

УДК 620.193:669

**АЗОТИРОВАНИЕ СТАЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ КЛАССОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНЫХ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ\****Цветкова Е.В.<sup>1</sup>, к.т.н., доцент кафедры материаловедения (tsvetkovaev@bmstu.ru)**Базалева К.О.<sup>2</sup>, к.ф.-м.н., ведущий инженер-технолог центра аддитивных и порубежных технологий (bazaleevak@mail.ru)**Чекин И.С.<sup>1</sup>, магистр кафедры материаловедения (ilya.cheikin@gmail.com)**Климова-Корсмик О.Г.<sup>3,4</sup>, к.т.н., руководитель отдела исследования материалов, доцент Высшей школы физики и технологии материалов (o.klimova@lrc.ru)**Жидков А.С.<sup>5</sup>, ведущий инженер-технолог (alex001k@gmail.com)*<sup>1</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана  
(105005, Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5)<sup>2</sup> Российский университет дружбы народов  
(117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 10/2)<sup>3</sup> Институт лазерных и сварочных технологий СПбГМТУ  
(194064, Россия, Санкт-Петербург, Тихорецкий пр., 21)<sup>4</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
(195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29)<sup>5</sup> ПАО «Туполев»  
(105005, Россия, Москва, набережная Академика Туполева, 17)

**Аннотация.** Проведен сравнительный анализ диффузионных слоев сталей различного структурного класса, полученных комплексной технологией, включающей в себя лазерную перекристаллизацию порошкового материала и азотирование в тлеющем разряде. Исследованы параметры диффузионных слоев бейнитной 09ХН2МД и мартенситной 25Х13Н2 сталей, синтезированных методом прямого лазерного выращивания, а также аустенитной стали 03Х17Н14М3, полученной селективным лазерным плавлением. В процессе азотирования в тлеющем разряде при температуре 540 °С в течение 24 ч в сталях мартенситного и аустенитного классов сформировался диффузионный слой толщиной 140 – 160 мкм, причем в поверхностном слое толщиной примерно 100 мкм значение микротвердости максимально – 800 и 1050 НV0,1 соответственно и практически не изменяется. В бейнитной стали 09ХН2МД диффузионный слой составил 900 мкм, но его микротвердость монотонно убывает с поверхности материала. Методом рентгеновского фазового анализа выявлены упрочняющие фазы в азотированных слоях: в бейнитной стали это  $\gamma'$ -нитрид ( $Fe_4N$ ), в мартенситной и аустенитной сталях это  $\gamma'$ - и CrN нитриды, причем в аустенитной стали на поверхности формируется сплошной нитридный слой. Исследовано влияние на параметры диффузионных слоев дополнительной термической обработки, проводимой после лазерной перекристаллизации порошкового материала. Установлено, что, несмотря на уменьшение концентрации дефектов кристаллического строения в структуре после термической обработки, толщина азотированного слоя изменяется слабо. Исследовано влияние пористости объектов аустенитной стали на толщину азотированного слоя. Показано, что варьирование пористости в интервале от 0,5 до 2 % не приводит к изменению толщины диффузионного слоя.

**Ключевые слова:** азотирование сталей, прямое лазерное выращивание, селективное лазерное плавление, диффузионный слой, термическая обработка.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-1-63-70

**ВВЕДЕНИЕ**

Прямое лазерное выращивание (ПЛВ) и селективное лазерное плавление (СЛП) являются наиболее распространенными методами аддитивных лазерных технологий, основанных на послойном принципе создания объектов из порошкового материала путем его

\* Коллектив авторов выражает благодарность доценту кафедры материаловедения МГТУ им. Н.Э. Баумана Смирнову А.Е. за участие в работе, а также компании ООО «Титан-авангард» за предоставленные образцы стали 03Х17Н14М3, синтезированные селективным лазерным плавлением.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-01152.

лазерной перекристаллизации. Они рассматриваются как перспективные для создания сложнопрофильных и/или мелкосерийных деталей. Прямое лазерное выращивание и селективное лазерное плавление в сочетании с химико-термической обработкой (ХТО) – это новая комплексная технология, позволяющая получать сложнопрофильные детали с дополнительным поверхностным упрочнением.

Ранее было проведено сравнительное исследование диффузионных слоев, полученных в процессе азотирования в тлеющем разряде при температуре 540 °С в течение 24 ч мартенситной стали 25Х13Н2, находящейся в различных структурных состояниях: улучшенном,

т. е. после закалки с температуры 1050 °С на воздухе и отпуска при 700 °С в течение 5 ч, после ПЛВ, а также после ПЛВ с последующим высоким отпуском [1]. Методом металлографического анализа и определением микротвердости по глубине азотированного слоя установлено, что диффузионный слой после ПЛВ имеет в 2 раза большую протяженность по сравнению со слоем, полученным на улучшенной стали. После ПЛВ и дополнительного высокого отпуска азотированный диффузионный слой был на 75 % протяженнее, чем в улучшенном материале.

В литературе описаны результаты исследований влияния сильного энергетического воздействия, например, холодной пластической деформации [2], плазменной или дуговой наплавки [3, 4], лазерной закалки [5] на процессы диффузионного насыщения сталей. После различных видов сильного энергетического воздействия материал приобретал неравновесную структуру с избытком дефектов кристаллического строения, присутствие которых ускоряет диффузионные процессы, приводя к формированию в 1,5 – 2 раза более протяженного диффузионного слоя.

Наиболее интересным результатом, представленным в работе [1], является глубина диффузионного слоя после ПЛВ и последующего высокого отпуска. Несмотря на то, что в процессе отпуска избыток дефектов кристаллического строения должен был мигрировать на стоки и более не оказывать влияния на диффузионное насыщение стали, азотированный слой в этом образце оказался немного меньше, чем после ПЛВ без отпуска, но все еще значительно больше, чем в улучшенном образце.

