

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.785.532:669.141.3

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2020.91.0.7

## ШВИДКІСНЕ ТЕРМОЦИКЛІЧНЕ АЗОТУВАННЯ ЦЕМЕНТОВАНИХ СТАЛЕЙ

Чейлях О.П.<sup>1</sup>, Мак-Мак Н.Є.<sup>1</sup>, Чейлях Я.О.<sup>2</sup><sup>1</sup>ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет»<sup>2</sup>ТОВ «МЕТІНВЕСТ БІЗНЕС СЕРВІС»

**Анотація.** Запропоновано використання швидкісного термоциклічного азотування цементованих конструкційних сталей для формування градієнтних метастабільних фазово-структурних модифікацій у насичених шарах, що забезпечує додаткове зміцнення з ефектом самозміцнення в процесі випробувань на зношування (або експлуатації) та підвищення відносної зносостійкості.

**Ключові слова:** цементация, швидкісне термоциклічне азотування, метастабільний аустеніт, мартенсит, зносостійкість.

### Вступ

Підвищення зносостійкості багатьох видів деталей машин та інструменту досі залишається актуальним завданням сучасного матеріалознавства. Одним з найбільш ефективних способів підвищення зносостійкості металевих матеріалів є хіміко-термічна обробка, особливо, цементация, азотування, нітроцементация та ін. У низці випадків потрібні підвищені твердість, зносостійкість тонкого поверхневого шару в поєднанні з достатньою глибиною дифузійно насиченого шару, що має забезпечити підвищення комплексу зазначених властивостей, а також втомної довговічності, ударної в'язкості та ін. Окремо зазначені операції ХТО це завдання не вирішують, що вимагає комплексного підходу в розробці нових способів ХТО. У процесі їхньої розробки створення і використання метастабільних станів аустеніту здатне здійснити додатковий внесок у формування підвищеного комплексу зазначених властивостей.

### Аналіз публікацій

На сьогодні відомо багато переваг використання азотування, яке підвищує опір зношування і корозії та механічні властивості деталей машин [1, 2]. Істотним недоліком традиційного азотування є велика тривалість технологічного циклу в кілька десятків годин, і підвищена крихкість азотованого шару [3, 4]. Розроблено новий спосіб швидкісного термоциклічного ціанування низьковуглецевих сталей [5], який забезпечує суттєве підвищення зносостійкості за рахунок насичення одночасно вуглецем та азотом за умови значного скорочення режиму поверхневого зміцнення. Однак для високовуглецевих ста-

лей ця технологія не апробувалася. Цементация досягається значно більша глибина дифузійно зміцненого шару, однак не забезпечує дуже високої твердості тонкого поверхневого шару. До того ж у більшості відомих робіт присутність залишкового аустеніту ( $A_{\text{зал}}$ ) вважається шкідливою і навіть бракувальною ознакою [6], а його метастабільність і здатність до деформаційного мартенситного перетворення зазвичай не враховується і навіть ігнорується. Між тим, використання деформаційної метастабільності  $A_{\text{зал}}$  та його перетворення в мартенсит деформації в процесі зношування в тонкому поверхневому шарі є додатковим і дуже ефективним чинником підвищення зносостійкості [7]. Інформація щодо комплексного поєднання різних видів ХТО з урахуванням використання метастабільності аустенітної фази для підвищення зносостійкості в літературі не зустрічається.

### Мета і постановка завдання

Метою дослідження є підвищення комплексу зносостійкості й механічних властивостей конструкційних сталей формуванням комбінованих дифузійно насичених шарів із використанням метастабільності залишкового аустеніту та скорочення режиму поверхневого зміцнення.

