

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 622.785

МАГНИТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРОВАННОЙ
МЕДИЦИНСКОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ
НА ЛАЗЕРНОМ 3D ПРИНТЕРЕ

© 2022 г. Н. В. Казанцева^{а, *}, Ю. Н. Коэмец^{а, б}, Д. А. Шишкин^{а, б}, И. В. Ежов^а,
Д. И. Давыдов^{а, б}, М. Б. Ригмант^а, А. В. Кочнев^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: kazantseva@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 14.07.2022 г.

После доработки 07.09.2022 г.

Принята к публикации 27.09.2022 г.

Исследованы магнитные свойства и структура образцов из стали 316L, изготовленных по аддитивной технологии с использованием метода лазерного плавления (лазерного синтеза) из металлического порошка (ЛС). Обнаружено изменение магнитных свойств ЛС-образцов после скоростной деформации. В деформированных образцах обнаружены тонкие пластины α' -мартенсита. Обсуждается зависимость магнитных свойств от скорости деформации образцов из стали 316L, напечатанных методом 3D-печати.

Ключевые слова: 3D-печать, аустенитная сталь, магнитные свойства, структура

DOI: 10.31857/S0015323022600885

ВВЕДЕНИЕ

Нержавеющие стали используются для медицинских имплантатов и хирургических инструментов благодаря отличному сочетанию таких свойств, как прочность и коррозионная стойкость, а также низкая стоимость. Нержавеющая сталь 316L относится к классу стабильных аустенитных сталей, сохраняющих однофазный состав с парамагнитной γ -фазой во всем диапазоне рабочих температур. Появление намагниченных изделий внутри человеческого тела является нежелательным процессом, поскольку любое воздействие магнитного поля вызывает беспокойство из-за потенциального перемещения имплантата внутри человеческого тела и возможного причинения вреда пациенту. Аддитивное производство изделий с использованием лазерного синтеза металлического порошка (ЛС, L-PBF) является перспективным методом производства персональных медицинских имплантатов. Однако сведения о магнитных свойствах образцов или имплантатов, изготовленных из аустенитной стали 316L с помощью лазерного 3D-принтера, отсутствуют.

В обычных аустенитных сталях 300 класса ферромагнитная фаза δ -феррит практически не выявляется структурными методами ввиду ее небольшого количества. Другой ферромагнитной фазой в

сталях этого класса является мартенсит деформации. В стали 316L наблюдают образование двух типов мартенсита: парамагнитного α' -мартенсита с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой и ферромагнитного α' -мартенсита с объемно центрированной кубической (ОЦК) кристаллической решеткой. Наведенный деформацией α' -мартенсит вызывает охрупчивание материала, поэтому эта ферромагнитная фаза является нежелательной [1, 2]. Локальные участки, содержащие мартенсит деформации, служат источниками напряжений и являются участками предразрушения материала [3]. Трудность выявления таких областей в аустенитных сталях связана с малым процентным содержанием мартенситной фазы, как и в случае δ -феррита, затрудняет ее определение структурными методами.

Магнитные исследования обычных аустенитных сталей показали, что наличие ферромагнитных фаз типа δ -феррита или α' -мартенсита в значительной мере зависит от химического состава сплава, условий плавления и последующей термомеханической обработки [4, 5]. Фазовый состав стали 316L можно рассчитать по соотношению Cr_{eq}/Ni_{eq} с помощью диаграммы состояния Шеффлера (рис. 1) [6].

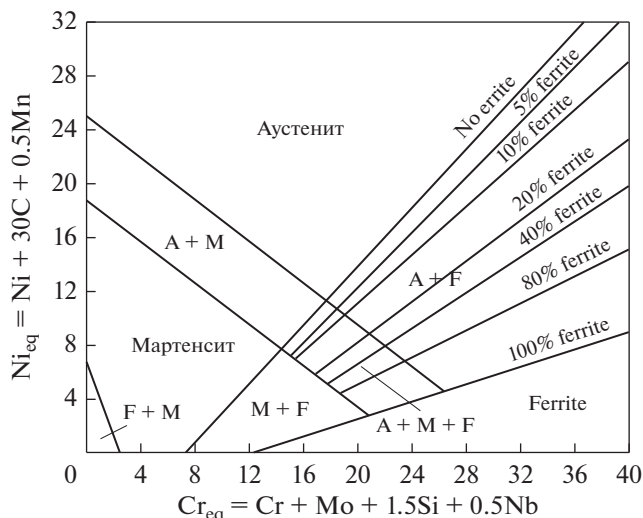


Рис. 1. Диаграмма Шеффлера [6].

