

УДК 669.24'71:548.4:539.374

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОБРАЗЦАХ ИЗ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 316L, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНОЙ 3D ПЕЧАТЬЮ

© 2023 г. Н. В. Казанцева^{1,2, *}, Н. И. Виноградова¹, Ю. Н. Коэмец¹, И. В. Ежов¹, Д. И. Давыдов^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук”,
Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Уральский государственный университет путей сообщения”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: kazantseva-11@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Изучены структура и фазы в пористых образцах из аустенитной стали 316L, полученных с помощью лазерной 3D печати. Методом просвечивающей электронной микроскопии, в образце, наряду с аустенитом, обнаружено присутствие остаточного δ -феррита. Также в образце наблюдается высокая плотность дислокаций. EBSD анализ выявил отсутствие текстуры.

DOI: 10.31857/S0367676523702459, EDN: ZAFHRO

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря хорошим показателям механических и физических свойств, изделия из аустенитной стали 316L широко используются в различных отраслях промышленности: от медицины до деталей нефте- и газопроводов, и реакторного машиностроения.

Кроме равновесной фазы дельта феррита, имеющего ОЦК кристаллическую решетку, в определенных условиях в стали 316L могут образовываться метастабильные мартенситные фазы: α' -фаза с ОЦК кристаллической решеткой и ϵ -фаза с ГПУ кристаллической решеткой. Образование мартенсита деформации (α' -фазы) в аустенитной стали 316L наблюдали при низкотемпературных деформационных воздействиях или при больших процентах деформации ($\geq 50\%$) при комнатной температуре [1–3]. Известно, что вызванное деформацией мартенситное превращение (α' -мартенсит) вызывает охрупчивание материала [4]. Кроме того, эта мартенситная фаза является ферромагнитной [5], что нежелательно для медицинских материалов, используемых в качестве имплантатов. ϵ -Мартенсит является метастабильной промежуточной фазой в превращении $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ и обнаруживается в массивных образцах стали 316L только после деформации при криогенных температурах [6].

Аустенитная сталь 316L активно используется в медицине благодаря хорошему сочетанию механических, коррозионных свойств и стоимости. Особый интерес представляют исследования пористых металлических образцов, как наиболее перспективных для процессов остеointеграции. В пористых образцах из стали 316L, полученных традиционным способом литья, мартенситная α' -фаза была обнаружена после деформации сжатием при комнатной температуре до 30% [7].

Активное развитие аддитивных технологий, направленных на получение металлических изделий представляет большой научный и практический интерес. Многочисленные исследования показали существование большого отличия в структуре сплавов, полученных с помощью 3D принтера. Особенно это касается изделий, полученных с помощью лазерной 3D печати (лазерный синтез на подложке, ЛС, L-PBF), структура и свойства которых значительно отличаются от их литых аналогов. Сегодня уже известно, что не все сплавы пригодны для использования в аддитивной лазерной печати. Это связано с особенностями металлических порошков, необходимых для использования в 3D принтере. Такие факторы как: форма частиц порошка и гранулометрический состав оказывают влияние на текучесть и теплофизические свойства порошка, а также на

плотность упаковки частиц в сплавляемом слое [8]. Немаловажным также является жидкотекучесть металла и его склонность к образованию горячих трещин. Среди всех аустенитных сталей, полученных с помощью лазерной 3D печати, сталь 316L занимает первое место, поскольку ЛС образцы из этой стали показывают прочностные свойства, а также износостойкость, значительно выше своих аналогов, полученных традиционными способами [9–13]. Однако, несмотря на большое количество публикаций и даже обзоров, большая часть которых посвящена выбору режимов работы 3D принтера, исследований морфологии образующихся фаз в ЛС образцах из стали 316L практически нет. Также нет четкого понимания причин образования различных фаз в ЛС образцах из этой стали во время их формирования в лазерном 3D принтере.