### Матеріал і методика дослідження

Зразки сталі 18X2H4MA розміром 10x10x27 мм піддавалися попередній цементации у твердому карбюризаторі (Березовський карбюризатор із додаванням 15 % бури) за умови температури 930 °С протягом 12 год, охолодження разом із піччю, з отри-

манням товщини цементованого шару 1,2...1,3 мм. Після цементації проводилося швидкісне термоциклічне азотування (ШПЦА) у середовищі карбаміду з нагріванням НВЧ за режимом нагрівання-охолодження  $1000 \leftrightarrow 20$  °С. Швидкість нагріву становила 3,5 с, час руху індуктора – 5 с, гартувальне середовище – концентрат воднополімерний ПК-М, кількість циклів – від 2 до 12. Насичувальним середовищем був шар порошку карбаміду ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ), отриманий на поверхні зразків після змочування зразка ПК-М.

Металографічні дослідження мікроструктури зразків проводили на мікрошліфах з травленням 4% розчином азотної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ) у спирті на оптичних мікроскопах «Nikon Eclipse L150», «Neophot-21» і «Axiovert-40MAT» з приставкою аналізу зображення за допомогою персонального комп'ютера зі збільшенням в 500 разів, електронного сканувального мікроскопа JEOL JSM-5510LV, оснащеному EDS системою. На поперечних мікрошліфах здійснювали панорамну зйомку мікроструктури від поверхні до серцевини зразків. Проводився мікрорентгено-спектральний аналіз хімічного складу по глибині насиченого шару.

Твердість зразків вимірювали методом Роквела, мікротвердість структурних складових вимірювали на приладах NOVOTEST T3-MKB1, FM-300 tester (Future-Tech Corp.) за ГОСТ 2999-75. Як індентор використовували правильну чотиригранну алмазну піраміду з кутом при вершині  $136^\circ$ , навантаження становило 100 г.

Випробування на зношування за умови сухого тертя-ковзання проводили на машині МІ-1М за схемою «колодка (випробуваний зразок) – ролик (контрольне тіло)», що обертався зі швидкістю  $500 \text{ с}^{-1}$  (лінійна швидкість

у зоні тертя – 1,31 м/с). Час зношування становив: частковий – між зважуваннями – 3 хв, загальний – 72 хв. Твердість ролика зі сталі 45 дорівнювала 52 НRC. Зважування проводилося на аналітичних вагах із дискретністю  $\pm 0,0001$  г. Коефіцієнт відносної зносостійкості визначали за такою формулою:

$$\text{за} \quad \varepsilon_T = \frac{\Delta m_e}{\Delta m_{sp}}, \quad (1)$$

де  $\Delta m_e$ ,  $\Delta m_{sp}$  – відповідно втрата маси еталона і зразка за однаковий час зношування (кг) (30 хв). Як еталон використовувався зразок відпаленої сталі 45 твердістю 180 НВ.

### Результати дослідження

У цій роботі розроблено нову технологію комплексного поверхневого зміцнення, що поєднує цементацію і подальше швидкісне термоциклічне азотування з нагріванням НВЧ для додаткового підвищення зносостійкості конструкційних сталей [8]. Перевагою такої обробки є те, що циклічні нагрів і охолодження деталі здатні прискорювати дифузійні процеси за рахунок створення термічних напружень у поверхневому шарі та скорочувати час обробки. Так само відбувається економія електроенергії за рахунок того, що нагрівається не вся деталь, а тільки її поверхня [9].

Мікроструктура насиченого шару сталі 18X2H4MA після цементації містить високовуглецеву ферито-карбідну суміш. Після проведення двох циклів ШПЦА на поверхні цементованих зразків сталі 18X2H4MA утворюється зміцнений шар (рис. 1, а) завтовшки 0,07...0,14 мм, що складається з твердого розчину вуглецю й азоту в  $\alpha$ -залізі з включеннями карбонітридних фаз типу Fe (N, C).