Для дальнейшей разработки комплексной технологии, состоящей из одного из процессов лазерных аддитивных технологий и ХТО, в данной работе проведено исследование азотированных диффузионных слоев в сталях различных структурных классов, полученных методами ПЛВ или СЛП. Кроме того, исследовано влияние дополнительной термической обработки (ТО) и пористости объекта на процесс диффузионного насыщения стальных объектов, полученных при лазерной перекристаллизации.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методами аддитивных лазерных технологий были сформированы структуры бейнитной 09ХН2МД, мартенситной 25Х13Н2 и аустенитной 03Х17Н14М3 сталей. Стали 09ХН2МД и 25Х13Н2 были синтезированы ПЛВ по следующим режимам:

– для выращивания стали 09ХН2МД использовали мощность лазера  $P = 1400$  Вт, скорость сканирования  $v = 1500$  мм/мин, пятно лазера на поверхности  $d = 3,5$  мм, скорость подачи порошка 35,8 г/мин;

– для стали 25Х13Н2 мощность лазера составляла 800 Вт,  $v = 500$  мм/мин,  $d = 1$  мм, скорость подачи порошка 3 г/мин.

Порошок стали 09ХН2МД имел дисперсность 45 – 160 мкм, а порошок стали 25Х13Н2 – 80 – 140 мкм. Сталь 25Х13Н2 была получена с использованием тех же технологических параметров, что и в работе [1], для оценки повторяемости результатов. Образцы стали 03Х17Н14М3 были изготовлены методом СЛП при следующих параметрах процесса:  $P = 140$  Вт, скорость сканирования  $v = 296$  мм/с. В работе использована фракция порошка 20 – 53 мкм. Изменение параметров процесса СЛП (мощности и скорости сканирования) позволило получить объекты аустенитной стали различной пористости: 0,5 % при  $P = 140$  Вт,  $v = 296$  мм/с; 1 % при  $P = 220$  Вт,  $v = 465$  мм/с; 2 % при  $P = 160$  Вт,  $v = 380$  мм/с.

Часть образцов после лазерной перекристаллизации была подвергнута дополнительной термической обработке: сталь 25Х13Н2 отпуску при температуре 700 °С в течение 5 ч, а сталь 03Х17Н14М3 закалке при 1070 °С с охлаждением в воде.

Стали различного состава и структурного состояния азотировались в тлеющем разряде в одинаковых условиях: при температуре 540 °С в течение 24 ч, которые набирали интервалами по 8 ч. В качестве рабочего газа использована смесь 5 %  $H_2 + N_2$ , давление в установке составляло 500 Па.

Полученные азотированные слои анализировали с помощью металлографического и рентгеновского фазового анализов, а также по изменению значения микротвердости по глубине азотированного слоя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены структуры сталей различного состава в исходном состоянии, т. е. после лазерной перекристаллизации – ПЛВ сталей 09ХН2МД и 25Х13Н2 и СЛП стали 03Х17Н14М3, а сталей 25Х13Н2 и 03Х17Н14М3 также после лазерной перекристаллизации и дополнительных ТО.

Микроструктура стали 09ХН2МД после ПЛВ по классификации, показанной в работе [6], представляет собой квазиполигональный феррит с размером зерна ~10 мкм (рис. 1, а), микротвердость структуры составляет 230 HV<sub>0,1</sub>. При быстром охлаждении низкоуглеродистых сталей  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение может идти по сдвиговому механизму, при этом перестройка на границах раздела имеет диффузионный характер. В результате формируется ферритная структура с неправильной формой кристаллов и повышенными прочностными характеристиками [7].

Микроструктура стали 25Х13Н2 после ПЛВ имеет игольчатое строение (рис. 1, б) и микротвердость 520 HV<sub>0,1</sub>, что указывает на мартенситный характер структуры. После дополнительного высокого отпуска микротвердость стали составляет 300 HV<sub>0,1</sub> и она приобретает микроструктуру направленного сорбита отпуска (рис. 1, в).