Целью работы является исследование фазовых превращений в пористых образцах из аустенитной стали 316L, полученных с помощью лазерной 3D печати.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования были взяты образцы, полученные с помощью лазерного 3D принтера Repishaw AM 400 с мощностью лазера 400 Вт. При печати использовали режимы, рекомендованные производителем для получения стальных образцов. Для создания определенной степени пористости образцов мощность лазера была снижена на 25% от рекомендуемой производителем. Образцы имели длину 70 мм, диаметр 15 мм и во время роста были расположены горизонтально в камере 3D принтера. Структурный анализ был выполнен вдоль и поперек направления роста образца. Для лазерной 3D печати был использован порошок ASTM F3184 (сталь 316L). Плотность полученных образцов, определенная по методу Архимеда, составила 92%. Структурный анализ был выполнен с помощью растрового микроскопа ZEISS CrossBeam AURIGA (РЭМ) и просвечивающего электронного микроскопа JEM 200CX в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН и в Уральском федеральном университете (Екатеринбург). Для структурно-фазового анализа был использован рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, излучение $\text{CuK}\alpha$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным рентгеноструктурного анализа полученные ЛС образцы находились в однофазном (γ -фаза) аустенитном состоянии. Никаких дополнительных рефлексов других фаз или карбидов не обнаружено.

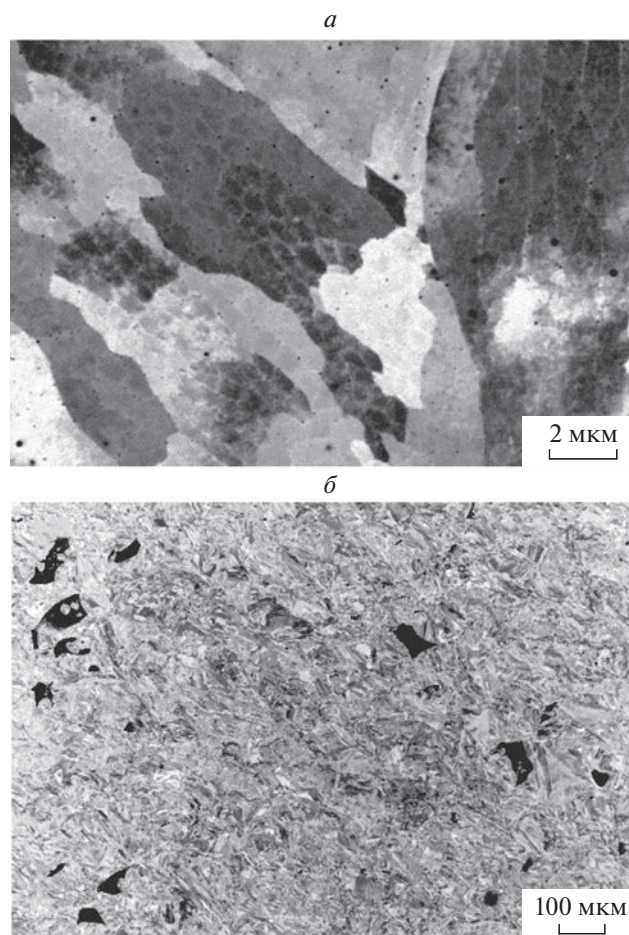


Рис. 1. Микроструктура ЛС образца, сканирующая электронная микроскопия: ячейисто-дендритная структура (а); участок образца с порами (б).

Рисунок 1 представляет результаты растровой электронной микроскопии исследования полученных ЛС образцов. Все ЛС образцы имеют ячейисто-дендритную структуру (рис. 1а). В зависимости от ориентации зерен, на рисунке можно видеть различные сечения ячеек. Ячейки имеют вытянутую форму, диаметр сечения ~ 1 мкм. Также на рис. 1а можно видеть округлые газовые поры с размерами 100–200 нм. Рисунок 1б представляет структуру ЛС образца с другим увеличением. Здесь хорошо видны технологические поры, имеющие неправильную форму. Размер пор достигает 150 мкм. Внутри технологических пор можно видеть нерасплавленные металлические порошки.