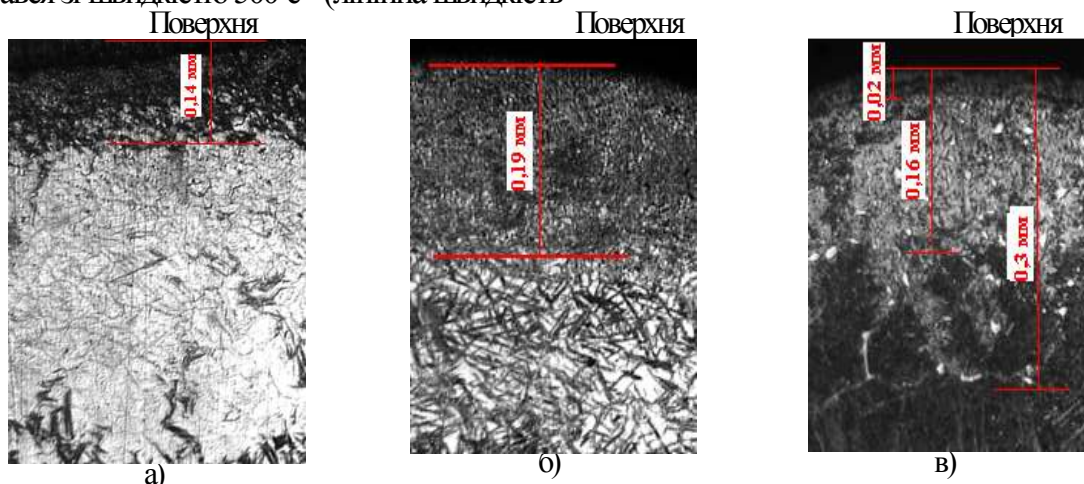


Рис. 1. Мікроструктури цементованого шару зразків сталі 18X2H4MA після ШПЦА з кількістю циклів: а) 2; б) 7; в) 12