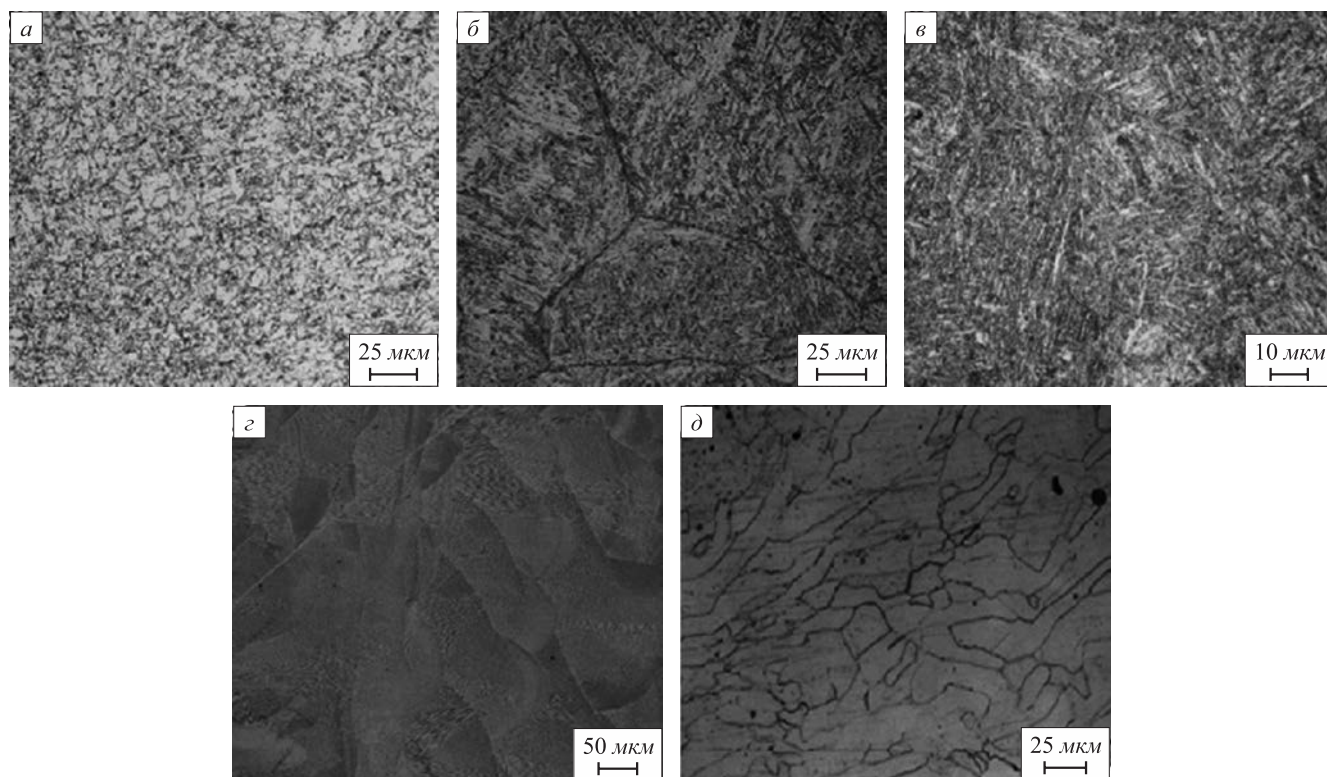


Рис. 1. Микроструктура сталей в исходном состоянии:  
*a* – 09ХН2МД после ПЛВ; *б* – 25Х13Н2 после ПЛВ; *в* – 25Х13Н2 после ПЛВ и высокого отпуска;  
*г* – 03Х17Н14М3 после СЛП; *д* – 03Х17Н14М3 после СЛП и закалки

Fig. 1. Microstructure of steels in initial state:  
*a* – 09CrNi2MoCu after DLD, *б* – 25Cr13Ni2 after DLD, *в* – 25Cr13Ni2 after DLD and high tempering,  
*г* – 03Cr17Ni14Mo3 after SLM, *д* – 03Cr17Ni14Mo3 after SLM and quenching

В стали 03Х17Н14М3 после СЛП наблюдается структурная иерархия, характерная для металлических объектов, синтезированных этим методом [8 – 12]. В структуре можно выделить ванны расплава, разбитые на фрагменты шириной ~20 мкм и длиной более 100 мкм. Фрагменты имеют неоднородное строение: они разбиты на ячейки кристаллизации размером ~0,5 мкм, которые представляют собой поперечное сечение столбчатых дендритов (рис. 1, *г*). Микротвердость стали после СЛП составила 250 HV<sub>0,1</sub>. В термообработанном состоянии ячейки кристаллизации не выявляются, но границы фрагментов по-прежнему вытравливаются (рис. 1, *д*). В работах [12 – 17] также зафиксировано исчезновение ячеистой структуры при высокотемпературной обработке. Данные структурные изменения привели к некоторому снижению микротвердости (220 HV<sub>0,1</sub>). В стали 03Х17Н14М3, полученной стандартной закалкой, микротвердость составляет 180 HV<sub>0,1</sub>.

На рис. 2, *a* – *в* представлена микроструктура поперечных сечений азотированных образцов сталей различных структурных классов, полученных методами лазерной перекристаллизации порошкового материала. В структуре азотированных сталей 25Х13Н2 и 03Х17Н14М3 легко выявляется слой иной травимости (азотированный слой) толщиной примерно 160

и 140 мкм соответственно. В поперечном сечении азотированного образца стали 09ХН2МД четкого слоя иной травимости не наблюдается, но есть размытый слой толщиной около 100 мкм, несколько слабее травящийся по сравнению с матрицей.

На рис. 3 представлены зависимости микротвердости сталей, полученных лазерной перекристаллизацией, от глубины азотированного слоя. Из графиков видно, что для сталей различного структурного класса они имеют абсолютно разный характер. Для сталей мартенситного и аустенитного классов наблюдается поверхностный слой толщиной ~100 мкм, в котором значение микротвердости практически не изменяется и является максимальным (линии 2 и 4), далее идет участок, на котором микротвердость падает до значения в сердцевине. В стали 25Х13Н2 на этом участке наблюдается более плавное падение твердости. Зависимость микротвердости от глубины азотированного слоя в бейнитной стали (линия 1) не имеет горизонтального участка, падение микротвердости начинается сразу, но оно очень плавное – только на глубине 900 мкм твердость достигает своего значения в сердцевине стали.

Следует отметить, что если поверхностный слой сталей бейнитного и мартенситного классов при азотировании повысили свою твердость примерно в 2,5 раза,