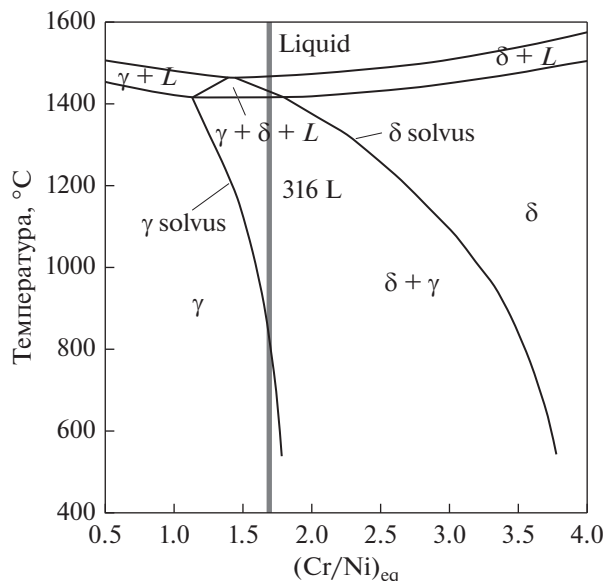


Рис. 2. Fe–Ni–Cr псевдобинарная диаграмма [6].

В зависимости от отношения Cr_{eq}/Ni_{eq} микроструктура образца стали 316L может изменяться от полностью аустенитной до аустенитно-ферритной с ферритом на границах ячеек и дендритов [6]. Согласно псевдобинарной диаграмме Fe–Ni–Cr (рис. 2), величина $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.71$ в стали 316L при быстром охлаждении достаточна для сохранения δ -феррита в аустенитной матрице [6].

Основной целью данной работы является исследование зависимости магнитных свойств от скорости деформации образцов из стали 316L, изготовленных методом лазерного синтеза металлического порошка (ЛС).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования использовали сферический порошок стали 316L (ASTM F3184) медицинского назначения. Цилиндрические образцы длиной 70 мм и диаметром 15 мм были изготовлены на лазерном принтере Renishaw AM 400, мощность лазера 400 Вт. Химический состав порошка приведен в табл. 1.

Мощность лазера была уменьшена на 30% для изготовления пористого образца медицинского назначения. Магнитные исследования деформированных ЛС-образцов выполнены на вибромагнитометре Lake-Shore 7407 в магнитных полях до 9 кЭ. Плотность полученных образцов была измерена на аналитических весах OHAUS PR 224 методом гидростатического взвешивания и со-

ставила 7.946 ± 0.005 г/см³ (плотность стандартного литого образца ~ 8 г/см³). Деформация сжатием ЛС-образцов до 30% была выполнена при комнатной температуре с различными скоростями: 8×10^{-4} с⁻¹ (режим деформации 1); 3×10^{-3} с⁻¹ (режим деформации 2); 2×10^{-2} с⁻¹ (режим деформации 3).

Структурные исследования выполнены на просвечивающем электронном микроскопе Tesla G2-30 Twin и сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 с энергодисперсионным и волновым микроанализом Oxford Inca. Рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в $Cu K\alpha$ -излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитные измерения. Обычная нержавеющая сталь 316L имеет аустенитную ГЦК-структуру и немагнитна при комнатной температуре. Магнитные свойства 316L в решающей степени зависят от переходов между фазами ОЦК или ГЦК, поэтому фазовое ГЦК–ОЦК превращение может быть напрямую связано с результирующими магнитными свойствами.

Изготовление материалов аддитивным методом с использованием лазерного синтеза металлического порошка имеет некоторые особенности. Установлено, что ЛС-материалы имеют не-

Таблица 1. Химический состав порошка стали 316L, мас. %

C	Si	N	P	S	Cr	Mo	Ni	Mn	Fe
0.03	1.00	0.1	0.045	0.03	16.00–18.00	2.00–3.00	10.00–14.00	2.00	Осн.

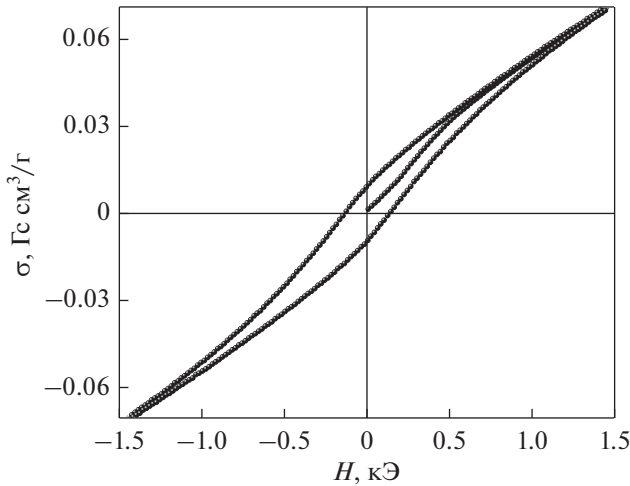


Рис. 3. Петля магнитного гистерезиса в образце 3.