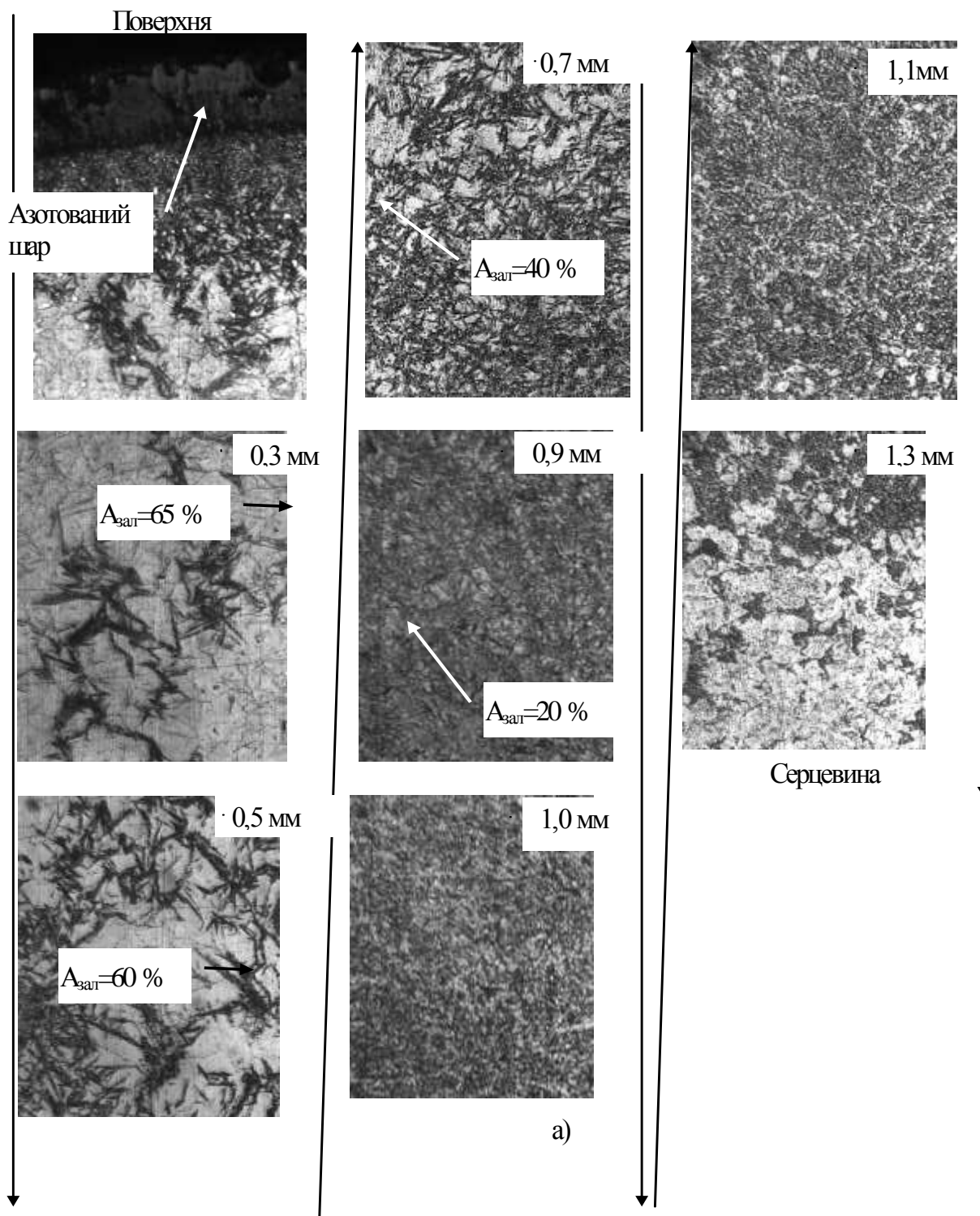
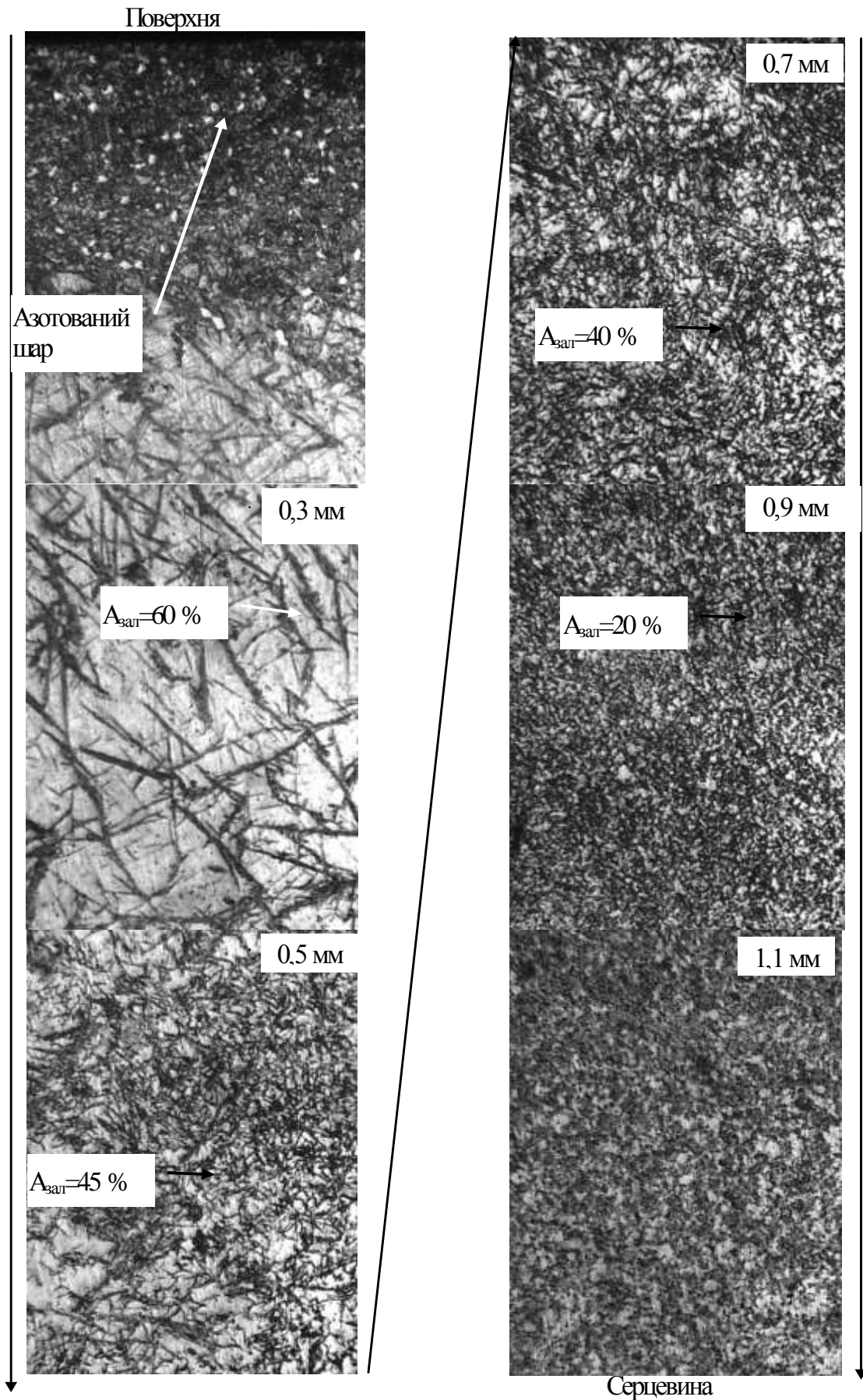


