УДК: 621.762.2

Химическая неоднородность как фактор повышения прочности сталей, изготовленных по технологии селективного лазерного плавления

В.И.АЛЕКСЕЕВ¹, Б.К.БАРАХТИН¹, А.С.ЖУКОВ²

¹ Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, Санкт-Петербург, Россия

² Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В.Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, Россия

Целью данной работы являлось установление причин возникновения неоднородности химического состава металла, полученного по технологии СЛП. Из монолитного сплава было изготовлено порошковое сырье с последующим его сплавлением методом СЛП, исходным сырьем служил металл лабораторной плавки малоуглеродистой хромомарганцево-никелевой композиции на основе железа.

Для определения характера распределения легирующих химических элементов в изготовленном порошке были совмещены электронно-микроскопические изображения шлифов с данными рентгеноспектрального анализа на сечениях частиц порошка. В результате было установлено, что переходные (Mn, Ni) и тяжелые (Mo) металлы на сечениях порошинок распределены равномерно, а массовая доля кремния (Si) неравномерно: в центре частиц в ряде случаев его в несколько раз больше. Выявленная особенность в распределении кремния предположительно обусловлена образованием различных форм SiO₄ при охлаждении образовавшихся частиц.

Внутреннее строение изготовленного порошка представлено мартенситной структурой пакетной морфологии. После лазерного сплавления на протравленных шлифах выявлены следы ликвационной неоднородности в виде сетки с ячейками ~200 мкм. Границы ликваций и мелкозернистое строение являлись доминирующими механизмами упрочнения стали в процессе СЛП.

В условиях сжатия полученных образцов предел текучести составил 720 МПа, а наибольшее значение сопротивления деформации достигло 1050 МПа, что превышает показатели монолитного материала аналогичного химического состава. На диаграммах $\sigma(\epsilon)$ на участке параболического упрочнения зафиксированы хаотически расположенные экстремумы локального упрочнения, после которых следуют резкие сбросы нагрузки. Вид диаграмм свидетельствует о неоднородном внутреннем строении образцов.

Ключевые слова: аддитивные технологии; порошковые материалы; сплавление; упрочнение; химическая неоднородность

Благодарность. Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.0004, уникальный идентификатор RFMEFI59517X0004. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по направлению «Проведение фундаментальных и поисковых исследований по приоритетным тематическим направлениям исследований» (проект № 15-19-00210).

Как цитировать эту статью: Алексеев В.И. Химическая неоднородность как фактор повышения прочности сталей, изготовленных по технологии селективного лазерного плавления / В.И.Алексеев, Б.К.Барахтин, А.С.Жуков // Записки Горного института. 2020. Т. 242. С. 191-196. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.191

Введение. Изготовление изделий сложной формы путем лазерного селективного плавления (технология СЛП*) послойно наносимого порошкового сырья вызывает практический и научный интерес [4, 6, 9-11, 13, 14]. В экспериментах сплавления порошков близкой гранулярности промышленного изготовления (ОАО «Полема», JSC «Höganäs») с химическим составом распространенных марок сталей (07X16H4Д4Б, 03X16H15M3, 12X18H10Т и др. [1, 2, 8, 12, 15]) зафиксирован рост прочности конечных образцов в сравнении с монолитным состоянием металла того же химического состава. Одной из причин увеличения прочности указывалась химическая неоднородность сплавляемой композиции. Однако оставалось неясным, на каком технологическом этапе возникала химическая неоднородность?

Целью работы стало установление первопричин возникновения неоднородности химического состава металла в технологии СЛП. Для достижения поставленной цели предстояло в лабораторных условиях из монолитного сплава заданного химического состава изготовить порошковое сырье с последующим его сплавлением методом СЛП.

* В ряде работ рассматриваемая технология трактуется как селективное лазерное сплавление (СЛС).

Методика работы. В качестве исходного сырья использован металл экспериментальной лабораторной плавки малоуглеродистой ($C \sim 0,09$ вес.%) хромомарганцевоникелевой композиции на основе железа. Лабораторный слиток и изготовленный порошок имеют следующий химический состав (вес.%) соответственно: Mn (0,38; 0,35), Si (0,26; 0,3), Cr (0,41; 0,45), Ni (1,93; 1,88), Mo (0,25; 0,24).