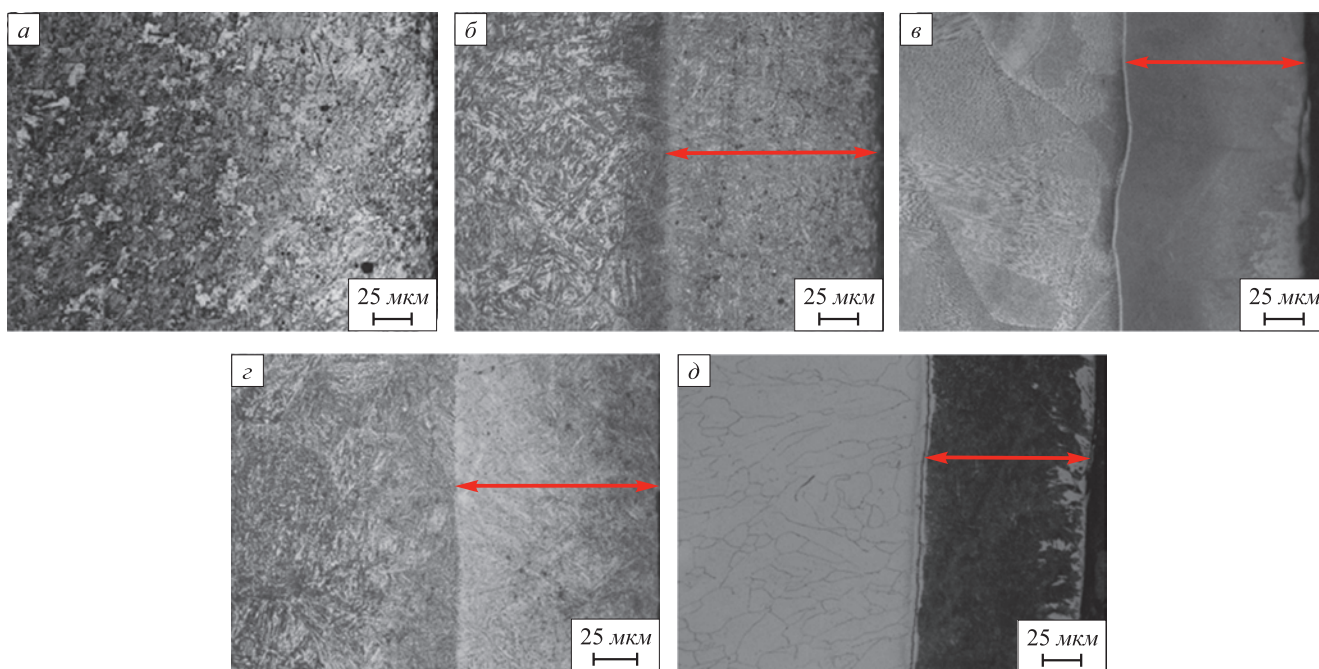


Рис. 2. Азотированные слои сталей:  
*a* – 09ХН2МД после ПЛВ; *б* – 25Х13Н2 после ПЛВ; *в* – после ПЛВ и высокого отпуска; *г* – 03Х17Н14М3 после СЛП;  
*д* – после СЛП и закалки. Стрелкой показан диффузионный слой

Fig. 2. Nitrided layers of steels: 09CrNi2MoCu after DLD (*a*), 25Cr13Ni2 after DLD (*b*), after LMD and high tempering (*c*), 03Cr17Ni14Mo3 after SLM (*г*), after SLM and quenching (*д*). Red arrows point at diffusion layer

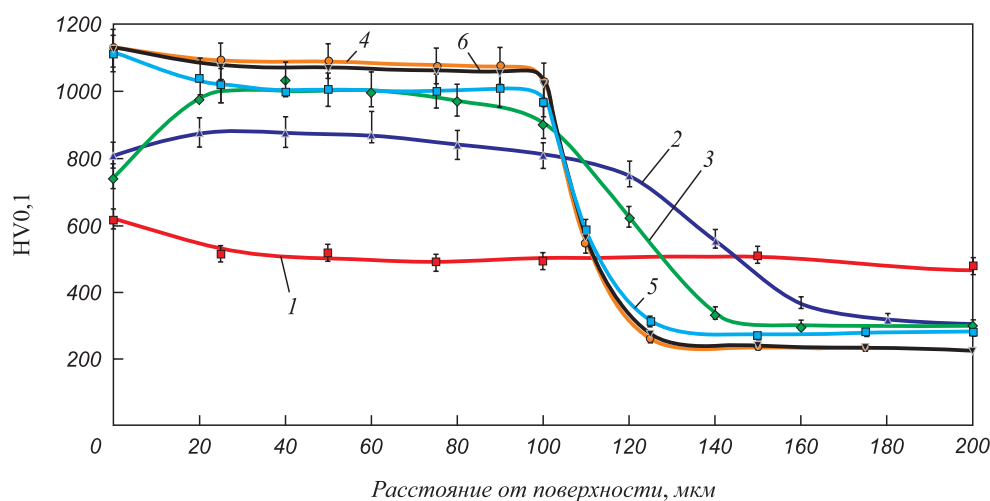


Рис. 3. Распределение микротвердости по глубине азотированных сталей:  
*1* – 09ХН2МД после ПЛВ; 25Х13Н2 после ПЛВ в различных структурных состояниях: *2* – после ПЛВ, *3* – после ПЛВ и высокого отпуска; 03Х17Н14М3: *4* – после СЛП с пористостью 0,5 %, *5* – после СЛП и закалки с пористостью 0,5 %, *6* – после СЛП с пористостью 2 %

Fig. 3. Microhardness distribution over the depth of nitrided layer of steels: 09CrNi2MoCu after DLD – *1*, 25Cr13Ni2 after DLD with different structural states: *2* – after DLD, *3* – after DLD and high tempering; 03Cr17Ni14Mo3: *4* – after SLM with porosity of 0.5 %, *5* – after SLM and quenching with porosity 0.5 %, *6* – after SLM with porosity of 2 %

то для аустенитной стали этот показатель более четырех. Таким образом, в хромистых сталях (25Х13Н2 и 03Х17Н14М3) атомы азота концентрируются в гораздо более узкой поверхностной зоне по сравнению со сталью, содержащей незначительное количество атомов хрома. Известно, что атомам хрома в сталях термодинамически выгодно окружать себя атомами азо-

та [18 – 23], что, по всей вероятности, и происходит при азотировании сталей 25Х13Н2 и 03Х17Н14М3. Таким образом, атомы хрома являются препятствием для проникновения азота вглубь стали.

