

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.15-194.56:539.55:539.4.011.2

**СТАБИЛЬНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ
АУСТЕНИТНЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СТАЛЕЙ
В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА**

© 2021 г. М. В. Однобокова^а, *, А. Н. Беляков^б, Н. А. Еникеев^а, Р. О. Кайбышев^б

^аИнститут физики перспективных материалов, Уфимский государственный авиационный
технический университет, ул. Карла Маркса, 12, Уфа, 450008 Россия

^бБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

*e-mail: odnobokova_marina@mail.ru

Поступила в редакцию 19.12.2020 г.

После доработки 02.03.2021 г.

Принята к публикации 06.03.2021 г.

Работа посвящена изучению стабильности ультрамелкозернистой структуры в аустенитных коррозионно-стойких сталях AISI 304L (основа Fe–0.05C–18.2Cr–8.8Ni–1.7Mn–0.4Si в мас. %) и AISI 316L (основа Fe–0.04C–17.3Cr–10.7Ni–1.7Mn–0.4Si–2Mo в мас. %) в процессе отжига при температуре 700°C. Формированию ультрамелкозернистой структуры в исследуемых сталях в процессе прокатки при температуре 200°C способствовало развитие деформационного двойникования и микрополос сдвига. Отжиг после прокатки приводит к развитию непрерывной рекристаллизации и росту зерен. Сталь 316L характеризуется более высокой стабильностью к укрупнению зерен, чем сталь 304L, особенно при отжиге в интервале 30–480 мин. Рост зерен в стали 316L в процессе длительного отжига сопровождается выделением фазы Лавеса. Ультрамелкозернистая структура с размером зерен менее 1 мкм сохраняется в стали 316L после отжига в течение 480 мин. Рост зерен в процессе отжига сопровождается разупрочнением обеих сталей.

Ключевые слова: аустенитная коррозионно-стойкая сталь, прокатка, ультрамелкозернистая структура, отжиг, рекристаллизация, карбид Cr₂₃C₆, фаза Лавеса

DOI: 10.31857/S0015323021070068

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники требует создания конструктивных материалов, отличающихся высокой прочностью и пластичностью. В настоящее время аустенитные коррозионно-стойкие стали являются востребованными в широком спектре применений, благодаря высокой коррозионной стойкости в различных средах. Одним из эффективных способов повышения механической прочности аустенитных сталей является структурное упрочнение по закону Холла–Петча за счет уменьшения размера зерен [1, 2]. Наиболее перспективным методом измельчения структуры металлических материалов является интенсивная пластическая деформация или большая пластическая деформация при пониженных температурах [3]. В результате такой деформационной обработки дополнительный вклад в прочность может вносить дислокационное упрочнение по соотношению Тейлора [4, 5]. Общим недостатком сильнодеформированных металлических материалов является низкое относительное удлинение [6, 7]. Частично пластичность в сильнодеформированных материалах может быть восстановлена в

результате последующего отжига при температуре, исключаяющей развитие прерывистой рекристаллизации. Прерывистая рекристаллизация характеризуется значительным ростом зерен [8], что не позволит сохранить ультрамелкозернистую структуру с размером зерен менее 1 мкм. Выгодное сочетание прочностных и пластических характеристик было достигнуто в процессе отжига сильнодеформированных аустенитных сталей в интервале температур 700–750°C [9–11]. Однако на стабильность ультрамелкозернистой структуры будет влиять не только температура, но и длительность отжига. В работе Burke и Turnbull была предложена зависимость, описывающая изменение размера зерен (D) от времени отжига (t) в случае развития собирательной (непрерывной) рекристаллизации или нормального роста зерен, а именно $D^2 \sim K\gamma V_A t$, где K – константа, γ – поверхностная энергия границы, V_A – атомный объем [12]. Изменение плотности дислокаций (ρ) в процессе их аннигиляции при отжиге было описано зависимостью $d\rho/dt = -C_R\rho^2$, где C_R – константа [8]. Кроме того, в процессе отжига при температуре выше 600°C в аустенитных коррозионно-стойких сталях могут выделяться