На всех этапах изготовления и последующих испытаний образцов химический состав металла контролировался методом рентгеноспектрального анализа. По осредненным данным химический состав порошка практически совпадал с химическим составом лабораторного слитка.

Порошок, предназначенный для селективного лазерного сплавления изготовлен на установке HERMIGA 75/IV (рис.1) методом распыления расплава (атомизации) при температуре 1650°C в атмосфере аргона с последующим охлаждением со скоростями от 10^5 до 10^8 $^\circ\text{C}/\text{с}$.

Полученный порошок характеризовался сферической формой и размером частиц до 200 мкм. Далее происходил отсев фракции порошка, пригодной для использования в технологии СЛП (< 80 мкм), доля годного порошка составила 70 %. Процесс СЛП был реализован на установке EOSINT M270 (рис.2), которая по своим техническим параметрам обеспечивала полное расплавление порошинок в последовательно наносимых слоях изготовленного сырья.

Рис.1. Установка HERMIGA 75/IV для атомизации расплава (а) и представительная порошинка с указанием точек определения химического состава металла (б)

1 – подача распылительного газа; 2 – кольца индуктора; 3 – индукционная печь; 4 – расплавленный металл; 5 – металловыпускная трубка; 6 – распылительная форсунка; 7 – веер распыленного металла; 8 – распылительная камера; 9 – приемный контейнер; 10 – металлический порошок

Рис.2. Схема реализации технологии СЛП на установке EOSINT M270

1 – исходный порошок; 2 – ролик подачи; 3 – лазер; 4 – порошок без сплавления; 5 – система сканирования; 6 – модель после сплавления порошка; 7 – система управления; 8 – система подачи порошка; 9 – луч лазера; 10 – зона селективного расплавления; 11 – предыдущий слой порошка; 12 – материал СЛС-модели

Сферическая форма частиц свидетельствовала о том, что распыленный металл конденсировался по сценарию пар $\rightarrow$ жидкость [3]. В зависимости от условий охлаждения жидкость могла закристаллизоваться в кристалл или сохраниться в переохлажденном (частично аморфном) состоянии.

В эксперименте из полученного порошка выращивались образцы в форме цилиндров диаметром 6 и высотой 10 мм. Построение образцов обеспечивалось сканированием лазерным лучом удельной энергии 0,2-0,3 Дж/мм области построения с вводом в слой порошка. Построение образцов осуществлялось послойно.

Изготовленные образцы испытывались в камере силового имитатора Gleeble 3800 механическим сжатием при комнатной температуре до истинной деформации $\varepsilon = 0,3$ со скоростью деформации 10^{-3} с^{-1} . Испытание сжатием позволяло нивелировать влияние возможных непроплавов и пустот на показатели прочности образцов.

Структура СЛП металла изучалась методами металлографии на шлифах с использованием светового (Axiovert 4MAT) и электронного растрового (Teskan Vega 3) микроскопов.

Обсуждения. С целью определения характера распределения легирующих химических элементов в изготовленном порошке были совмещены электронно-микроскопические изображения шлифов с данными рентгеноспектрального анализа на сечениях частиц порошка. Оценка распределения легирующих элементов (Сх) выполнена в относительных единицах (массовых долях) по отношению к основе – железу: $\text{Сх}/\text{Fe}$.

Установлено, что переходные (Mn, Ni) и тяжелые (Mo) металлы на сечениях порошинок распределены равномерно независимо от размеров зондируемого участка (рис.3, 4). Массовая доля кремния распределена неравномерно: в центре частиц содержание кремния в ряде случаев в несколько раз превышает его наличие на периферийных участках. Это говорит о том, что кремний, обладая сродством к кислороду, в условиях высоких температур активно диффундирует по направлению к внешней поверхности частиц и взаимодействует с окружающей средой, образуя оксиды.