На изображениях, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2) представлены различные участки образца. Ячейчатая структура аустенитной фазы имеет субструктуру в виде субзерен с широкими дефектными границами (рис. 2а). Изображения на

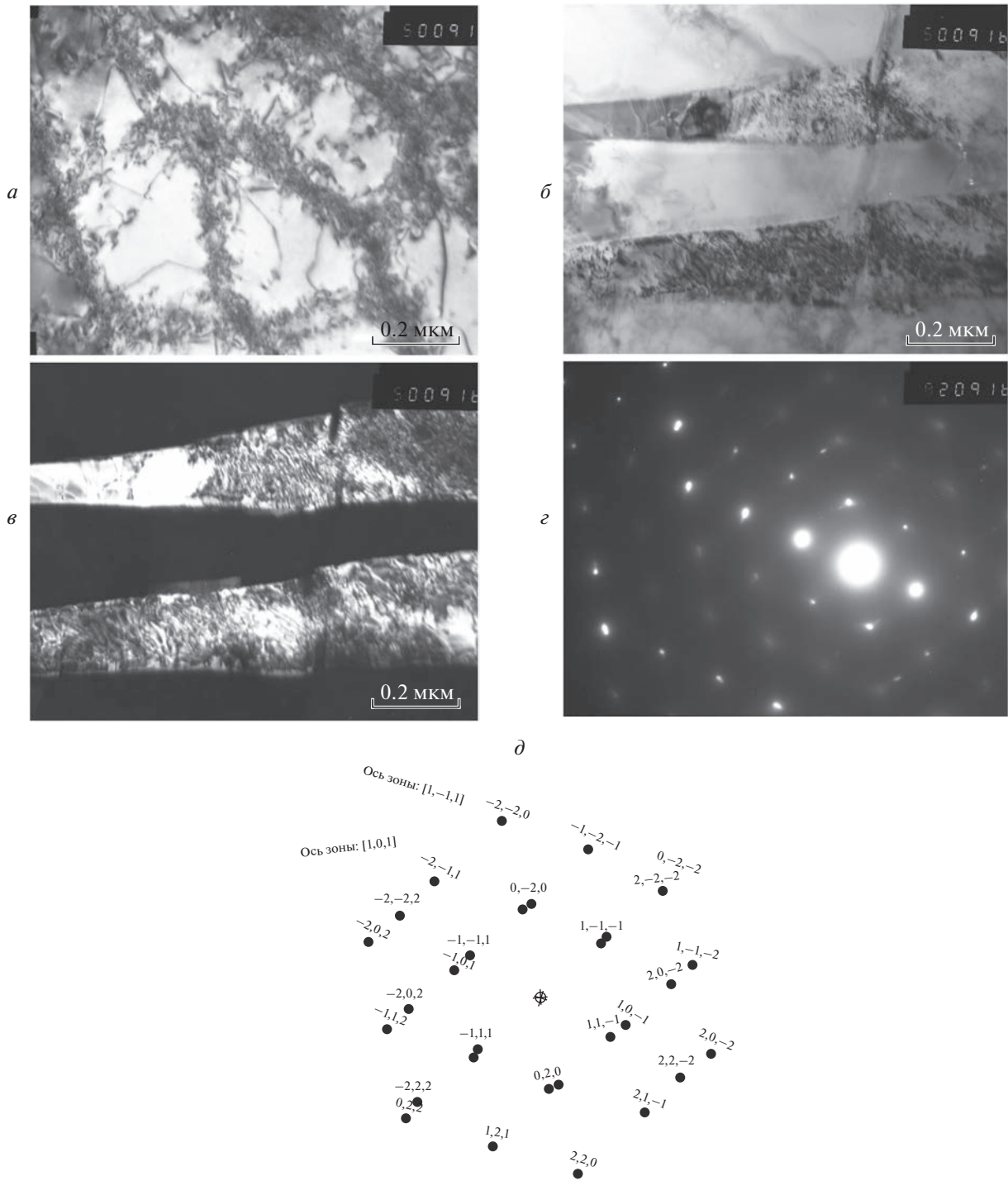


Рис. 2. Микроструктура ЛС образца, просвечивающая электронная микроскопия: светлопольное изображение (а); светлопольное изображение остаточного δ -феррита (б); темнопольное изображение в рефлексе остаточного δ -феррита (в); микроэлектроннограмма (г) к (б–в), ось зоны $[1\bar{1}1]_{\text{оцк}} \parallel [101]_{\text{гцк}}$.

