495–496.

- [3] Николин Б.И. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах. Киев: Наукова думка, 1984. 240 с.
- [4] Liu Y., Tan G., Miyazaki S., et al. // *J. Phys. IV France*. 2003. Vol. 112. P. 1025–1028.
- [5] Bray D.W., Howe J.M. // *Metal. Mater. Trans. A*. 1996. Vol. 27A. N 11. P. 3362–3370.
- [6] Wassermann G. // *Metallwirtschaft*. 1932. Vol. 11. N 2. S. 61–69.
- [7] Okamoto H. // *J. Phase Equilibria*. 2010. Vol. 31. N 1. P. 94–95.
- [8] Stein F., Jiang D., Palm M., Sauthoff G., Grüner D., Kreiner G. // *Intermetallics*. 2008. Vol. 16. P. 785.
- [9] Кокорин В.В., Ткаченко О.В., Чуистов К.В. // *ФММ*. 1970. Т. 30. Вып. 1. С. 69–75.
- [10] Николин Б.И., Шевченко Н.Н., Добровольская Т.Л. // *ДАН СССР*. 1981. Т. 267. № 6. С. 1354–1357.
- [11] Николин Б.И., Шевченко Н.Н., Добровольская Т.Л. // *Металлофизика*. 1983. Т. 5. № 5. С. 35–43.
- [12] Николин Б.И., Шевченко Н.Н. // *ФММ*. 1981. Т. 51. Вып. 2. С. 316–325.
- [13] Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Сазонова В.А., Табатчикова Т.И., Антонова О.В., Турхан Ю.Э., Казанцев В.А. // *ФММ*. 2007. Т. 103. № 6. С. 642–651.
- [14] Хлебникова Ю.В., Табатчикова Т.И., Родионов Д.П., Сазонова В.А., Казанцев В.А. // *ФММ*. 2009. Т. 108. № 3. С. 293–305.
- [15] Мирзаев Д.А., Счастливец В.М., Ульянов В.Г., Карзунов С.Е., Яковлева И.Л., Хлебникова Ю.В., Окшешев К.Ю. // *ФММ*. 2002. Т. 93. № 6. С. 58–64.