равновесную структуру с высокой плотностью дислокаций из-за высокой скорости охлаждения жидкого металла в процессе ЛС. Ранее было обнаружено, что образцы из аустенитной стали 316L, изготовленные по технологии ЛС, имеют ячеистодендритную структуру аустенитной ГЦК γ -фазы с высоким уровнем остаточных напряжений [7, 8].

В нашем исследовании рентгенофазовый анализ всех исследованных образцов не выявил каких-либо дополнительных дифракционных линий, кроме линий ГЦК γ -фазы. Этот факт может быть связан с ограниченной чувствительностью рентгеновского метода при малом количестве второй фазы или малом размере областей когерентного рассеяния этой фазы.

В отличие от структурных методов, магнитные методы позволяют определить наличие выделений магнитной фазы в объеме аустенитной матрицы от 0.05% [4]. Известно, что магнитные свойства обычно характеризуются петлями гистерезиса, что позволяет описать поведение материала при возбуждении внешним магнитным полем.

Петли магнитного гистерезиса наблюдали во всех исследованных образцах. Одна из петель магнитного гистерезиса представлена на рис. 3.

Таблица 2. Магнитные свойства исследованных сплавов

Режим	H_c , Э	J_r , Гс см ³ /г	J_s , Гс см ³ /г ($H=1.5$ кЭ)
ЛС	34	0.0012	0.047
(1)	113	0.0046	0.0526
(2)	118	0.0051	0.0546
(3)	139	0.0096	0.0711

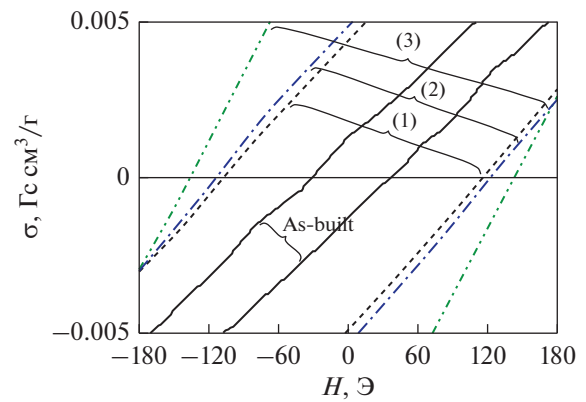


Рис. 4. Участки петель гистерезиса вблизи $H = 0$ кЭ.

На рис. 4 показана область петель магнитного гистерезиса в исследованных образцах вблизи $H = 0$ кЭ. В табл. 2 обобщены результаты магнитных измерений. Как видно из таблицы, в исходном образце присутствуют включения ферромагнитной фазы. По величине коэрцитивной силы это может быть фаза δ -феррита. Объемная намагниченность насыщения (J_s), взятая при $H = 1.5$ кЭ, и остаточная намагниченность (J_r) также имеют свойственные δ -ферриту низкие значения.

Коэрцитивная сила H_c в аустенитно-ферритных сталях составляет около 5–15 Э, однако это значение может быть увеличено до 40 Э с уменьшением размера зерна или плотности дислокаций. Также H_c изменяется с химическим составом стали [9].

Известно, что некоторые магнитные характеристики материалов зависят от размера и морфологии магнитных выделений. Намагниченность насыщения (J_s) определяется химическим составом и распределением ионов в кристаллической решетке магнитной фазы. Температура Кюри зависит только от типа кристаллической решетки. В отличие от них, коэрцитивная сила (H_c) и остаточная намагниченность (J_r) материала зависят от морфологии фаз, остаточных упругих напряжений, размера и формы зерен.

Согласно нашим результатам, деформация влияет на магнитные свойства исследуемых образцов. После деформации наблюдается увеличение намагниченности насыщения (J_s) в ЛС-образцах. Чем выше скорость деформации, тем больше значение J_s . Это указывает на увеличение процентного содержания ферромагнитной фазы из-за распада аустенита при деформации. Остаточная намагниченность J_r также увеличивается с ростом скорости деформации, что может указывать на образование деформационного мартенсита. Наличие деформационного мартенсита подтверждается значением коэрцитивной силы (H_c), которая увеличилась в четыре раза.