Рис. 2. Мікроструктура цементованої сталі 18X2H4MA після ШПЦА з нагрівом НВЧ (1000 °С↔20 °С), (x500x3): а – два цикли (початок)



б)  
Рис. 2. Мікроструктура цементованої сталі 18X2H4MA після ШПЦА з нагрівом НВЧ (1000 °С ↔ 20 °С), (x500x3): б – сім циклів (закінчення)

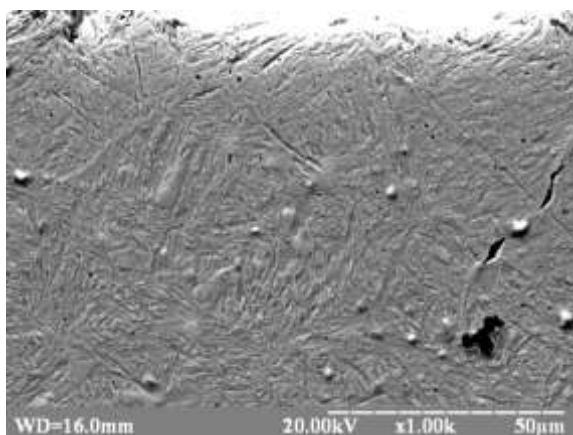


Рис. 3. Мікроструктура поверхневого шару цементованої сталі 18X2H4MA після семи циклів ШПЦА

Мікротвердість цього комплексно насиченого вуглецем і азотом шару змінюється від 6500..7000 МПа на поверхні до 2400..2800 МПа на межі розділу з науглецьованим шаром [8]. Потім структура трансформується до аустенітно-мартенситно-карбідної з великим вмістом ( $\approx 70\%$ )  $A_{\text{зал}}$ .

Водночас у деяких місцях цього шару зустрічаються нітриди твердістю 7000..11000 МПа. Із зростанням кількості циклів до 7..12 товщина зміцненого шару збільшується до 0,2..0,4 мм (рис. 2, б, в), його структура подрібнюється, спостерігаються також окремі великі карбонітридні включення (рис. 3).

Після всіх 12 циклів обробки твердість поверхні зразків становить HRA71..72, а мікротвердість 6500..7000 МПа. Далі до глибини 1,1..1,2 мм спостерігаються високі значення мікротвердості (HV 5300..6700 МПа), тому що за азотованим шаром іде зона високовуглецевого мартенситу. Спостерігаються дрібні частинки карбідів, які рівномірно розподілені по всій поверхні.

Кількісний металографічний аналіз за глибиною зміцненого шару сталі показав, що після двох циклів обробки на відстані 0,1..0,4 мм від поверхні зміст  $A_{\text{зал}}$  становить  $\sim 65..70\%$ , на глибині 0,4..0,5 мм його кількість зменшується до 60%, вміст мартенситу у цьому разі збільшується (рис. 2, а).