рис. 2б–2в получены с области, содержащей с δ -феррит. δ -Феррит наблюдается в виде прослоек между аустенитными ячейками, ширина прослоек составляет 200–300 нм. Края прослоек неровные, внутри прослоек можно видеть высокую

плотность дислокаций. Микроэлектроннограмма с двухфазной $\gamma + \delta$ области (рис. 2г) показывает, что расположение рефлексов от ГЦК и ОЦК фаз соответствует ориентационным соотношениям

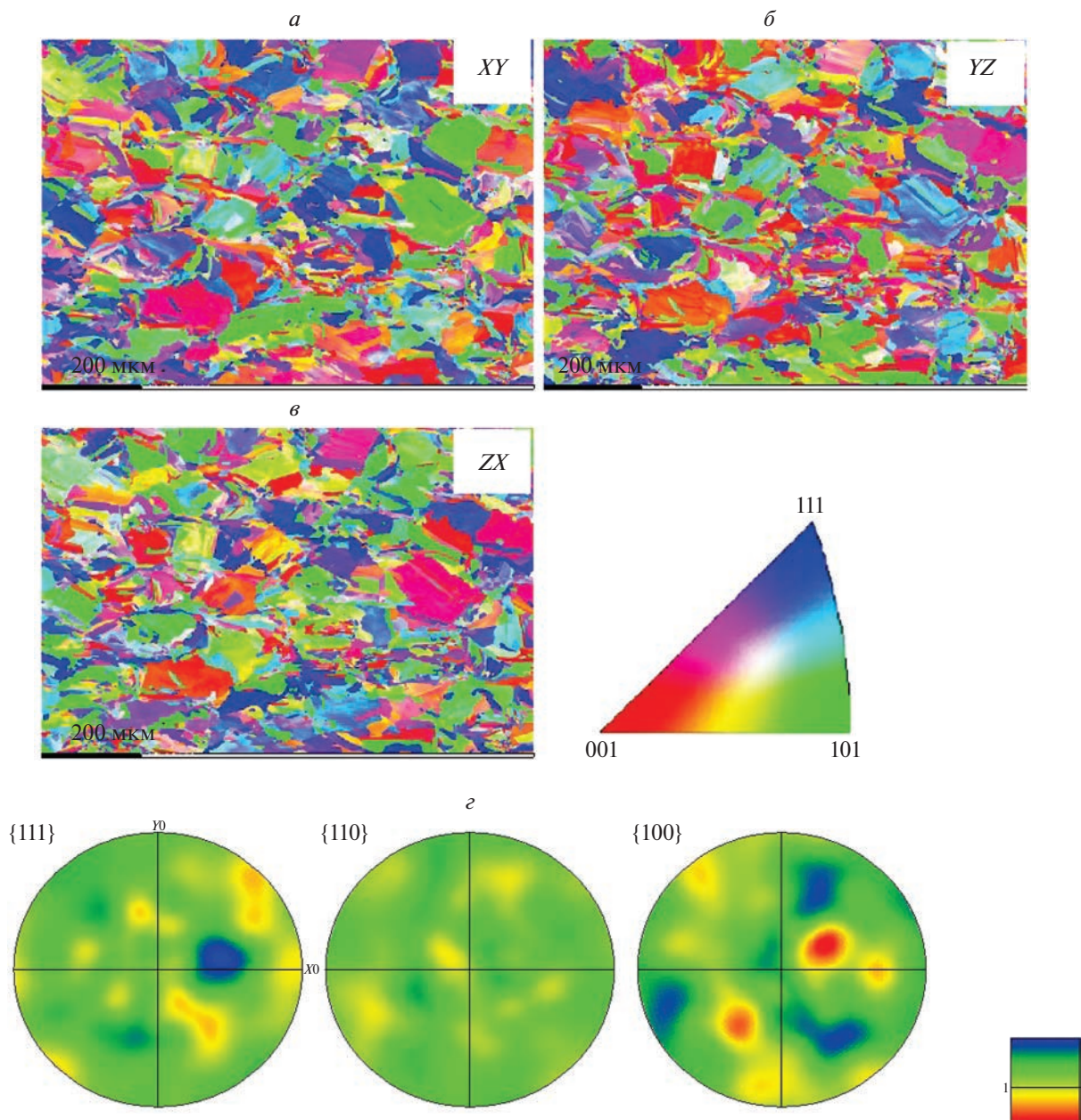


Рис. 3. Результаты текстурного анализа ЛС образца, EBSD-анализ, сканирующая электронная микроскопия: различные ориентации образца (а–в), ось z – направление роста образца в камере 3D принтера; полюсные фигуры (г).