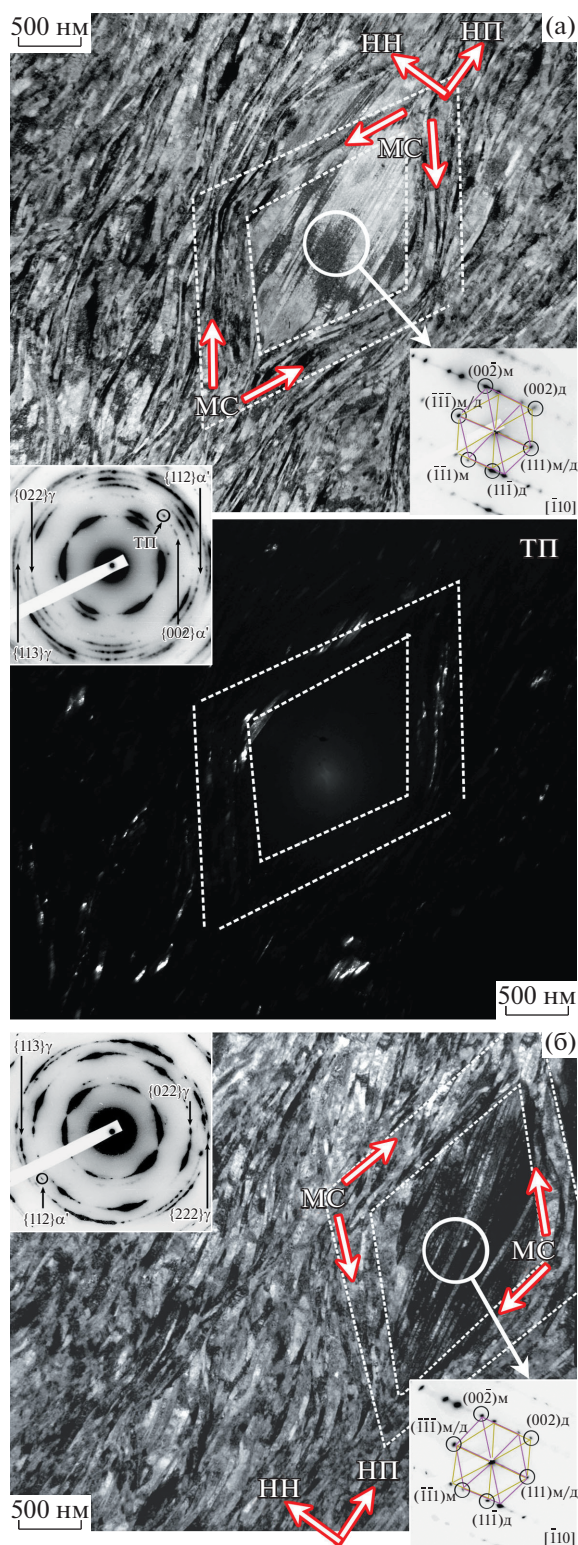


Рис. 1. Тонкая структура сталей 304L (а) и 316L (б) после прокатки при температуре 200°C до истинной деформации $e = 3$. Темное поле (ТП) получено в рефлекс (022) для α' -Fe. MC – микрополосы сдвига, НП – направление прокатки, НН – направление нормали к плоскости прокатки, м – матрица, д – двойник.

вторые фазы [13], влияние которых на стабильность зерен к укрупнению требует детального изучения. Таким образом, цель настоящего исследования заключается в изучении влияния длительности отжига при температуре 700°C на стабильность ультрамелкозернистой структуры в аустенитных коррозионно-стойких сталях 304L и 316L.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследований использовали аустенитные коррозионно-стойкие стали типа AISI 304L (химический состав: основа Fe–0.05%С–18.2%Cr–8.8%Ni–1.7%Mn–0.4%Si–0.05%P–0.04%S, аналог 03X19H10) и AISI 316L (химический состав: основа Fe–0.04%С–17.3%Cr–10.7%Ni–1.7%Mn–0.4%Si–0.04%P–0.05%S–2%Mo, аналог 03X17H12M2). Слитки сталей были перекованы при температуре 1100°C на заготовки в виде прутков квадратного сечения 30×30 мм². После горячейковки был проведен высокотемпературный отжиг при температуре 1100°C в течение 30 мин с последующим охлаждением в воду. Полученные в результате горячейковки и высокотемпературного отжига исходные заготовки были прокатаны в лист при температуре 200°C до истинной деформации $e = 3$ ($e = \ln(h_0/h_k)$, где h_0, h_k – начальная и конечная толщина стального листа).