Дифрактограммы азотированных поверхностей сталей разного структурного класса позволяют определить фазовый состав упрочненного слоя (рис. 4). На

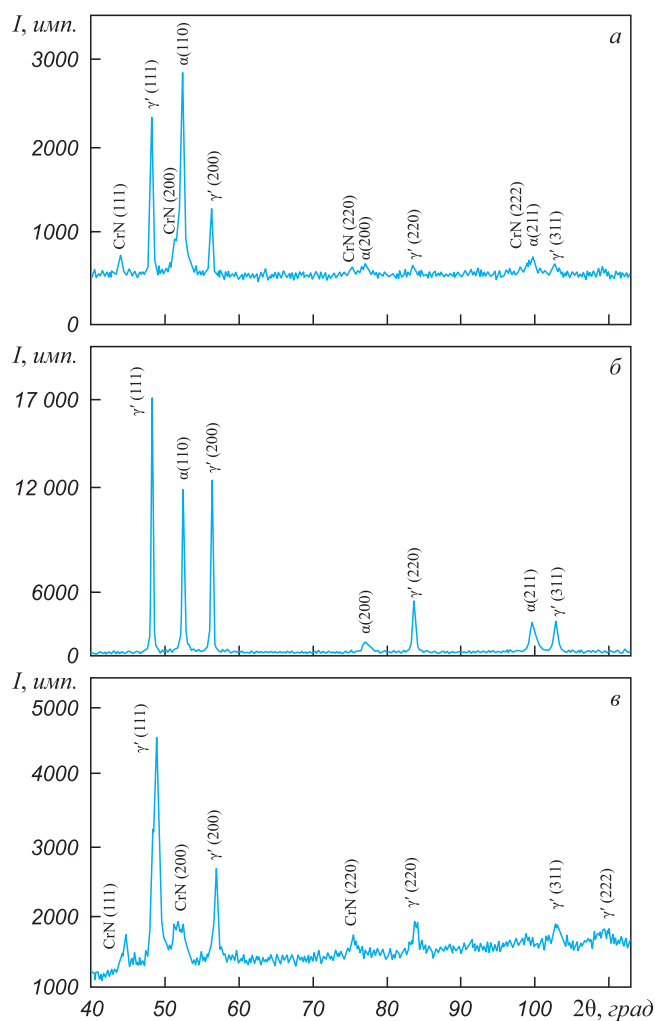


Рис. 4. Дифрактограммы азотированной поверхности сталей: а – 25Х13Н2 после ПЛВ; б – 09ХН2МД после ПЛВ; в – 316L после СЛП

Fig. 4. X-Ray analysis of the nitrided layers: а – 25Cr13Ni2 after DLD, б – 09CrNi2MoCu after DLD, в – 03Cr17Ni14Mo3 after SLM

дифрактограмме стали 09ХН2МД, кроме отражений от  $\alpha$ -твердого раствора с ОЦК кристаллической решеткой, присутствуют отражения от нитрида железа  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ -фаза) с ГЦК кристаллической решеткой (рис. 4, б). Однозначно установить присутствие в этой и других азотированных сталях более богатого азотом  $\epsilon$ -нитрида ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) с гексагональной кристаллической решеткой не удалось, так как все его дифракционные максимумы перекрываются с отражениями от других фаз. Единственным отражением, не накладывающимся на другие, является низкоинтенсивный пик  $\epsilon(101)$  с межплоскостным расстоянием  $1,61 \text{ \AA}$ , который экспериментально не фиксировался. На дифрактограмме стали 25Х13Н2 также фиксируются отражения от  $\alpha$ -фазы и  $\gamma'$ -нитрида, но кроме них, в структуре присутствует нитрид хрома CrN (рис. 4, а). Более высокие прочностные свойства мартенситной матрицы по сравнению с ферритной и присутствие нитрида хрома, по-видимому, обеспечи-

вают более высокое значение микротвердости поверхностного слоя стали 25Х13Н2. На дифрактограмме азотированного слоя стали 03Х17Н14М3 практически отсутствуют дифракционные отражения от матричного  $\gamma$ -твердого раствора. На поверхности формируется сплошной нитридный слой, состоящий из  $\gamma'$ -фазы и нитрида хрома (рис. 4, в), что обеспечивает максимальное значение микротвердости. Известно, что формирование  $\gamma'$ -фазы в аустенитной матрице существенно упрощено по сравнению с ее зарождением в  $\alpha$ -матрице, так как  $\gamma'$ -нитрид является, по сути,  $\gamma$ -твердым раствором с упорядоченным расположением атомов азота [24 – 25].

Как говорилось ранее, в сталях с неравновесной структурой, сформированной при высокоэнергетическом воздействии на материал, в том числе при лазерной перекристаллизации порошковых материалов, в процессе ХТО образуется более протяженный диффузионный слой, что объясняется влиянием дефектов кристаллического строения на диффузионную подвижность атомов. Исходя из этих соображений, ТО, проводимая после лазерной перекристаллизации, должна приводить к уменьшению толщины диффузионного слоя, образующегося при ХТО, так как при ТО уменьшается концентрация дефектов кристаллического строения. Оценку изменения дефектности сталей в процессе ТО проводили по изменению интегрального уширения дифракционных максимумов матричных фаз, которое зависит, в том числе, от концентрации дефектов в структуре. В стали 25Х13Н2 определяли уширение дифракционного пика  $\alpha(211)$ : после ПЛВ  $\beta_{211}$  составляло 1,21 град, а после ТО  $\beta_{211} = 0,77$  град. В аустенитной стали определяли уширение пика  $\gamma(311)$ : после СЛП  $\beta_{311} = 0,57$  град, после ТО  $\beta_{311} = 0,53$  град. Таким образом, ТО приводит к некоторому снижению концентрации дефектов кристаллического строения в аустенитной стали и существенному уменьшению их концентрации в мартенситной стали.