Курдюмова–Закса для кристаллических решеток аустенита и δ-феррита:

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{\text{оцк}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{\text{гцк}}, \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{гцк}} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{оцк}}. \quad (2)$$

Результаты текстурного анализа ЛС образца приведены на рис. 3. Образец был исследован со трех сторон. На рис. 3 ось z выбрана в направ линии роста образца в камере 3D принтера. Согласно полученным результатам, образец находится в безтекстурном состоянии, поскольку ни в одном из сечений образца не обнаружено вытянутых зерен (рис. 3а–3в). Полюсные фигуры также не показали наличия в ЛС образце преимущественной ориентировки (рис. 3г).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аустенитная сталь 316L (русский аналог 03X17H14M3) относится к разряду стабильных аустенитных сталей [14]. Согласно диаграмме состояния [15], в этой стали фазовый переход из аустенита (γ -фаза, ГЦК) в дельта феррит (ОЦК) происходит при температуре $\sim 850^\circ\text{C}$. В зависимости от химического состава, условий плавления и последующей термомеханической обработки эта сталь может находиться в двухфазном (аустенит + дельта феррит) состоянии при комнатной температуре [16]. Согласно [15], фазовый состав стали 316L можно рассчитать с помощью диаграммы Шеффлера, зная хромо-никелевый эквивалент $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$:

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = \text{Ni} + 30\text{C} + 0.5\text{Mn}, \quad (3)$$

$$\text{Cr}_{\text{eq}} = \text{Cr} + \text{Mo} + 1.5\text{Si} + 0.5\text{Nb}. \quad (4)$$

В зависимости от $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ фазовый состав стали 316L может изменяться от полностью аустенитной до аустенитно-ферритной. Как показано в [15], при $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}} = 1.71$ δ -феррит в небольшом количестве может быть сохранен в аустенитной матрице стали 316L при быстром охлаждении.

Метод лазерного синтеза на подложке (ЛС) характеризуется высокой скоростью охлаждения расплава, что создает градиент температур на фронте кристаллизации. Это приводит к сохранению в материале высокого уровня остаточных упругих напряжений, проявляющегося в повышении дефектности, увеличении плотности дислокаций, двойниковании [13]. В большинстве работ рентгеноструктурный анализ образцов из стали 316L, полученных лазерным сплавлением регистрирует однофазное аустенитное состояние, такое же, как и в исходном порошке [9, 10, 12]. При наличии δ -феррита в исходном порошке, он был обнаружен и в ЛС образцах стали 316L, причем в ЛС образцах интенсивность рентгеновских отражений δ -феррита была значительно ниже, чем в исходном порошке и зависела от технологических параметров принтера [11, 13]. В ЛС образце с плотностью 99.23%, полученном с высокой скоростью сканирования (3000 мм/с), δ -феррит был обнаружен в двух видах: в виде тонких иголок, очень сильно напоминающих ОЦК мартенсит (хотя авторы работы [11] утверждают, что это феррит), и в виде областей с неправильными границами. В работе [13] в ЛС образце методом просвечивающей электронной микроскопии кроме остаточного δ -феррита в аустенитной матрице была обнаружена мартенситная ϵ -фаза с ГПУ кристаллической решеткой и параметрами: $a = 0.245 \text{ нм}$, $c = 0.393 \text{ нм}$, появление которой в ЛС образце также связано с выбором технологических параметров 3D принтера. Таким образом, можно сказать, что в ЛС образцах из стали 316L фазовый состав зависит от температурно-скорост-

ных условий процесса кристаллизации, которые контролируются технологическими параметрами 3D принтера. В нашем случае, учитывая чувствительность метода рентгеноструктурного анализа ($\sim 5\%$), процентное содержание остаточного δ -феррита в ЛС образце мало. В тоже время, сам факт его присутствия в образце связан с изменением технологических параметров принтера (снижением мощности лазера на 25% от рекомендуемой производителем).