После прокатки был проведен отжиг при температуре 700°C в течение 30, 60, 120 и 480 мин с последующим охлаждением в воду. Структурные исследования были выполнены с помощью растрового электронного микроскопа Nova NanoSEM 450, оснащенного детектором регистрации обратно-рассеянных электронов (метод EBSD), и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100. Размер зерен определяли методом случайных секущих в направлении, перпендикулярном направлению прокатки по EBSD-картам (в расчет принимали только высокоугловые границы (ВУГ) с углом разориентировки не менее 15°). Плотность дислокаций определяли по точкам выхода дислокаций на поверхность фольги с помощью ПЭМ. Идентификацию частиц вторичных фаз проводили по анализу микрофракций, полученных в ПЭМ. Механические испытания на растяжение проводили при скорости движения траверсы 2 мм/мин на плоских образцах с длиной рабочей части 16 мм и начальной площадью поперечного сечения 1.5×3 мм² с помощью испытательной машины фирмы Instron.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тонкая структура исследуемых сталей после прокатки при температуре 200°C до истинной деформации $e = 3$ показана на рис. 1. Структура катаных сталей представлена ультрамелкими кри-

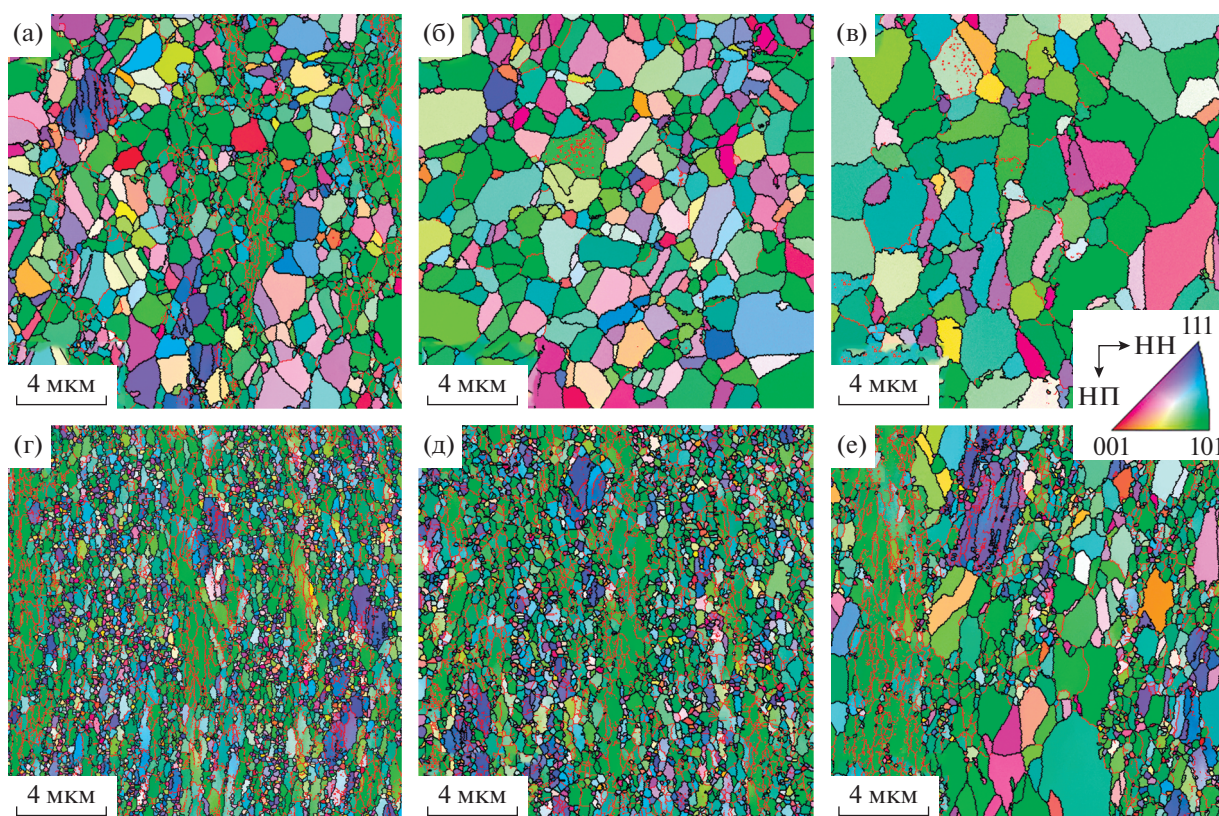


Рис. 2. Микроструктура (ориентационные EBSD-карты с наложенной схемой границ) сталей 304L (а, б, в) и 316L (г, д, е) после прокатки при 200°C до истинной деформации $e = 3$ и последующего отжига при температуре 700°C в течение 30 (а, г), 120 (б, д) и 480 мин (в, е). Цвет на изображениях микроструктуры показывает кристаллографическое направление вдоль нормали к плоскости прокатки (НН). Черные и красные линии (цветное изображение on-line) соответствуют высокоугловым и малоугловым границам соответственно.