В условиях высокотемпературного состояния известны несколько форм кремнийсодержащих расплавов, которые различаются взаимным расположением тетраэдров SiO_4 [7]: β -кristобалит (1710°C), β -тридимит (1470°C), β -кварц (870°C), α -кварц (573°C) и др., с макромолекулярными ковалентными связями в твердом состоянии. Можно предположить, что выявленная особенность в распределении кремния обусловлена образованием различных форм SiO_4 при охлаждении образовавшихся частиц. При этом их внутреннее строение способно оказать влияние на кинетику кристаллизации и жидко-твердое взаимодействие контактирующих частиц порошка в зоне лазерного воздействия.

Отмеченным артефактом можно объяснить превышение прироста прочности сплава за счет концентрационного фактора (Сх) в сравнении с деформационным упрочнением [5]: $d\sigma/d\text{Сх} > d\sigma/d\gamma$, где γ – сдвиговая деформация.

Рис.3. Шлиф порошинки с указанием площадки и локальных мест рентгеноспектрального анализа (а), распределение Si, Mn и Mo в зависимости от размеров и мест рентгеноспектрального зондирования (б) и схема расположения продуктов окисления металла, полученного методом СЛП (в)

Рис.4. На шлифе порошинки распределение Si, Mn и Mo вдоль красной линии локального сканирования (а), координатная привязка показана пунктирными линиями голубого цвета (б)

Рис.5. Структура стали, полученной СЛП: ячейки ликвационной природы величиной до 200 мкм (а) и неравноосные кристаллы дендритного типа размером ~5×50 мкм и равноосные зерна микрометрического масштаба (б)

Внутреннее строение изготовленного порошка представлено мартенситной структурой пакетной морфологии. После лазерного сплавления на протравленных шлифах выявлены следы ликвационной неоднородности в виде сетки с ячейками ~200 мкм. Внутри ячеек присутствуют неравноосные (5×50 мкм) кристаллы дендритного типа и разной ориентации, а также масса зерен размером 3-5 мкм (рис.5). Надо полагать, что границы ликваций и мелкозернистое строение являлись доминирующими механизмами упрочнения стали в процессе СЛП.

Сформулированный тезис нашел подтверждение в результатах механических испытаний. Установлено (рис.6), что в условиях сжатия полученных образцов предел текучести составил 720 МПа, а наибольшее значение сопротивления деформации достигло 1050 МПа, что превышает аналогичные показатели монолитного материала аналогичного химического состава. На диаграммах $\sigma(\epsilon)$ на участке параболического упрочнения зафиксированы хаотически расположенные экстремумы локального упрочнения, после которых следуют резкие сбросы нагрузки. Вид диаграмм свидетельствовал о неоднородном внутреннем строении образцов.

Рис.6. Диаграммы сопротивления пластической деформации образцов стали в состояниях: исходном после СЛП (а); после СЛП и последующей термической обработки при 980 °С в течение 300 с (б)

Отжиг полученных образцов при температуре 980 °С в течение 300 с в структурном состоянии гранецентрированного куба (ГЦК) с последующим охлаждением со скоростью ~ 6 °С/с нивелировал структурную неоднородность исходного состояния, что вызвало снижение прочностных показателей металла в 1,5 раза. Кроме этого, на уровне $\sigma = 400$ МПа появилась площадка текучести, типичная для сталей со структурой объемно-центрированного куба (ОЦК), обусловленная эффектом деформационного старения.

Выводы. По результатам проделанной работы можно заключить следующее.