Микроструктура поперечных сечений азотированных образцов сталей 25Х13Н2 и 03Х17Н14М3 (рис. 2, з, д), а также графики зависимостей микротвердости от глубины азотированного слоя для этих сталей (рис. 3, линии 3 и 5) позволяют оценить влияние последующей ТО на характеристики диффузионных слоев. Из рис. 2, 3 видно, что в аустенитной стали дополнительная ТО не влияет ни на протяженность диффузионного слоя, ни на характер изменения микротвердости по глубине. В мартенситной стали диффузионный слой уменьшился очень незначительно: с 160 до 140 мкм, максимальная микротвердость азотированного слоя после ТО возросла, а характер ее изменения почти не поменялся. Однако глубина, на которой твердость падает до значения, характерного для сердцевины стали, стала чуть ниже.

Таким образом, идея о решающем влиянии концентрации дефектов кристаллического строения на пара-

метры диффузионного слоя не нашла подтверждения в проведенном эксперименте. В работе также исследовано влияние пористости образцов стали 03X17H14M3, полученных методом СЛП, на параметры диффузионного слоя. Для этого проведено построение зависимостей микротвердости от глубины азотированного слоя для образцов аустенитной стали с пористостью 0,5, 1,0 и 2,0 %. Показано, что пористость не оказывает влияния на параметры (толщину и микротвердость) диффузионного слоя (см. рис. 3, линии 4 и 6).

## Выводы

Проведен сравнительный анализ параметров диффузионных слоев, полученных при азотировании сталей различного состава, синтезированных методами лазерных аддитивных технологий. Показано, что при азотировании стали бейнитного класса 09XH2MД формируется слой толщиной 900 мкм, в котором наблюдается монотонное убывание микротвердости с максимального значения на поверхности 600 HV. В хромистых сталях мартенситного и аустенитного классов на поверхности присутствует слой толщиной 140 – 160 мкм максимальной твердости: для стали 25X13H2 800 HV, а для стали 03X17H14M3 1050 HV. После поверхностного слоя твердость плавно падает до ее значения в основном металле.

Методом рентгеновского фазового анализа определен фазовый состав азотированного слоя. В стали 09XH2MД, кроме  $\alpha$ -твердого раствора, в азотированном слое присутствует  $\gamma'$ -нитрид; в стали 25X13H2 –  $\alpha$ -твердый раствор,  $\gamma'$ - и CrN нитриды; в стали 03X17H14M3 на поверхности формируется сплошной нитридный слой из  $\gamma'$ - и CrN фаз.

Установлено, что последующая за лазерной перекристаллизацией термическая обработка и пористость перекристаллизованного объекта не оказывают влияния на параметры формируемого диффузионного слоя.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Tsvetkova E., Bazaleeva K., Smirnov A., Chekin I. Nitriding of martensitic steel after laser melting deposition // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2018. Vol. 1109. Article 012054.
2. Силина О.В., Балахнин А.Н., Симонов М.Ю. Комплексная деформационно-химико-термическая обработка системно-легированной низкоуглеродистой стали 10X3Г3МФ // Металловедение и термическая обработка металлов. 2016. № 2 (728). С. 54 – 58.
3. Малушин Н.Н., Валуев Д.В. Плазменная наплавка и азотирование наплавленных деталей горно-металлургического комплекса // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 12. С. 105 – 108.
4. Gronostajski Z., Widomski P., Kaszuba M. Influence of both hardfaced and nitrided layers on the durability of hot forging tools // Surface Innovations. 2018. Vol. 6. No. 4 – 5. P. 301 – 310.
5. Цих С.Г., Щеглов М.Е., Гришин В.И. Исследование закономерностей комбинированного упрочнения структуры поверхностного слоя стали 25X1MФ // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2002. № 3. С. 14 – 17.
6. Матросов М.Ю., Лясоцкий И.В., Кичкина А.А. и др. Особенности и классификация структур низкоуглеродистых низколегированных высокопрочных трубных сталей // Сталь. 2012. № 1. С. 65 – 74.
7. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращение в железе и стали. – М.: Наука, 1977. – 236 с.
8. Holland S., Wang X., Chen J. etc. Multiscale characterization of microstructures and mechanical properties of Inconel 718 fabricated by selective laser melting // Journals of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 784. P. 182 – 194.
9. Man C., Cui Z., Dong C. etc. The effect of sub-grain structure on intergranular corrosion on 316L SS fabricated via SLM // Materials Letters. 2019. Vol. 243. P. 157 – 160.
10. Shifeng W., Shuai L., Qingsong W. etc. Effect of molten pool boundaries on the mechanical properties of selective laser melting parts // Journal of Materials Processing Technology. 2014. Vol. 214. No. 11. P. 2660 – 2667.
11. Ni M., Liu S., Chen C. etc. Effect of heat treatment on the microstructural evolution of a precipitation-hardened superalloy produced by selective laser melting // Materials Science and Engineering: A. 2019. Vol. 748. P. 275 – 285.
12. Chen B., Moon S.K., Yao X. Strength and strain hardening of a SLM AlSi10Mg alloy // Scripta Materialia. 2017. Vol. 141. P. 45 – 49.
13. Saeidi K., Gao X., Zhong Y., Shen Y. Hardened austenite steel with columnar sub-grain structure formed by laser melting // Materials Science and Engineering: A. 2015. Vol. 625. P. 221 – 229.
14. Salman O.O., Gammer C., Chaubey A.K. etc. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of 316L steel synthesized by SLM // Materials Science and Engineering: A. 2019. Vol. 748. P. 205 – 212.
15. Базалева К.О., Цветкова Е.В., Балакирев Э.В. и др. Термическая стабильность ячеистой структуры аустенитного сплава, формируемой при селективном лазерном плавлении // Металлы. 2016. № 3. С. 31 – 39.
16. Riemer A., Leuders S., Thone M. On the fatigue crack growth behavior in 316L SS manufactured by SLM // Engineering Fracture Mechanics. 2014. Vol. 120. P. 15 – 25.
17. Birnbaum A., Steuben J., Barrick J. etc. Intrinsic strain aging,  $\Sigma 3$  boundaries, and origins of cellular substructure in additively manufactured 316L // Additive Manufacturing. 2019. Vol. 29. Article 100784.
18. Nadutov V.M. Hyperfine interactions in austenitic nitrogen steels // Proc. of the 3<sup>rd</sup> Int. Conf. “High Nitrogen Steels”, September, 14 – 16, 1993, Kiev, Ukraine. Ed. by V.G. Gavriljuk and V.M. Nadutov. 1993. P. 78 – 82.
19. Grujicic M., Owen W.S. Models of short-range order in a face-centered cubic Fe–Ni–Cr alloy with a high concentration of nitrogen // Acta Metallurgica et Materialia. 1995. Vol. 43. No. 11. P. 4201 – 4211.
20. McLellan R.B. Cell models for interstitial solid solution // Acta Metallurgica. 1982. Vol. 30. No. 1. P. 317 – 322.
21. Ko C., McLellan R.B. Thermodynamics of ternary Fe–Ni–N-austenites // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1983. Vol. 44. No. 7. P. 685 – 689.
22. Ko C., McLellan R.B. Thermodynamics of ternary nitrogen austenites // Acta Metallurgica. 1983. Vol. 31. No. 11. P. 1821 – 1827.
23. Numakura Hiroshi, Miura Masaaki etc. Nitrogen trapping to chromium in  $\alpha$ -iron studied by internal friction and magnetic after effect techniques // ISIJ Int. 1996. Vol. 36. No. 3. P. 290 – 299.
24. Суязов А.В., Усиков М.П., Могутнов Б.М. Исследование структурных превращений в сплавах железо-азот // Физика Металлов и Металловедение. 1976. Т. 42. № 4. С. 755 – 763.
25. Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Гладун О.В. Распределение азота в аустените Fe–N // Физика Металлов и Металловедение. 1990. № 3. С. 128 – 134.