сталлитами, о чем свидетельствуют кольцевые электроннограммы. Кристаллиты вытянуты вдоль направления прокатки, поэтому имеют пластинчатую морфологию, а их поперечный размер составил около 100–150 нм. Стоит отметить, что на электронограмме стали 304L видны яркие дифракционные максимумы $\{022\}$ и $\{112\}$ от α' -Fe. На электронограмме стали 316L наблюдается только слабый рефлекс $\{112\}$ от α' -Fe. Таким образом, прокатка при 200°C до больших пластических деформаций сопровождается развитием мартенситного превращения [14]. Часто кристаллиты мартенсита деформации наблюдаются в микрополосах сдвига, где они чередуются с кристаллитами аустенита (рис. 1а, ТП). Доля мартенсита деформации после прокатки при 200°C составила около 25 и 3% в стали 304L и 316L соответственно. После прокатки при комнатной температуре до $e = 3$ доля мартенсита деформации составила около 80% в стали 304L и 25% в стали 316L [7, 15]. Кроме того, в структуре возможно формирование гетерогенных областей в форме “глаза” (“eye” domain [16]), которые показаны пунктирными линиями на рис. 1. Данные гетерогенные области состоят из тонких пластин двойников, что подтвер-

ждается картинками микродифракций, и окружены микрополосами сдвига — участками структуры, которые характеризуются искривлением кристаллитов в результате сдвига. Расстояние между двойниками в области “глаза” составило около 50 нм. Ориентация кристаллитов внутри самих микрополос сдвига отличается от ориентации кристаллитов в остальной структуре. Формирование этих гетерогенных областей связано с развитием микрополос сдвига в разных направлениях, что приводит к их пересечению между собой и перерезанию двойниковых прослоек. В результате двойниковые прослойки оказываются охваченными микрополосами сдвига с четырех сторон. Тонкая структура после прокатки при 200°C подобна тонкой структуре после прокатки при комнатной температуре, хотя отличается размером кристаллитов и долей мартенсита деформации [7, 14, 15].

Микроструктура (в виде ориентационных EBSD-карт с наложенной схемой границ) исследуемых сталей 304L и 316L после прокатки при 200°C до истинной деформации $e = 3$ и последующего отжига при температуре 700°C показана на рис. 2. Тонкая структура после отжига исследуемых сталей 304L и 316L показана на рис. 3 и 4 со-



Рис. 3. Тонкая структура стали 304L после прокатки при 200°C до истинной деформации $e = 3$ и последующего отжига при температуре 700°C в течение 30 (а), 60 (б), 120 (в) и 480 мин (г).

ответственно. Отжиг при 700°C катаных сталей 304L и 316L приводит к развитию непрерывной рекристаллизации, которая более активно протекает в стали 304L, а также полному обратному $\alpha' \rightarrow \gamma$ -превращению. Микроструктура стали 304L уже после 30-минутного отжига представлена относительно равноосными зёрнами, в то время как пластинчатая морфология зёрен сохраняется в стали 316L. В микроструктуре стали 316L наблюдается большое число малоугловых границ деформационного происхождения. Так как непрерывная рекристаллизация связана с перераспределением дислокаций во время отжига, в тонкой структуре стали 304L после отжига в интервале 30–120 мин наблюдаются зёрна размером 500–700 нм с низкой плотностью дислокаций, которые чередуются с ультрамелкими кристаллитами (рис. 3а–3в). Тонкая структура стали 316L существенно не меняется в процессе увеличения длительности отжига от 30 до 120 мин и

очень похожа на тонкую структуру после прокатки (рис. 4а–4в).

Первые крупные рекристаллизованные зёрна появляются в структуре стали 316L только после увеличения длительности отжига до 480 мин. Более высокая стабильность стали 316L к непрерывной рекристаллизации и росту зёрен связана с ее легированием молибденом в отличие от стали 304L. Молибден, находясь в твердом растворе, подавляет диффузионные процессы и препятствует миграции границ зёрен. Увеличение длительности отжига до 480 мин приводит к выделению фазы Лавеса (Fe_2Mo), обогащенной молибденом (рис. 4г).

