СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15'24-194:539.25

КОМПОЗИТНАЯ СТРУКТУРА КАК УПРОЧНЯЮЩИЙ ФАКТОР НЕРЖАВЕЮЩЕЙ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ АДДИТИВНОЙ СТАЛИ

© 2020 г. М. В. Старицын^{а, *}, П. А. Кузнецов^а, С. Н. Петров^а, М. С. Михайлов^а

^аНИЦ "Курчатовский институт" — ЦНИИ КМ "Прометей", Шпалерная ул., 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

**e-mail: npk3@crism.ru* Поступила в редакцию 30.07.2019 г. После доработки 22.10.2019 г. Принята к публикации 06.11.2019 г.

Представлены результаты исследования структуры образцов, изготовленных селективным лазерным сплавлением (СЛС) порошка нержавеющей аустенитной хромоникелевой стали (Mn 1.3%; Si 0.7%; Cr 16.6%; Ni 10.6%; Mo 2.4%; Fe-остальное). Показано, что в стали присутствуют равномерно распределенные сферические частицы средним размером 70 нм, а также крупные включения размером 10–50 мкм. Выявленные особенности структуры нержавеющей аустенитной стали, полученной с использованием технологии СЛС, предположительно, являются факторами повышения прочности, а также снижения пластичности и ударной вязкости соответственно.

Ключевые слова: аддитивные технологии, селективное лазерное сплавление, аустенитная сталь, структура

DOI: 10.31857/S0015323020040142

введение

Аддитивные технологии, как комплекс методов послойного формирования объемных физических объектов, уже успели зарекомендовать себя при производстве уникальных изделий сложной формы.

Как показано в работах [1-6], изделия, изготовленные с применением метода селективного лазерного сплавления (СЛС), имеют более высокую прочность при растяжении или сжатии и твердость в сравнении с аналогичными изделиями, изготовленными по традиционным технологиям (т.е. выплавкой с последующей механической обработкой). Кроме этого, сопротивление развитию трещины при ударном нагружении в СЛС-материалах существенно ниже. В качестве объяснения причин возникновения названных различий в [7-10] упоминается присущая СЛСизделиям мелкозернистая столбчатая структура и вытекающий из этого зернограничный фактор упрочнения. В работах [9, 10] отмечается, что в объеме нержавеющей аустенитной СЛС-стали 316L присутствуют аморфные наночастицы оксида кремния, которые могут приводить к ее упрочнению (своего рода дисперсно-упрочненная оксидами сталь). Дополнительно к этому в СЛСстали 316L обнаружена ликвация молибдена [9]. Однако почти двукратное уменьшение ударной вязкости [11] не может быть объяснено этими двумя факторами. Также вызывает сомнение статистическая значимость результата химического анализа междендритной границы, на основании которого авторы [9] делают вывод о ликвации молибдена.

Разница механических свойств между СЛС сталями и сталями, приготовленными по традиционной технологии [1–13], побуждает к поиску причин в различии их структур. Необходимо найти и описать структурные факторы, задающие отличия механических свойств СЛС-сталей и соответствующих сталей, приготовленных по традиционной технологии.

В связи с этим цель настоящей работы заключается в более детальном исследовании образцов нержавеющей аустенитной СЛС-стали 316L для выявления структурных особенностей, приводящих к повышению прочности и снижению ударной вязкости.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исследуемого материала использовали образец СЛС-стали 316L (измеренный состав: Mn 1.3%; Si 0.7%; Cr 16.6%; Ni 10.6%; Mo 2.4%; остальное – Fe), изготовленный из порошка компании Höganäs JSC на установке СЛС EOSint M270 в среде азота при скорости движения лазер-



Рис. 1. РЭМ-изображения структуры стали 316L, полученной в установке СЛС (а). Стрелкой на изображении отмечено направление, в котором осуществляется послойное наплавление образца. При большем увеличении (б) заметна сложная субзеренная микроструктура. Для примера приведено изображение структуры стали, изготовленной по традиционной технологии (в).