1. Химическая неоднородность порошка, изготавливаемого методом распыления, зарождается на этапе атомизации расплава.
2. Для реализации технологического процесса с полным расплавлением слоев порошка размер частиц не должен превышать толщину наносимого слоя, предусмотренную технической документацией используемого оборудования с концентрированным (лазерным или другим) источником энергии.
3. Для качественного изготовления изделий по технологии СЛП должны регламентироваться технологические и морфологические параметры используемого порошкового сырья.
4. В ходе реализации процесса СЛП химическая неоднородность порошкового сырья может усугубляться за счет диффузии химических компонентов по направлению к внешней поверхности частиц с последующим образованием окислов.
5. Химическая неоднородность сплавленного образца может быть нивелирована путем дополнительной термической обработки при температурах и временах, достаточных для диффузии ликватов.
6. В сравнении с монолитными металлическими материалами, образцы аналогичного химического состава, изготовленные по технологии СЛП, характеризуются повышенными прочностными показателями за счет химической неоднородности и ультрадисперсной структуры кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние химического состава порошкового сырья на прочность материала после селективного лазерного плавления / Б.К.Барахтин, А.С.Жуков, А.А.Деев, А.В.Вознюк // *Металловедение и термическая обработка материалов*. 2018. № 6. С. 48-52.
2. Оптимизация технологических параметров и определение режимов селективного лазерного сплавления порошка на основе стали 316L / Б.К.Барахтин, В.В.Бобырь, А.В.Вознюк, А.А.Деев, А.С.Жуков, П.А.Кузнецов // *Вопросы материаловедения*. 2017. № 2 (90). С. 146-151.
3. Палатник Л.С. Ориентированная кристаллизация / Л.С.Палатник, И.И.Паптров. М.: Металлургия, 1964. 408 с.
4. Перевертов В.П. Технологии обработки материалов концентрированным потоком энергии / В.П.Перевертов, И.К.Андрончев, М.М.Абулкасимов // *Надежность и качество сложных систем*. 2015. № 3(11). С. 69-79.
5. Рудской А.И. Термопластическое деформирование металлов / А.И.Рудской, Н.Р.Варгасов, Б.К.Барахтин. СПб: Изд-во Политехнического ун-та, 2018. 286 с.
6. Селективное лазерное плавление металлических порошков, выращивание тонкостенных и сетчатых структур / А.Г.Григорьянц, Д.С.Колчанов, Р.С.Третьяков, И.Е.Малов // *Технология машиностроения*. 2015. № 10. С. 6-11.
7. Сиенко М. Структурная неорганическая химия / М.Сиенко, Р.Плейн, Р.Хестер. М.: Мир, 1968. 344 с.

8. Структура и механические свойства аустенитной стали 316L, полученной методом селективного лазерного сплавления / П.А.Кузнецов, А.А.Зисман, С.Н.Петров, И.С.Гончаров // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 4. С. 9-13.
9. Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения. СПб: Питер, 2016. 400 с.
10. Advanced lattice support structures for metal additive manufacturing / A.Hussein, L.Hao, C.Yan, R.Everson, P.Young // Journal of Materials Processing Technology. 2013. Vol. 213. Iss. 7. P. 1019-1026. DOI: 10.1016/j.matprotec.2013.01.020
11. Capabilities and performances of the selective laser melting process / S.L.Campanelli, N.Contuzzi, A.Angelastro, A.D.Ludovico // New Trends in Technologies: Devices, Computer, Communication and Industrial Systems. Croatia: InTech, 2010. P. 233-252. DOI: 10.5772/10432
12. Studies on pitting corrosion and sensitization in laser rapid manufactured specimens of type 316L stainless steel / P.Ganesh, R.Giri, R.Kaul, P.R.Sankar // Materials and Design. 2012. № 39. P. 509-521. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.03.011
13. Study of materials produced by powder metallurgy using classical and modern additive laser technology / J.Sedlaka, D.Rican, N.Piska, L.Rozkosny // Procedia Engineering. 2015. Vol 100. P. 1232-1241. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.01.488
14. Study on the designing rules and processability of porous structure based on selective laser melting (SLM) / D.Wang, Y.Yang, R.Liu, D.Xiao, J.Sun // Journal of Materials Processing Technology. 2013. Vol. 213. Iss. 10. P. 1734-1742. DOI: 10.1016/j.matprotec.2013.05.001
15. Zhukov A. Study of strength characteristics of steel specimens after selective laser melting of powder materials 17-4PH, 316L, 321 / A.Zhukov, B.Barakhtin, P.Kuznetsov // Physics Procedia. 2017. Vol. 89. P. 179-186. DOI: 10.1016/j.phpro.2017.08.012

Авторы: **В.И.Алексеев**, ассистент, harpvad@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, Санкт-Петербург, Россия), **Б.К.Барахтин**, канд. физ.-мат. наук, доцент, bbarakhtin@mail.ru (Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, Санкт-Петербург, Россия), **А.С.Жуков**, инженер, joian2@gmail.com (Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В.Горькина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 04.04.2019.

Статья принята к публикации 01.11.2019.