Поступила в редакцию 18 ноября 2019 г.  
После доработки 18 ноября 2019 г.  
Принята к публикации 24 января 2020 г.

## NITRIDING OF STEELS OF VARIOUS STRUCTURAL CLASSES MANUFACTURED BY LASER ADDITIVE TECHNOLOGIES

*E.V. Tsvetkova*<sup>1</sup>, *K.O. Bazaleeva*<sup>2</sup>, *I.S. Chekin*<sup>1</sup>, *O.G. Klimova-Korsmik*<sup>3,4</sup>, *A.S. Zhidkov*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Bauman Moscow State Technical University (Bauman MSTU), Moscow, Russia

<sup>2</sup> RUDN University, Moscow, Russia

<sup>3</sup> Institute of Laser and Welding Technologies (ILWT) of SMTU, St. Petersburg, Russia

<sup>4</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU), St. Petersburg, Russia

<sup>5</sup> PJSC “Tupolev”, Moscow, Russia

**Abstract.** The authors have conducted a comparative analysis of diffusion layers of steels of various structural classes manufactured by complex technology including laser remelting of powder material and plasma nitriding. Parameters of diffusion layers of bainitic steel (Fe – 0.09 % C – 1 % Cr – 2 % Ni – 1 % Mo – 1 % Cu) and martensitic steel (Fe – 0.25 % C – 13 % Cr – 2 % Ni) manufactured by direct laser deposition (DLD) and austenitic steel (Fe – 0.03 % C – 17 % Cr – 14 % Ni – 3 % Mo) manufactured by selective laser melting (SLM) were investigated. During plasma nitriding at 540 °C for 24 h of martensitic and austenitic steels, diffusion layer of 140 – 160 μm was formed, additionally maximum microhardness of surface layer was 800 HV0.1 and 1050 HV0.1 and it is almost constant on thickness of 100 μm. Diffusing layer of bainitic steel is 900 μm and its microhardness monotonously decreases from the surface. Reinforcing phases of nitrided layer were determined by X-ray analysis: γ' (Fe<sub>4</sub>N) is fixed in the bainitic steel, γ' and CrN are fixed in martensitic and austenitic steels. Moreover on the surface of austenitic steel solid nitrided layer is formed. The influence of heat treatment after laser remelting of powder material was also studied. It was determined, that despite decreasing of crystal structure defects after heat treatment, the thickness of nitrided layer changes slightly. Also the authors have investigated the influence of porosity of austenitic steel on the thickness of nitrided layer. It was shown, that porosity of 0.5 – 2.0 % doesn't result in changing of diffusion layer's thickness.

**Keywords:** nitriding of steels, selective laser melting, direct metal deposition, diffusion layer, thermal treatment.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2020-1-63-70