ного пятна 650 мм/с и мощности 195 Вт. Гранулометрический состав порошка представлен частицами сферообразной формы с диаметрами от 20 до 100 мкм. Положение максимума распределения порошка по размерам частиц близко к 50 мкм. Плотность образца составляла 7.85 г/см³, что соответствует пористости 2.2%. Более детальное описание процедуры изготовления образца и его механические свойства приведены в работе [14].

Для сравнения структуры использовался образец из стали 316L, полученной по традиционной технологии, на котором было выполнено сканирование поверхности лазерным лучом в тех же условиях и при тех же режимах, что при выращивании образца из порошка.

исследование Летальное микроструктуры средствами растровой электронной микроскопии (РЭМ) производилось на шлифованных образцах, которые затем подвергались электролитическому травлению в 10%-ном водном растворе щавелевой кислоты. Для исследования тонкой структуры средствами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изготавливали фольги, которые утоняли путем электролитического травления на установке Struers Tenupol-5 в хлорно-спиртовом электролите до появления сквозного отверстия. С целью удаления продуктов травления с поверхности фольги применяли очистку в установке ионного травления Fischione 1010 Ion Mill.

Изображения микроструктур получены на РЭМ Теscan Vega 3. Анализ распределения химических элементов по площади шлифа осуществлен с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра (EDS) Oxford Instruments X-Max 50 mm².

Исследование тонкой структуры фольг осуществлено на ПЭМ Теспаі G^2 30 S-TWIN при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Рентгеноструктурные исследования проводили на многофункциональном дифрактометре ULTIMA IV, Rigaku в Cu K_{α} -излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выявляемая при травлении полированной поверхности микроструктура аустенитной стали, полученной методом СЛС, представлена на рис. 1а и 16. Для сравнения на рис. 1 в показана структура аустенитной стали, изготовленной традиционной технологией.

Видны существенные отличия. В частности, на мезоуровне основными структурными составляющими СЛС-стали, являются частично перекрывающиеся капли – полусферы, образованные послойным проплавлением частиц порошка, наносимого на выращиваемую поверхность, и последующей кристаллизацией расплава. Кроме этого, наблюдаются вытянутые в направлении



Рис. 2. РЭМ-изображение нетравленого шлифа СЛС-стали (а) и EDS-карты распределения химических элементов (б). Отчетливо видны включения как вытянутой, так и глобулярной морфологии.

построения образца кристаллиты, проходящие через несколько структурных элементов. Такая морфология является следствием их эпитаксиального роста из расплава и наследования ориентировок при последовательном наплавлении новых слоев [12].

На протравленных шлифах СЛС-сталей, в пределах границ вытянутых зерен также видна выраженная сетчато-столбчатая субзеренная микроструктура в виде параллельно уложенных дендритных осей первого порядка (рис. 16).

Также наблюдаются поры и включения размером 10—50 мкм, сосредоточенные преимущественно в местах пересечения границ каплевидной формы (рис. 1а).

Вид полированной поверхности шлифа, приготовленного на образце СЛС-стали, представлен на рис. 2а, из которого видно, что в образце присутствуют поры и включения, их доля составляет приблизительно 2%, что соответствует данным по определению плотности образца. Данные EDSанализа показывают, что в составе включений присутствуют хром, марганец, кремний, а также кислород (рис. 2б). Это позволяет утверждать, что наблюдаемые включения представляют собой сложные оксиды. Такой вывод подтверждается и исследованиями тонкой фольги, приготовленной для ПЭМ (рис. 3). На РЭМ-изображениях видно, что на поверхности присутствуют включения как вытянутой формы, так и сферические (рис. 3а), элементный состав которых (рис. 3б) полностью соответствует составу, представленному на рис. 26. Таким образом, можно заключить, что данные включения являются частью СЛС-стали и представляют собой сложные оксиды хрома, марганца и кремния.