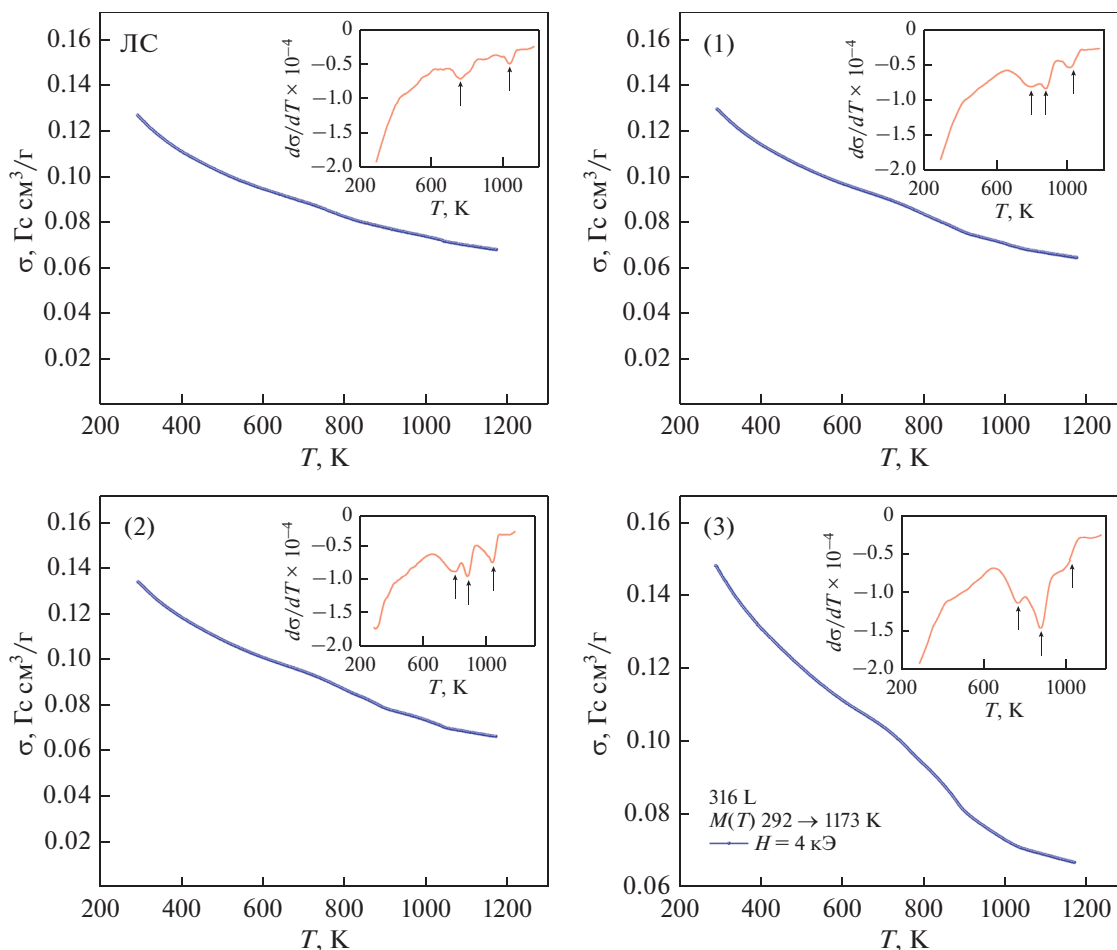


Рис. 5. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения.

Результаты исследования температурной зависимости удельной намагниченности представлены на рис. 5. Отклонение от гладкого хода кривых удельной намагниченности указывает на магнитные переходы в исследуемых образцах. На рис. 5 на вставках показаны производные функции $\sigma(T)$, перегибы на графиках производных позволяют более точно определить температуры магнитных фазовых переходов, значения которых приведены в табл. 3.

В исходном ЛС-образце можно видеть два магнитных перехода. Переход при $T_C \sim 1037$ К соответствует фазовому магнитному переходу между аустенитом и δ -ферритом в стали. Для чистого железа температура Кюри $T_C \sim 770^\circ\text{C}$ (1043 К) [6]. Что касается перехода при $T_C \approx 763$ К, мы предполагаем, что он может быть связан с присутствием в аустенитной стали ферромагнитного оксида. Согласно [10] температура Кюри оксида Fe_3O_4 составляет около 585°C (858 К), и ее можно изменить добавлением легирующих элементов, таких как Cr. Cr–Fe-шпинель ($\text{Fe}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4$), в зависимости от содержания хрома температура Кюри

может принимать значения из интервала $500\text{--}530^\circ\text{C}$, была найдена в [10].

В материалах для аддитивного производства оксиды могут быть унаследованы из исходного порошка. Сложные оксиды железа были обнаружены в порошке аустенитной стали после газового распыления. Авторы работы [11] обнаружили присутствие тонкой оксидной пленки, покрывающей частицу порошка аустенитной стали.