Стоит отметить, что в процессе отжига при 700°C в обеих сталях происходит выделение карбидов Cr_{23}C_6 (рис. 3г, 4г, 5). После коротких отжигов (60 мин) карбиды Cr_{23}C_6 имеют небольшие размеры (длина не более 300 нм, как видно из рис. 5), а с увеличением длительности отжига

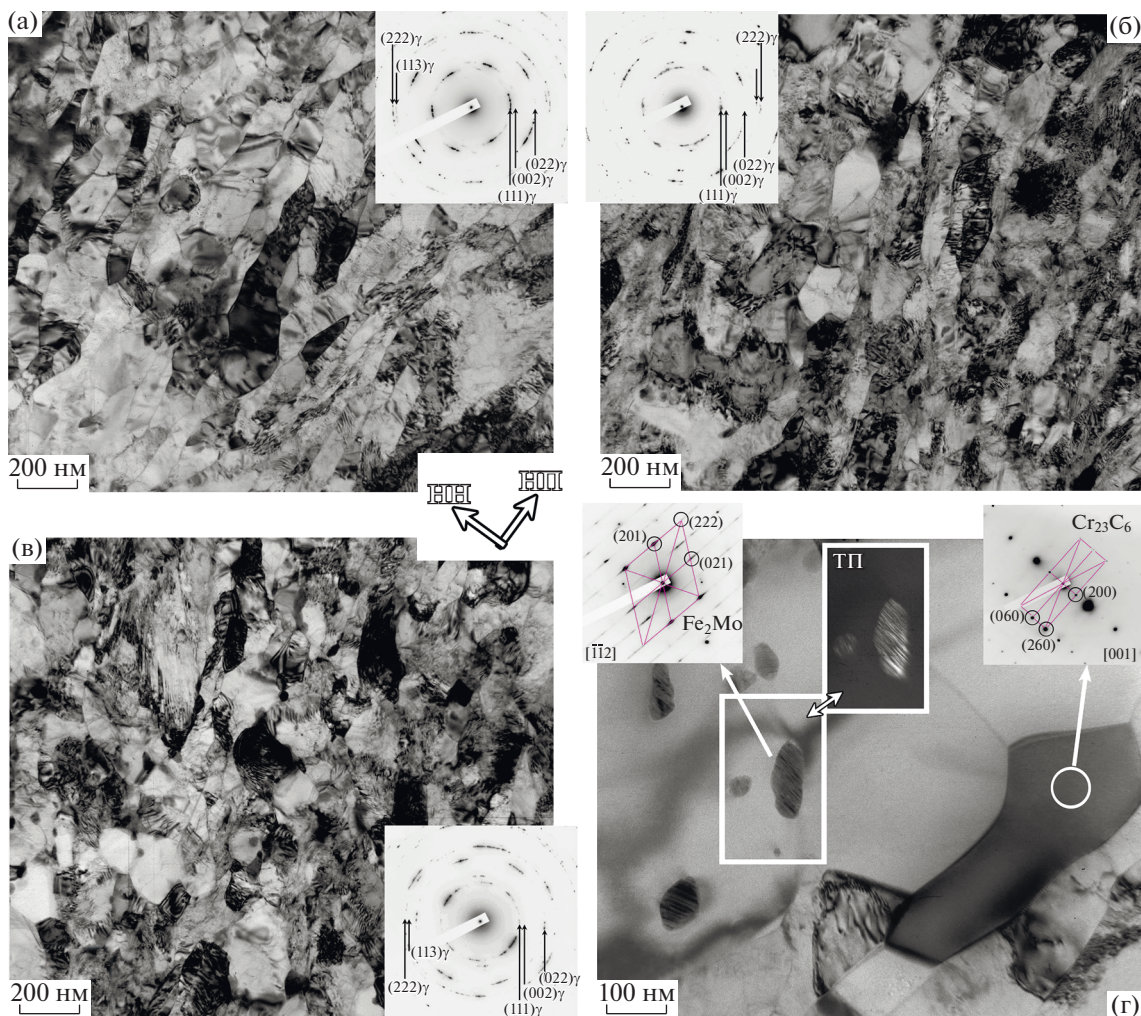


Рис. 4. Тонкая структура стали 316L после прокатки при 200°C до истинной деформации $e = 3$ и последующего отжига при температуре 700°C в течение 30 (а), 60 (б), 120 (в) и 480 мин (г). Для фазы Fe_2Mo темное поле (ТП) получено в ре-флексе (201).