Технологические параметры лазерного 3D принтера оказывают влияние и на плотность [13] и текстуру ЛС образца [17]. Появление газовых пор в исследованном ЛС образце свидетельствует о длительном пребывании расплава при температуре кипения. Крупные технологические поры с нерасплавленными порошинками внутри формируются при недостаточном температурно-скоростном режиме плавления (в нашем случае за счет снижения мощности лазера). Образование текстуры (благоприятно ориентированных зерен) может способствовать двойникованию и фазовому превращению $\gamma \rightarrow \epsilon$ в ЛС образце [13]. В нашем случае снижение мощности лазера привело к формированию безтекстурного состояния в исследованном ЛС образце. Возможно поэтому мы не наблюдали ни двойников, ни ϵ -фазы в структуре ЛС образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фазовых превращений в пористом образце из стали 316L, полученном с помощью лазерного 3D принтера. Показано, что появление в аустенитном образце дополнительных фаз (δ -феррита или мартенсита) зависит от технологических параметров 3D принтера. В нашем случае появление остаточного δ -феррита произошло за счет снижения мощности лазера при печати, что привело к изменению температурного диапазона, в котором находился образец при его росте в камере 3D принтера.

Снижение мощности лазера привело к формированию газовых и технологических пор, появление которых свидетельствует о длительном нахождении образца в режиме кипения (газовые поры) и недостаточном температурно-скоростном режиме для полного расплавления порошка (технологические поры).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01514). Структурные исследования были выполнены в Центре электронной микроскопии Испытательного центра нанотехнологий и перспективных материалов Института физики металлов Уральского отделения РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранникова С.А., Никонова А.М., Колосов С.В. // Вест. ПНИПУ. Мех. 2021. № 1. С. 22.
2. Shrinivas V., Varma S.K., Murr L.E. // Metall. Mater. Trans. A. 1995. V. 26A. P. 661.
3. Tucho W.M., Lysne V.H., Austbø H. et al. // J. Alloys Compounds. 2018. V. 740. P. 910.
4. Solomon N., Solomon I. // Rev. Metal. 2010. V. 46. No. 2. P. 121.
5. Meszaros I., Prohaszka J. // J. Mater. Process. Technol. 2005. V. 161. P. 162.
6. Nalepka K., Skoczę B., Ciepiewska M. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 127.
7. Gradzka-Dahlke M., Waliszewski J. // Defect Diffus. Forum. 2009. V. 283. P. 285.
8. Vock S., Klöden B., Kirchner A. et al. // Progr. Add. Manufact. 2019. V. 4. P. 383.
9. Bartolomeu F., Buciumeanu M., Pinto E. et al. // Add. Manufact. 2017. V. 16. P. 81.
10. Bajaj P., Hariharan A., Kini A. et al. // Mater. Sci. Engin. A. 2020. V. 772. Art. No. 138633.
11. Zhongji Sun, Xipeng Tan, Shu Beng Tor, Wai Yee Yeong // Mater. Design. 2016. V. 104. P. 197.
12. Krakhmalev P., Fredriksson G., Svensson K. et al. // Metals. 2018. V. 8. Art. No. 643.
13. Tucho W.M., Lysne V.H., Austbø H. et al. // J. Alloys Compounds. 2018. V. 740. P. 910.
14. Lo K.H. // Mater. Sci. Engin. R. 2009. V. 65. P. 39.
15. Saluja R., Moeed K. // Int. J. Engin. Sci. Technol. 2012. V. 4. № 5. P. 2206.
16. Fofanov D., Riedner S. // Proc. 2011 SSW Conf. Exhib. (Maastricht, 2011). P. 1.
17. Andreaua O., Koutiri I., Patrice Peyre P. et al. // J. Mater. Proc. Tech. 2019. V. 264. P. 21.

Electron-microscopic study of phase transformations in 316L austenitic steel manufactured by laser 3D printing

N. V. Kazantseva^{a, b, *}, N. I. Vinogradova^a, Yu. N. Koemets^a, I. V. Ezhov^a, D. I. Davidov^{a, b}

^aInstitute of Metal Physics of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia

^bUral State University of Railway Transport, Ekaterinburg, 620034 Russia

*e-mail: Kazantseva-11@mail.ru

We studied the structure and phases in porous samples of 316L austenitic steel manufactured by laser 3D printing. Transmission electron microscopy revealed the presence of residual δ -ferrite along with austenite in the sample. A high density of dislocations is also observed in the sample. EBSD analysis revealed a lack of texture.