С целью уточнения природы возникновения найденных включений, был проведен экспери-

мент по сканированию лазерным излучением чистой поверхности образца стали 316L, приготовленной по традиционной технологии. В данном случае поверхность представлена рядами валиков переплавленного металла, сформированных движением лазерного луча (рис. 4а). На периферийных участках обнаружены слои оксидов, разделяющие поверхности соседних валиков. Вытеснение оксидов на края ванны расплава происходит при движении фронта кристаллизации. Результаты картирования поверхности стали после сканирования лазером, представленные на рис. 46, свидетельствуют о подобии состава оксидов на поверхности переплавленной стали и на шлифе СЛС-стали. По-видимому, слои оксидов на поверхности переплавленной стали и оксидные включения в СЛС-стали образовались в результате взаимодействия расплава с остаточным кислородом в защитной атмосфере камеры установки СЛС или с кислородом, адсорбированным порошком. Можно также предположить, что если оксидные включения уже были в порошке, то при СЛС процессе происходит их преимущественный перенос на границу валика.

Результаты рентгеноструктурного анализа поверхности "традиционной" стали после сканирования лазером позволяют классифицировать включения как оксиды шпинельного типа $MnCr_2O_4$. Фрагмент дифрактограммы представлен на рис. 5. Однако анализ карт распределения элементов, представленных на рис. 2—4, свидетельствует о наличии еще одного оксидного соединения, не разрешаемого рентгеноструктурным анализом. Так, на поверхности валиков наблюдаются оксиды на основе кремния и марганца, в которых отсутствует хром (рис. 46). Вероятно, силикат марганца, будучи легкоплавким соединением, сохранил текучесть



Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности фольги, полученной методом электрохимического утонения (а), и EDS-карты распределения химических элементов (б). Видны вытянутые и сферические включения, которые являются частью самой стали и выстраиваются в линии, расстояние между которыми составляет 100 мкм.



Рис. 4. РЭМ-изображение (а) поверхности образца "традиционной" стали 316L после сканирования лазерным лучом и EDS-карты распределения химических элементов (б).

после кристаллизации металла (рис. 4б). Анализ взаимного распределения элементов на картах, полученных на шлифе СЛС-стали, также указывает на наличие двух типов соединений — хроммарганцевую шпинель и силикат марганца (рис. 26, 36). Преимущественная локализация включений шпинели вдоль формирующихся на поверхности валиков (рис. 4) позволяет полагать, что в объемном СЛСметалле они также располагаются преимущественно вдоль направления сканирования лазера, оконтуривая ванну расплава и образуя строчки включений в направлении, перпендикулярном направлению построения.

Таким образом, кремний, хром и марганец вследствие высокого сродства к кислороду окисляются на поверхности ванны расплава, взаимодействуя с остаточным кислородом в камере построения, либо с кислородом, сорбированным поверхностью порошка. Подобный механизм образования включений приводится в работе по моделированию процесса плавления порошка, при котором жидкий металл практически полностью выдавливается из ванны расплава за счет давления паров и эффекта Марангони [12]. Следует отметить, что если в порошке уже присутствовали оксидные частицы из-за его многократного использования в процессах СЛС или исходное качество порошка было неудовлетворительным, то при его сплавлении присутствующие в нем оксиды должны выстраиваться в ориентированные строчки.

Наблюдаемые включения способствуют снижению сопротивления разрушению при ударном нагружении. Именно вытянутая форма оксидных включений и их горизонтальная выкладка (строчки, ориентированные перпендикулярно направлению построения), может обуславливать анизотропию механических свойств СЛС-сталей. При ударном нагружении по границам металл-включения образуются протяженные поверхности отрыва. Преимущественная ориентация поверхностей отрыва в плоскости, перпендикулярной направлению построения, приводит к значительному снижению ударной вязкости в случае испытаний с надрезом, располагающимся в этой же плоскости. В случае ориентации надреза вдоль направления построения ударная вязкость существенно выше, так как поверхности отрыва преимущественно формируются в плоскости, перпендикулярной плоскости распространения трещины. Аналогичный эффект анизотропии свойств описан в работах [15, 16].