до 480 мин они увеличиваются в размерах и могут принимать сложную морфологию схожую с морфологией (суб)зерен (рис. 4г). Карбиды Cr_{23}C_6 выделяются одновременно в обеих сталях, которые характеризуются разной стабильностью к укрупнению зерен, что свидетельствует об отсутствии влияния этих карбидов на миграцию границ зерен при их росте.

Дополнительное влияние на стабильность к укрупнению зерен оказывает наличие в структуре гетерогенных областей в форме “глаза”, полученных предварительной прокаткой. Данные области препятствуют быстрому росту рекристаллизованных зерен внутрь этих гетерогенных областей, состоящих из нанодвойниковой структуры (рис. 5).

Влияние длительности отжига на размер зерен и плотность дислокаций в исследуемых сталях 304L и 316L показано на рис. 6. Увеличение длительности отжига от 30 до 120 мин приводит к по-

степенному увеличению размера зерен от 550 до 720 нм в стали 304L, и от 300 до 400 нм в стали 316L. С последующим увеличением длительности отжига до 480 минут размер зерен увеличивается более чем в 2 раза и достигает значений около 1550 и 850 нм в стали 304L и 316L соответственно. Стоит отметить, что средний размер зерен в стали 316L не превысил 1 мкм после отжига при 700°C длительностью 480 мин, т.е. структура остается ультрамелкозернистой. Изменение размера зерен от времени отжига в обеих сталях было описано с помощью зависимости $D \sim m \times t^{0.5}$ (m – константа) [11], которая была выведена из теоритической модели для нормального роста зерен в процессе отжига, предложенной в работе Burke и Turnbull [12]. В результате аппроксимации экспериментальных значений размера зерен (на рис. 6) с помощью предложенной выше зависимости были получены коэффициенты $m = 70$ [нм/мин $^{0.5}$] для

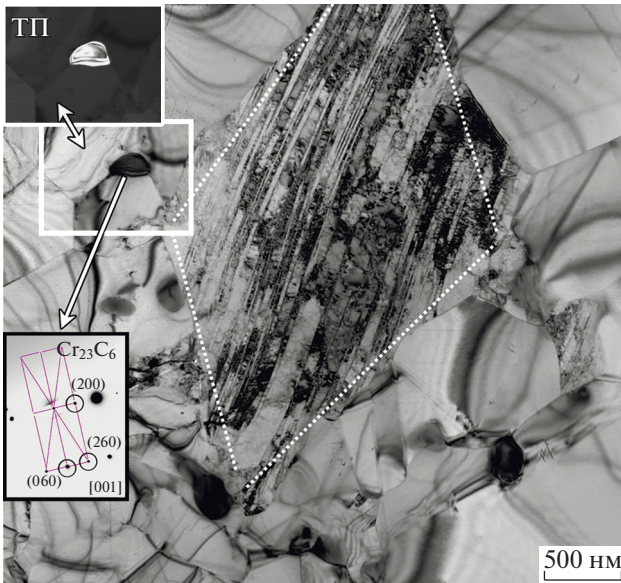


Рис. 5. Тонкая структура стали 304L после прокатки при 200°C до истинной деформации $\epsilon = 3$ и последующего отжига при температуре 700°C в течение 60 минут. Для фазы Cr_{23}C_6 темное поле (ГП) получено в рефлекс (200).

стали 304L и $m = 40$ [нм/мин^{0.5}] для стали 316L. Значение коэффициента m больше в стали 304L, которая характеризуется более быстрой кинетикой роста зерен.

Плотность дислокаций резко уменьшается в обеих сталях с увеличением длительности отжига от 30 до 120 мин (от 8 до $2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ в стали 304L; от 16 до $12 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ в стали 316L), а с последующим увеличением длительности отжига до 480 мин существенно не изменяется. Влияние времени отжига на изменение плотности дислокаций бы-

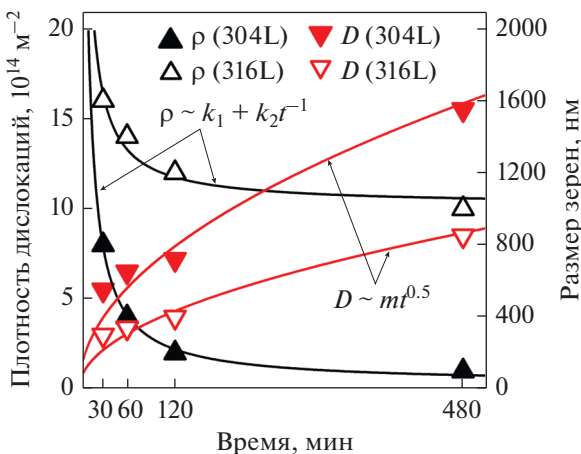


Рис. 6. Влияние длительности отжига при 700°C на размер зерен и плотность дислокаций в сталях 304L и 316L.