В ЛС-образцах после деформации можно видеть присутствие третьего магнитного переход

Таблица 3. Температуры магнитных переходов в исследованных образцах

Образец	Температура перехода		
	T_C , К	T_C , К	T_C , К
ЛС	763	—	1037
(1)	791	874	1013
(2)	795	876	1031
(3)	769	877	1020

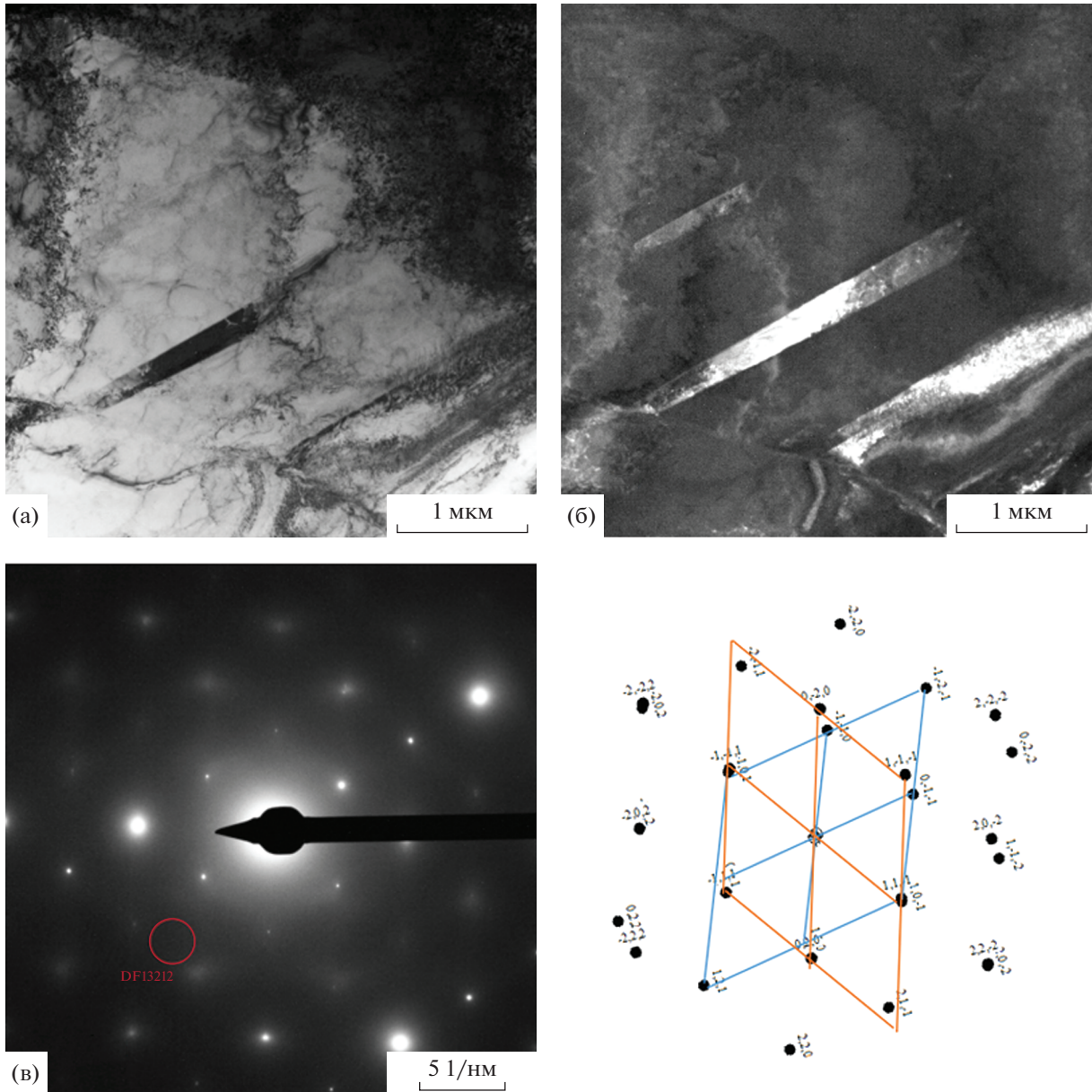


Рис. 6. Результаты исследования структуры исходного ЛС образца, ПЭМ: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе $(121)_{\text{ОЦК}}$, оси зон $[101]_{\text{ГЦК}} \parallel [1-11]_{\text{ОЦК}}$; в – электронограмма и расшифровка к (а), (б).

($T_C \sim 874-877 \text{ K}$), как мы полагаем, связанного с появлением мартенситом деформации α' .