На основании найденной закономерности может быть реализовано управление структурой, а, следовательно, производство материалов с управляемой анизотропией свойств. Такое управление возможно осуществить через контроль стратегии сканирования каждого отдельного слоя в процессе выращивания изделия.

Исследование тонкой фольги методами ПЭМ позволило выявить следующие особенности структуры. Во-первых, в результате определения локального состава с помощью EDS-спектрометра, не выявлено значимого изменения состава на границе и в теле дендритов, в том числе по молибдену. В связи с этим статистическая значимость результата, описанного в работах [9, 10], вызывает сомнения. Следовательно, появляющаяся в результате травления сетчато-столбчатая структура связана с каким-то другим фактором. Во-вторых, внутри зерен γ-Fe выявляются регулярные полосы повышенной дислокационной плотности (рис. 6а) шириной 100-200 нм. Расстояние между полосами около 0.3 мкм, что совпадает с характерной толщиной столбчатых дендритов (рис. 1в). На основе данных наблюдений, таким образом, можно сделать вывод о дислокационной природе, проявляемой при травлении СЛС-стали сетчато-столбчатой структуры.



Рис. 5. Участок дифрактограммы, полученной с поверхности стали 316L в плоскости сканирования. На нижних двух шкалах отмечены места пиков, соответствующих аустениту и оксиду шпинельного типа MnCr₂O₄.

Измеренные разориентировки между соседними дендритами малы и не превышают 0.5° . Внутри дендритных осей плотность дислокаций распределена неравномерно и достигает $1.1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. По границам дендритов плотность дислокаций составляет $2.8 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Оценка проводилась по методу секущих [17].

При исследовании тонких фольг СЛС-стали методами ПЭМ в ее структуре были обнаружены мелкие равномерно распределенные сферические частицы со средним размером 70 нм (рис. 6б). Наличие гало на электронограмме (рис. 6в) говорит о том, что эти частицы обладают аморфной структурой. Полученное распределение частиц по размерам близко к логнормальному (рис. 7). Результаты EDS-анализа частиц показывают высокое содержание кислорода, кремния и марганца, что позволяет их классифицировать как оксиды второго типа, которые выявлены EDS-анализом (рис. 2б и 4б), но не выявлены рентгеновской дифракцией (рис. 5) по причине их аморфного строения. Измеренная объемная плотность частиц составляет $2.8 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$.

Для уточнения полученных результатов с большей статистической достоверностью проведен анализ поверхности нетравленого отполированного шлифа с автоматической идентификацией частиц на РЭМ, в программном пакете INCA Feature. Таким образом, получено распределение частиц с гораздо большей площади в сравнении с ПЭМ. Положение максимума распределения частиц по размерам близко к минимально определяемым с помощью РЭМ значениям и составляет 50 нм. В доступном РЭМ диапазоне, полученное распределение частиц подобно найденному с помощью ПЭМ. Кроме того, зафиксированы от-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 121 № 4 2020







Рис. 6. ПЭМ-изображения структуры СЛС-стали. Видны линии повышенной дислокационной плотности (a), а также сферические оксидные частицы (б). На электронограмме (в) видно аморфное гало и рефлексы от материала матрицы.



Рис. 7. Гистограмма распределения аморфных сферических частиц по размерам (данные ПЭМ).

дельные относительно крупные сферические частицы с размерами до 500 нм.

Все вышеперечисленные факторы создают предпосылки для рассмотрения СЛС-сталей как материалов подобных металлокерамическим композитам.