Після семи циклів кількість  $A_{\text{зал}}$  зменшується і становить на відстані 0,1..0,4 мм від поверхні  $\sim 60..63\%$ , на глибині 0,4..0,5 мм – 45% (рис. 2, б). Далі на глибині 0,6..0,7 мм зміцненого шару кількість залишкового аустеніту зменшується до 40%,

після чого поступово виявляється ферито-перлітна структура основного металу.

Особливістю сформованої структури є отримання додатково зміцненого тонкого карбонітридного шару на глибині 0,1..0,4 мм і збереження  $A_{\text{зал}}$  на більшій глибині й у значно більшій кількості, ніж після стандартної термічної обробки.  $A_{\text{зал}}$  є метастабільною фазою, яка в процесі зношування повністю або частково перетворюється в мартенсит деформації внаслідок деформаційного мартенситного  $\gamma_{\text{зал}} \rightarrow \alpha'$  перетворення за умови зношування (ДМПЗ). Зміна структури за товщиною шару відбувається закономірно, таким чином, формується градієнтна структура з відповідною градієнтною зміною властивостей по перетину насиченого зміцненого шару.

Випробування на зносостійкість в умовах сухого тертя-ковзання металу по металу ( $\epsilon_r$ ) показують більш високий опір зношуванню комплексно зміцнених зразків протягом тривалого часу (72 хв), ніж цементованих і загартованих сталей без проведення ШПЦА. Втрата маси зразків у процесі зношування відбувається рівномірно. Найбільш високу відносну зносостійкість мають зразки після семи циклів із ШПЦА ( $\epsilon_r=4,1$ ) (рис. 4).

Це відбувається за рахунок формування сприятливого аустенітно-мартенситної мікроструктури, яка диспергована карбонітридами за умови оптимальних режимів обробки. Додатковий внесок у підвищення зносостійкості здійснює оптимальний розвиток  $\gamma \rightarrow \alpha'$  ДМПЗ у поверхневому робочому шарі з отриманням високодисперсного мартенситу деформації в контактуючому поверхневому шарі, що викликає ефект додаткового самозміцнення та підвищення зносостійкості [7]. Одночасно відбувається динамічне дисперсійне старіння (ДДС), яке пов'язано з виділенням високодисперсних карбонітридних частинок у пересічених вуглецем і азотом поверхневих шарах безпосередньо в процесі тертя та зношування [7].

Зі збільшенням кількості циклів до 12 відносна зносостійкість знижується. Це можна пояснити надмірною дестабілізацією аустеніту за рахунок виділення дисперсних карбідів і карбонітридів, як наслідок – зменшенням кількості  $A_{\text{зал}}$ , що значно знижує роль  $\gamma_{\text{зал}} \rightarrow \alpha'$  ДМПЗ у процесі поверхневого самозміцнення.