Структурные исследования. Просвечивающую электронную микроскопию можно рассматривать как локальный метод анализа. Чтобы подтвердить магнитные результаты и обнаружить присутствие магнитных фаз в исследуемых образцах, мы проверили много участков в фольге. Области аустенита и δ -феррита наблюдали на просвечивающих электронных изображениях как исходных (ЛС), так и деформированных образцов. При этом области δ -феррита были обнаружены в локальных областях фольги и выглядели как тон-

кие кривые прослойки между зернами аустенита в дендритных областях (рис. 6, 7). Между фазами ОЦК (δ -феррита) и ГЦК (γ -фазы аустенита) выполняются ориентационные соотношения Курдюмова–Закса:

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{\text{ОЦК}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{\text{ГЦК}},$$

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{ГЦК}} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{ОЦК}}.$$

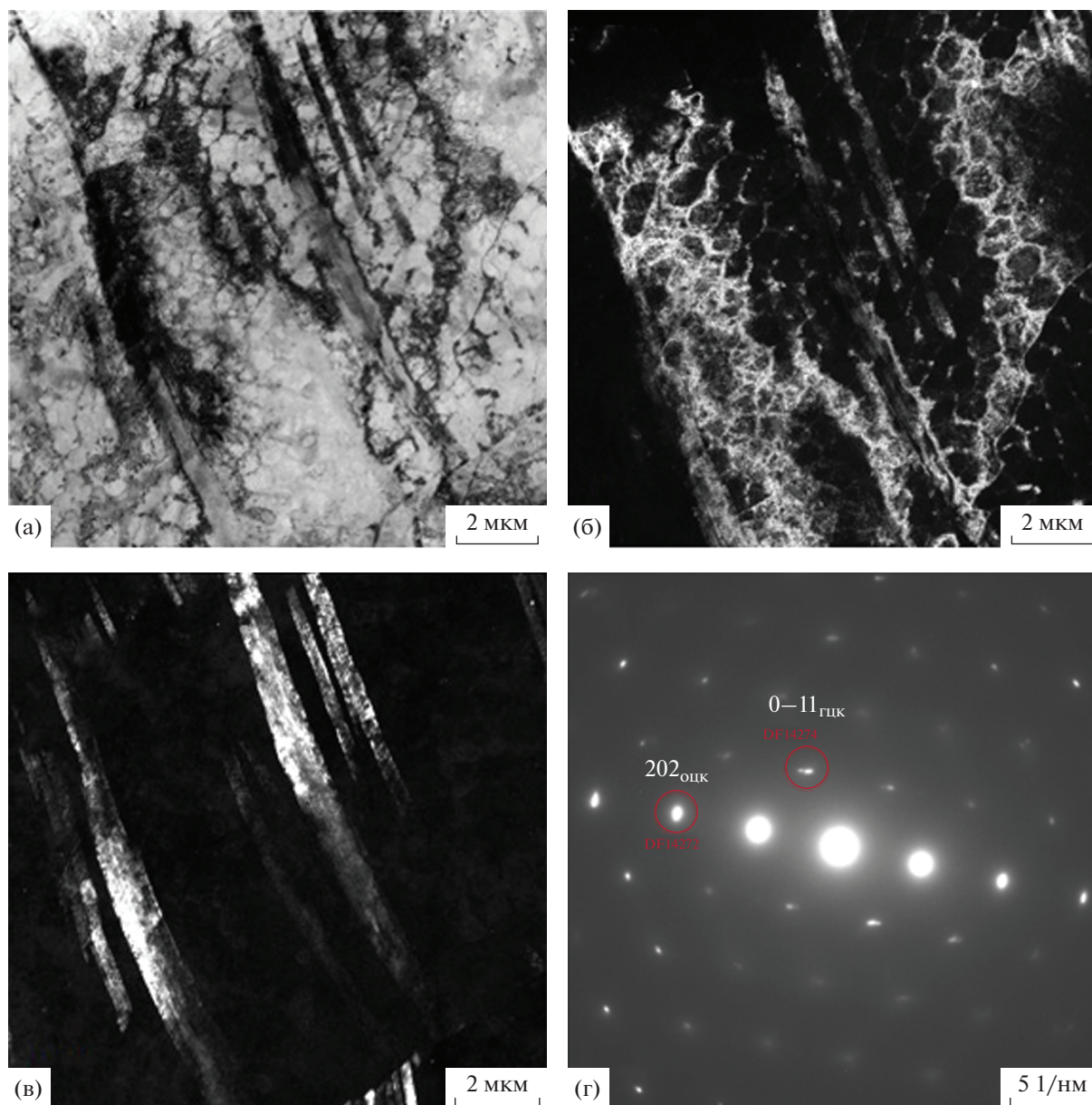


Рис. 7. Результаты исследования структуры деформированного образца (режим 3): (а) светлопольное изображение; (б) темнопольное изображение в рефлексе $(0-11)_{ГТК}$; (в) темнопольное изображение в рефлексе $(202)_{ОЦК}$; (г) электронограмма к (а)–(б), оси зон $[111]_{ГТК} \parallel [011]_{ОЦК}$.