Расчет вкладов в упрочнение от дислокаций (σ_n) и от дисперсных частиц (σ_n) может быть осуществлен с использованием соотношений [18]

$$\sigma_{\pi} = \alpha_{\pi} G b \sqrt{\rho_{\pi}},$$

где $\alpha_{\rm g}$ – коэффициент, учитывающий особенности междислокационного взаимодействия (для аустенитных сталей 0.7–0.9), G – модуль сдвига (для стали 08X18H10T, аналога 316L, $G = 8.0 \times 10^4$ МПа), b – вектор Бюргерса (для аустенитных сталей b = 0.26 нм), *р* – плотность дислокаций.

$$\sigma_{\rm q}=\frac{Gb}{\lambda-d},$$

где *d* – диаметр дисперсных частиц, λ

среднее расстояние между частицами, обратно пропорциональное корню кубическому из объемной плотности распределения частиц.

Суммарный вклад от дислокаций и частиц вычисляется по формуле

$$\sigma_{\Sigma} = \sqrt[2]{\sigma_{\pi}^2 + \sigma_{q}^2}.$$

Таким образом, имеем дислокационный вклад в упрочнение $\sigma_{n} = 200 \text{ M}\Pi a$, дисперсное упрочнение частицами $\sigma_{\rm y} = 80$ МПа. Совокупное упрочнение как сумма двух названных факторов составляет $\sigma_{\Sigma} = 220$ МПа.

Полученное значение упрочнения коррелирует с механическими свойствами СЛС-стали 316L. Так, сталь, полученная по традиционной технологии, имеет следующий комплекс механических свойств: $\sigma_{0.2} \approx 200 \text{ МПа}$, $\sigma_{B} \approx 500 \text{ МПа}$, $\delta \approx 40-60\%$, а СЛС-сталь $\sigma_{0.2} \approx 500 \text{ МПа}$, $\sigma_{B} \approx 700 \text{ МПа}$, $\delta \approx 25\%$ [11, 14, 16]. Сравнение приведенных данных позволяет говорить об увеличении механических свойств в среднем на 200–300 МПа, что близко к вычисленному значению. Следует отметить, что ударная вязкость (*KCU*) СЛС-стали практически в 5 раз меньше, чем у традиционной (40 и 200 Дж/см² соответственно). Такое различие объясняется наличием крупных оксидных включений в СЛС-стали, по которым и идет развитие трещины.

выводы

1. Выявленные особенности структуры аустенитной СЛС-стали 316L свидетельствуют о ее подобии композиту, состоящему из аморфных сферических частиц оксидов со средним размером около 70 нм и концентрацией 2.8×10^{19} м⁻³, а также крупных несферических частиц оксидов шпинельного типа MnCr₂O₄ размером 10–50 мкм. Крупные частицы-включения снижают ударную вязкость СЛС-стали, сферические оксиды увеличивают ее прочность.

2. Обнаружены линии повышенной дислокационной плотности. В теле зерен СЛС-стали 316L обнаружены дислокационные неоднородности, коррелирующие с размерами и локализацией дендритных осей первого порядка. Внутри дендритов плотность дислокаций составляет 1.1×10^{14} м⁻², по границам — 2.8×10^{14} м⁻². За счет этого при травлении СЛС-стали проявляется сетчато-столбчатая структура.

3. Измеренные значения объемной плотности распределения частиц и плотности дислокаций позволили оценить их вклад в упрочнение, который составил приблизительно 220 МПа, что согласуется с экспериментальными данными по определению механических свойств.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 15-19-00210П.

Экспериментальные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП НИЦ "Курча-товский институт" - ЦНИИ КМ "Прометей".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sedlak J., Rican D., Piska M., Rozkosny L. Study of Materials Produced by Powder Metallurgy Using Classical and Modern Additive Laser Technology // Procedia Eng. 2015. V. 100. P. 1232–1241.
- Kai Guan, Zemin Wang, Ming Gao, Xiangyou Li, Xiaoyan Zeng. Effects of processing parameters on tensile properties of selective laser melted 304 stainless steel // Mater. Design. 2013. V. 50. P. 581–586.
- Carlton H.D., Haboub A., Gallegos G.F., Parkinson D.Y., MacDowell A.A. Damage evolution and failure mechanisms in additively manufactured stainless steel // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 651. P. 406–414.