### REFERENCES

1. Tsvetkova E., Bazaleeva K., Smirnov A., Chekin I. Nitriding of martensitic steel after laser melting deposition. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2018, vol. 1109, article 012054.
2. Silina O.V., Balakhnin A.N., Simonov M.Yu., Sharifova E.G., Markarova K.V. Complex deformation and thermochemical treatment of system-alloyed low-carbon steel 10Kh3g3MF. *Metal Science and Heat Treatment*. 2016, vol. 58, no. 1, pp. 111–115.
3. Malushin N.N., Valuev D.V. Plasma surfacing and nitriding of deposited parts for mining and metallurgical complex. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2012, no. 12, pp. 105–108. (In Russ.).
4. Gronostajski Z., Widomski P., Kaszuba M. Influence of both hardened and nitrided layers on the durability of hot forging tools. *Surface Innovations*. 2018, vol. 6, no. 4-5, pp. 301–310.
5. Tsikh S.G., Sheheglov M.E., Grishin V.I. Combined hardening of the surface layer structure of steel 25Kh1MF. *Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse*. 2002, no. 3, pp. 14–17. (In Russ.).
6. Matrosov M.Yu., Lyasotskii I.V., Kichkina A.A., D'yakov D.L., Efimov A.A. Microstructure in low-carbon low-alloy high-strength pipe steel. *Steel in Translation*. 2012, vol. 42, no. 1, pp. 84–93.
7. Kurdyumov G.V., Utevskii L.M., Entin R.I. *Prevrashchenie v zheleze i stali* [Transformation in iron and steel]. Moscow: Nauka, 1977, 236 p. (In Russ.).
8. Holland S., Wang X., Chen J., Cai W., Yan F., Li L. Multiscale characterization of microstructures and mechanical properties of Inconel 718 fabricated by selective laser melting. *Journals of Alloys and Compounds*. 2019, vol. 784, pp. 182–194.
9. Man C., Cui Z., Dong C., Kong D., Liu T., Chen S., Wang X. The effect of sub-grain structure on intergranular corrosion on 316L SS fabricated via SLM. *Materials Letters*. 2019, vol. 243, pp. 157–160.
10. Shifeng W., Shuai L., Qingsong W., Yan C., Sheng Z., Yusheng S. Effect of molten pool boundaries on the mechanical properties of selective laser melting parts. *Journal of Materials Processing Technology*. 2014, vol. 214, no. 11, pp. 2660–2667.
11. Ni M., Liu S., Chen C., Zhang X., Zhou K. Effect of heat treatment on the microstructural evolution of a precipitation-hardened superalloy produced by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*. 2019, vol. 748, pp. 275–285.
12. Chen B., Moon S.K., Yao X. Strength and strain hardening of a SLM AlSi10Mg alloy. *Scripta Materialia*. 2017, vol. 141, pp. 45–49.
13. Saeidi K., Gao X., Zhong Y., Shen Y. Hardened austenite steel with columnar sub-grain structure formed by laser melting. *Materials Science and Engineering: A*. 2015, vol. 625, pp. 221–229.
14. Salman O.O., Gammer C., Chaubey A.K., Eckert J., Scudino S. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of 316L steel synthesized by SLM. *Materials Science and Engineering: A*. 2019, vol. 748, pp. 205–212.
15. Bazaleeva K.O., Tsvetkova E.V., Balakirev E.V., Smurov I.Yu., Yadroitsev I. Thermal stability of the cellular structure of an austenitic alloy after selective laser melting. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016, vol. 2016, no. 5, pp. 424–430.
16. Riemer A., Leuders S., Thone M. On the fatigue crack growth behavior in 316L SS manufactured by SLM. *Engineering Fracture Mechanics*. 2014, vol. 120, pp. 15–25.
17. Birnbaum A., Steuben J., Barrick J. etc. Intrinsic strain aging, Σ3 boundaries, and origins of cellular substructure in additively manufactured 316L. *Additive Manufacturing*. 2019, vol. 29, article 100784.
18. Nadutov V.M. Hyperfine interactions in austenitic nitrogen steels. In: *Proc. of the 3<sup>rd</sup> Int. Conf. "High Nitrogen Steels", September, 14-16, 1993, Kiev, Ukraine*. Gavriljuk V.G., Nadutov V.M. eds. 1993, pp. 78–82.
19. Grujicic M., Owen W.S. Models of short-range order in a face-centered cubic Fe–Ni–Cr alloy with a high concentration of nitrogen. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1995, vol. 43, no. 11, pp. 4201–4211.
20. McLellan R.B. Cell models for interstitial solid solution. *Acta Metallurgica*. 1982, vol. 30, no. 1, p. 317–322.
21. Ko C., McLellan R.B. Thermodynamics of ternary Fe–Ni–N-austenites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1983, vol. 44, no. 7, pp. 685–689.
22. Ko C., McLellan R.B. Thermodynamics of ternary nitrogen austenites. *Acta Metallurgica*. 1983, vol. 31, no. 11, pp. 1821–1827.

23. Numakura Hiroshi, Miura Masaaki, etc. Nitrogen trapping to chromium in  $\alpha$ -iron studied by internal friction and magnetic after effect techniques. *ISIJ Int.* 1996, vol. 36, no. 3, pp. 290–299.
24. Suyazov A.V., Usikov M.P., Mogutnov B.M. Investigation of structural transformation in iron-nitrogen alloys. *Physics of Metals and Metallography.* 1976, vol. 42, no. 4, pp. 69–77.
25. Gavriluk V.G., Nadutov V.M., Gladun O.V. Distribution of nitrogen in Fe–N austenite. *Physics of Metals and Metallography.* 1990, vol. 69, no. 3, pp. 129–135.

**Acknowledgements.** The authors are grateful to Smirnov A.E., the Assist. Professor of the Chair of Materials Science of Bauman MSTU, for participation in the work and to OJSC “Titan-Avanguard” for the provided samples of steel 03Kh17N14M3 synthesized by selective laser melting.

**Funding.** The work was financially supported by RFBR in the framework of scientific project No. 19-33-01152.

**Information about the authors:**

**E.V. Tsvetkova**, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Materials Science”* (tsvetkovaev@bmstu.ru)

**K.O. Bazaleeva**, *Cand. Sci. (Phys.-math.), Leading Engineer-Technologist of Additive and Edge Technologies Centre* (bazaleevak@mail.ru)

**I.S. Chekin**, *Master of the Chair “Materials Science”* (ilya.chekin@gmail.com)

**O.G. Klimova-Korsmik**, *Cand. Sci. (Eng.), Head of Material Research Department, Assist. Professor of Higher School of Physics and Materials Technology* (o.klimova@lts.ru)

**A.S. Zhidkov**, *Leading Engineer-Technologist* (alex001k@gmail.com)

Received November 18, 2019

Revised November 18, 2019

Accepted January 24, 2020

---