ло описано с помощью зависимости $\rho \sim k_1 + k_2 \times t^{-1}$ (где k_1 и k_2 – константы). Данная зависимость была получена на основании модели аннигиляции дислокаций в процессе отжига, предложенной в работе Humphreys и Hatherly [8], и с помощью нее была аппроксимирована плотность дислокаций на рис. 6. В результате данной аппроксимации были получены следующие значения коэффициентов: $k_1 = 0.3$ [10^{14} м^{-2}] и $k_2 = 230$ [$10^{14} \text{ м}^{-2} \text{ мин}$] для стали 304L; а также $k_1 = 10$ [10^{14} м^{-2}] и $k_2 = 190$ [$10^{14} \text{ м}^{-2} \text{ мин}$] для стали 316L. Стоит отметить, что коэффициент k_2 для двух сталей имеет близкое значение, что сказывается на подобии кривых. Исследуемые стали существенно отличаются значением коэффициента k_1 , который меньше на два порядка в стали 304L. Кривая, описывающая изменение плотности дислокаций от длительности отжига, для стали 304L лежит гораздо ниже кривой для стали 316L, что свидетельствует о влиянии коэффициента k_1 на положение кривых.

Длительность отжига оказывает влияние на прочность исследуемых сталей (рис. 7). Предел текучести ($\sigma_{0.2}$) постепенно уменьшается в стали 304L от 770 до 580 МПа с увеличением длительности отжига от 30 до 480 мин. В стали 316L предел текучести существенно не изменяется при отжиге в интервале 30–120 минут ($1030 \text{ МПа} < \sigma_{0.2} < 980 \text{ МПа}$), и только с увеличением длительности отжига до 480 мин снижается до 740 МПа.

Для изменения предела текучести в процессе отжига катаной стали 316L была предложена зависимость, включающая зернограничное и дислокационное упрочнение [11]:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + K_y D^{-0.5} + \alpha G b \rho^{0.5}, \quad (1)$$

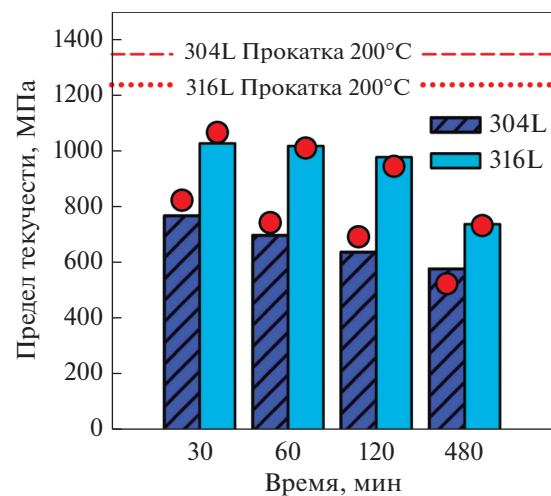


Рис. 7. Влияние длительности отжига при 700°C на предел текучести в сталях 304L и 316L. Столбцы соответствуют экспериментальным значениям; красные точки соответствуют значениям, посчитанным с помощью уравнения (1).