Наличие мартенсита в деформированных образцах также подтверждается исследованиями ПЭМ. На рис. 8 показана мартенситная область ОЦК в деформированном образце (режим 2). Пластины ферромагнитной мартенситной α' -фазы имеют специфическую морфологию – наличие тонких пластин.

В литературе деформационный мартенсит наблюдали в обычной стали 316L как в литых, так и в пористых образцах, деформированных сжатием до 45% [12, 13]. В работе [12] авторы также не обнаружили дифракционных рефлексов мартенситной фазы на рентгенограммах; наличие деформа-

ционного мартенсита было подтверждено магнитными исследованиями по появлению петель магнитного гистерезиса в образцах после деформации. В пористом образце из стали 316L, полученном обычным способом, было обнаружено, что образование деформационного мартенсита начинается при сжатии только после 30% деформации. Пористый образец в нашем исследовании, изготовленный ЛС методом, также показал наличие мартенситного перехода при комнатной температуре при деформации при сжатии до 30%.

Однако влияние скорости деформации на образование деформационного мартенсита в ЛС об-

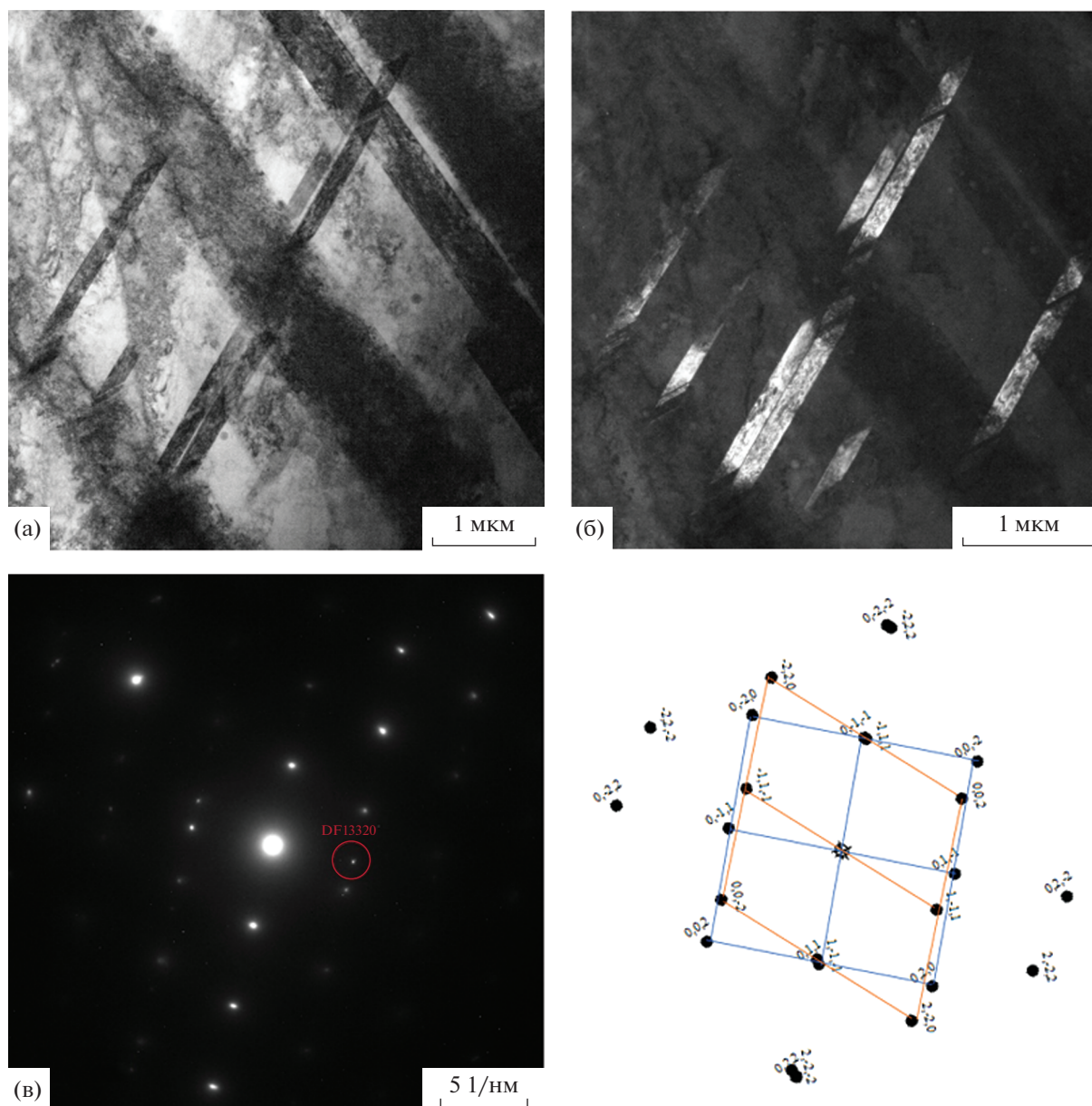


Рис. 8. Результаты исследования структуры деформированного образца (режим 2), ПЭМ, мартенситная область: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе $(01-1)_{\text{оцк}}$, ось зоны $[100]_{\text{оцк}} \parallel [110]_{\text{гцк}}$; в – электрограмма и расшифровка к (а), (б).

разцах отличается от образцов стали 316L, полученной обычным способом литья, в которых увеличение скорости деформации приводит к подавлению мартенситного превращения [1]. Одной из возможных причин такого поведения может быть высокий уровень внутренних напряжений, наблюдаемый в ЛС образцах [7].

ВЫВОДЫ

Проведено исследование магнитных свойств деформированных образцов, полученных их по-

рошка аустенитной стали 316L методом аддитивной лазерной печати.

Определены температуры магнитных фазовых переходов, коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность после деформации образцов сжатием с различными скоростями.

Обнаружена зависимость магнитных свойств ЛС образцов от скорости деформирования, связанная с образованием мартенсита деформации. Данные магнитных исследований подтверждены данными просвечивающей электронной микроскопии.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 22-29-01514).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sohrabi M.J., Naghizadeh M., Mirzadeh H.* Deformation-induced martensite in austenitic stainless steels: A review // *Archiv. Civil Mechan. Eng.* 2020. V. 20. P. 124.