- Yadollahi A., Shamsaei N., Hammi Y., Horstemeyer M.F. Quantification of tensile damage evolution in additive manufactured austenitic stainless steels // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 657. P. 399–405.
- Hanzl P., Zetek M., Bakša T., Kroupa T. The Influence of Processing Parameters on the Mechanical Properties of SLM Parts // Procedia Eng. 2015. V. 100. P. 1405–1413.
- Thomas M., Baxter G.J., Todd I. Normalised modelbased processing diagrams for additive layer manufacture of engineering alloys // Acta Mater. 2016. V. 108. P. 26–35.
- Zhong Y., Liu L., Wikman S., Cui D., Shen Z. Intragranular cellular segregation network structure strengthening 316L stainless steel prepared by selective laser melting // J. Nucl. Mater. 2016. V. 470. P. 170–178.
- Di Wang, Changhui Song, Yongqiang Yang, Yuchao Bai. Investigation of crystal growthmechanism during selective laser melting and mechanical property characterization of 316L stainless steel parts // Mater. Design. 2016. V. 100. P. 291–299.
- 9. *Saeidi K., Gao X., Zhong Y., Shen Z.J.* Hardened austenite steel with columnar sub-grain structure formed by laser melting // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 625. P. 221–229.
- Saeidi K., Gao X., Lofaj F., Kvetková L., Shen Z.J. Transformation of Austenite to Duplex Austenite-Ferrite assembly in Annealed Stainless Steel 316L Consolidated by Laser Melting // J. Alloys Compounds. 2015. V. 633. P. 463–469.
- Кузнецов П.А., Зисман А.А., Петров С.Н., Гончаров И.С. Структура и механические свойства стандартных образцов, изготовленных из порошка аустенитной стали 316L методом селективного лазерного сплавления // Деформация и разрушение 2016. № 4. С. 9–13.
- Khairallah S.A., Anderson A.T., Rubenchik A., King W.E. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones // Acta Mater. 2016. V. 108. P. 36–45.
- Xin Zhou, Dianzheng Wang, Xihe Liu, DanDan Zhang, Shilian Qu, Jing Ma, Gary London, Zhijian Shen, Wei Liu.
 3D-imaging of selective laser melting defects in a Co-Cr-Mo alloy by synchrotron radiation micro-CT // Acta Mater. 2015. V. 98. P. 1–16.
- Zhukov A., Deev A., Kuznetsov P. Effect of alloying on the 316L and 321 steels samples obtained by selective laver melting // Physics Procedia. 2017. V. 89. P. 172–178.
- Miranda G., Faria S., Bartolomeu F., Pinto E., Madeira S., Mateus A., Carreira P., Alves N., Silva F.S., Carvalho O. Predictive models for physical and mechanical properties of 316L stainless steel produced by selective laser melting // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 657. P. 43–56.
- Deev A.A., Kuznetcov P.A., Petrov S.N. Anisotropy of mechanical properties and its correlation with the structure of the stainless steel 316L produced by the SLM method // Physics Procedia. 2016. V. 83. P. 789–796.
- 17. Рыбин В.В., Рубцов А.С., Нестерова Е.В. Метод одиночных рефлексов (ОР) и его применение для электронномикроскопического анализа дисперсных фаз // Заводская лаборатория. 1982. № 5. С. 21–26.
- Фарбер В.М., Беленький Б.З., Гольдитейн М.И. Оценка прочности малоуглеродистых низколегированных сталей по структурным данным // ФММ. 1975. Т. 39. № 2. С. 403–409.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 121 № 4 2020