где σ_0 – упрочнение за счет сил трения решетки, G – модуль сдвига (81000 МПа), b – вектор Бюргера (0.25 нм), K_y и α – константы. В работе [11] при аппроксимации экспериментальных данных были получены следующие коэффициенты $K_y = 0.4 \text{ МПа м}^{0.5}$ и $\alpha = 0.22$. Подставив эти коэффициенты и $\sigma_0 = 160 \text{ МПа}$ [9] в уравнение (1), были получены рассчитанные значения предела текучести исследуемых сталей. Стоит отметить, что рассчитанные данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями предела текучести для исследуемых сталей (рис. 7). Следовательно, предложенный расчет может быть использован для прогнозирования изменения предела текучести в процессе отжига аустенитных коррозионно-стойких сталей с разной стабильностью к укрупнению зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прокатка сталей 304L и 316L при температуре 200°C до $e = 3$ приводит к формированию ультрамелкокристаллической структуры с гетерогенными областями в форме “глаза”. Такие гетерогенные области ограничены микрополосами сдвига и внутри состоят из нанодвойников. Данные области могут сохраняться в процессе последующего отжига. Отжиг при 700°C катаных сталей 304L и 316L приводит к развитию непрерывной рекристаллизации и росту зерен. Сталь 316L характеризуется более медленной кинетикой роста зерен, чем сталь 304L. Размер зерен составил 400 и 700 нм в стали 316L и 304L соответственно, после отжига в течение 120 мин. Более высокая стабильность ультрамелкозернистой структуры в стали 316L в процессе отжига связана с ее легированием молибденом. Пока молибден находится в твердом растворе, он подавляет диффузию и миграцию границ зерен в процессе отжига, поэтому непрерывная рекристаллизация развивается слабо и размер зерен заметно не изменяется. Увеличение длительности отжига до 480 мин приводит к выделению фазы Лавеса. Выделение карбидов Cr_{23}C_6 в обеих сталях не оказывает заметного влияния на стабильность размера зерен к укрупнению. Изменение размера зерен и плотности дислокаций от времени отжига было описано с помощью зависимости $D \sim t^{0.5}$ и $\rho \sim k_1 + k_2 \times t^{-1}$, где m , k_1 и k_2 – константы. Предел текучести обеих сталей можно выразить уравнением $\sigma_{0.2} = \sigma_0 + K_y D^{-0.5} + \alpha G b \rho^{0.5}$, где $\sigma_0 = 160 \text{ МПа}$, $K_y = 0.4 \text{ МПа м}^{0.5}$, $\alpha = 0.22$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-60047.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hall E.O. The deformation and ageing of mild steel: II characteristics of the Lüders deformation // Proc. Phys. Soc. B. 1951. V. 64. P. 742–747.
2. Petch N. The cleavage strength of polycrystals // J. Iron Steel Inst. 1953. V. 174. P. 25–28.
3. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Prog. Mater. Sci. 2000. V. 45. P. 103–189.
4. Taylor G.I. The mechanism of plastic deformation of crystals. Part I. Theoretical // Proceedings Royal Soc. A. 1934. V. 145. P. 362–388.
5. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение аустенитных сталей. М.: Наука, 1989. 270 с.
6. Belyakov A., Odnobokova M., Kipelova A., Tsuzaki K., Kaibyshev R. Nanocrystalline structures and tensile properties of stainless steels processed by severe plastic deformation // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2014. V. 63. № 012156.
7. Odnobokova M., Belyakov A., Kaibyshev R. Grain refinement and strengthening of austenitic stainless steels during large strain cold rolling // Phil. Mag. 2019. V. 99. № 5. P. 531–556.
8. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena 2nd edn. Elsevier, Amsterdam, 2004. 658 p.
9. Odnobokova M., Belyakov A., Enikeev N., Molodov D.A., Kaibyshev R. Annealing behavior of a 304L stainless steel processed by large strain cold and warm rolling // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 689. P. 370–383.
10. Guosheng S., Linxiu D., Jun H., Bin Z., Misra R.D.K. On the influence of deformation mechanism during cold and warm rolling on annealing behavior of a 304 stainless steel // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 746. P. 341–355.
11. Odnobokova M., Yanushkevich Z., Kaibyshev R., Belyakov A. On the strength of a 316L-type stainless steel subjected to cold or warm rolling followed by annealing // Materials. 2020. V. 13. № 2116.
12. Burke J., Turnbull D. Recrystallization and grain growth // Prog. Met. Phys. 1952. V. 3. P. 220–292.
13. Weiss B., Stickler R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel // Met. Trans. 1972. V. 3. P. 851–866.
14. Odnobokova M., Belyakov A., Enikeev N., Kaibyshev R., Valiev R.Z. Microstructural changes and strengthening of austenitic stainless steels during rolling at 473 K // Metals. 2020. V. 10. № 1614.
15. Однобокова М.В., Беляков А.Н., Нугманов И.Н., Кайбышев Р.О. Эволюция структуры и текстуры в процессе холодной деформации метастабильной аустенитной стали // ФММ. 2020. Т. 121. № 7. С. 742–749.
16. Miura H., Kobayashi M., Todaka Y., Watanabe C., Aoyagi Y., Sugiura N., Yoshinaga N. Heterogeneous nanostructure developed in heavily cold-rolled stainless steels and the specific mechanical properties // Scr. Mater. 2017. V. 133. P. 33–36.