2. *Meszaros I., Prohaszka J.* Magnetic investigation of the effect of α' -martensite on the properties of austenitic stainless steel // *J. Mater. Proces. Techn.* 2005. V. 161. P. 162–168.
3. *Rigmant M.B., Korkh M.K., Davydov D.I., Shishkin D.A., Korkh Y.V., Nichipuruk A.P., Kazantseva N.V.* Methods for revealing deformation martensite in austenitic–ferritic steels // *Russian J. Nondestructive Testing.* 2015. V. 51. № 11. P. 680–691.
4. *Fofanov D., Riedner S.* Magnetic properties of stainless steels: applications, opportunities and new developments (Proceedings of the 2011 World Stainless Steel Conference & Expo, Maastricht, The Netherlands, 29 November–1 December, 2011).
5. *Solomon N., Solomon I.* Deformation induced martensite in AISI 316 stainless steel // *Rev. Metal.* 2010. V. 46. № 2. P. 121–128.
6. *Saluja R., Moeed K.* The emphasis of phase transformations and alloying constituents on hot cracking susceptibility of type 304L and 316L stainless steel welds // *Intern. J. Eng. Sci. Techn.* 2012. V. 4. № 5. P. 2206–2212.
7. *Yadroitsev I., Yadroitsava I., Plessis A.D., MacDonald E.* Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals. 2021. Elsevier.
8. *Bendel L.P., Shellock F.G., Stecke M.* The Effect of Mechanical Deformation on Magnetic Properties and MRI Artifacts of Type 304 and Type 316L Stainless Steel // *JMRI.* 1997. V. 7. № 6. P. 1170–1173.
9. *Kazantseva N.V., Stepanova N.N., Rigmant M.B.* Super-alloys: Analysis and Control of Failure Process. 2018. Boca Raton, FL, USA, CRC Press.
10. *Hodel F., Macouin M., Trindade R.I.F., Araujo J.F.D.F., Respaud M., Meunier J.F., Cassayre L., Rouse S., Drigo L., Schorne-Pinto J.* Magnetic Properties of Ferritchromite and Cr-Magnetite and Monitoring of Cr-Spinels Alteration in Ultramafic and Mafic Rocks // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 2020. P. 1–21.
11. *Riabov D., Hryha E., Rashidi M., Bengtsson S., Nyborg L.* Effect of atomization on surface oxide composition in 316L stainless steel powders for additive manufacturing // *Surf Interface Anal.* 2020. V. 52. P. 1–13.
12. *Gradzka-Dahlke M., Waliszewski J.* Analysis of Phase Transformation of Austenitic 316L Implant Steel during Compression // *Defect and Diffusion Forum.* 2009. V. 283–286. P. 285–290.
13. *Mumtaz K., Takahashi S., Echigoya J., Kamada Y., Zhang L.F., Kikuchi H., Ara K., Sato M.* Magnetic measurements of martensitic transformation in austenitic stainless steel after room temperature rolling // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 85–97.