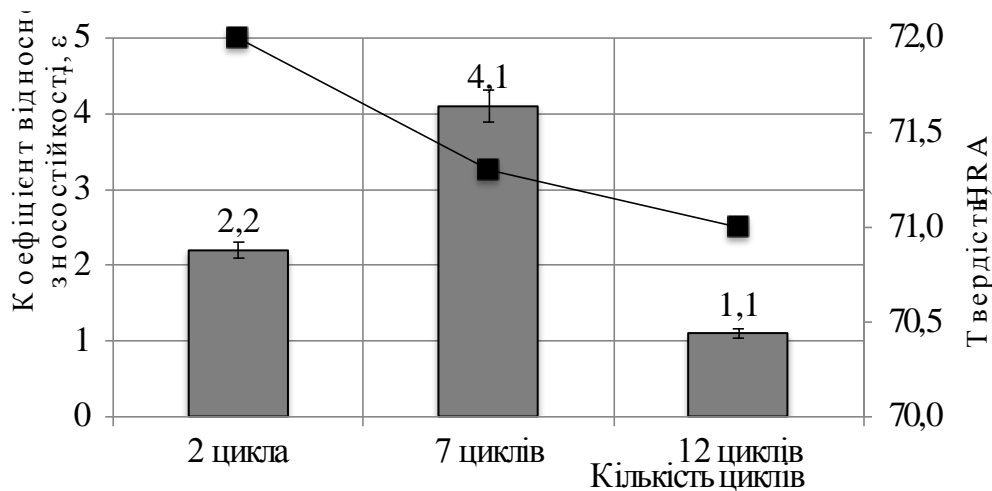


Рис. 4. Вплив кількості циклів ШПЦА на коефіцієнт відносної адгезійної зносостійкості в умовах сухого тертя ковзання металу по металу і твердість цементованої сталі 18X2H4MA

### Висновки

1. Запропоновано нову технологію комплексного поверхневого зміцнення, що поєднує цементацію і подальше швидкісне термоциклічне азотування (ШПЦА) з нагріванням НВЧ для додаткового підвищення зносостійкості конструкційних сталей, яка суттєво скорочує процес насичення азотом. За допомогою ШПЦА ефективно отримання додатково зміцненого тонкого карбонітридного шару цементованих сталей зі збереженням  $A_{\text{зал}}$ , здатного до  $\gamma$ - $\alpha'$  ДМПЗ, на більшій глибині і в значно більшій кількості, ніж після стандартної термічної обробки.

2. Установлено градієнтну зміну мікроструктури цементованого шару конструкційної сталі 18X2H4MA після швидкісного термоциклічного азотування із закономірним зменшенням вмісту  $A_{\text{зал}}$  і збільшенням кількості мартенситу гарту відповідно до закономірної зміни вмісту вуглецю по глибині науглецьованого шару.

3. Оптимальні режими розробленої технології ШПЦА з нагрівом НВЧ можуть бути рекомендовані для комплексного поверхневого зміцнення, зокрема для відновлення зношених деталей обладнання, яке працює в складних умовах зношування з одночасним термоциклоуванням.

### Література

1. Czerwinski F. Thermochemical Treatment of Metals // Heat Treatment – Conventional and Novel Applications. – 2012. – Vol. 5. – P. 73–112.
2. Emamian Ali. A Study on Wear Resistance, Hardness and Impact Behaviour of Carburized Fe-Based Powder Metallurgy Parts for Automot-

ive Applications // Materials Sciences and Applications. – 2012. – Vol. 3. – P. 519–522.

3. Гордей А.Э., Гришин В.И. Технология химико-термической обработки и эксплуатационные свойства карбонитридных слоев стали 25X2M1Ф // Всероссийская научно-техническая конференция студентов Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии. – 2012.
4. Гурьев А.М., Хараев Ю.П., Гурьева О.А., Лыгденов Б.Д. Исследование процессов диффузии в стали при циклическом тепловом воздействии // Современные проблемы науки и образования. – 2006. – № 3 – С. 65–66.
5. Спосіб ціанування сталевих виробів. Патент №108814 (Україна) / Я.О. Чейлях, О.П. Чейлях, Ю.Ю. Куцотеля, Г.В. Шейченко / МПК С23С 8/74, С23С 8/02, С23С 8/76, заявл. 07.04.2014, опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11.
6. Асонов А.Д. Химико-термическая обработка зубчатых колес // Современная технология термической обработки деталей машин / МДНПП. – Москва, 1968. – Сб. 1. – С. 75–92.
7. Чейлях А.П. Экономнолегированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии. – Мариуполь: ПГТУ, 2009. – 483 с.
8. Чейлях А.П., Караваева Н.Е. Влияние скоростного термоциклического азотирования на фазово-структурное состояние цементованной конструкционной стали // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: м-лы V Междунар. научн.-техн. конф. под общ. ред. А.Н. Фесенко. – Краматорск: ДГМА, 2015. – С. 177–178.
9. Ляшенко Б.А., Рутковский А.В., Кумуржи А.Ю. Применение ионно-плазменного термоциклического азотирования для повышения прочности технологического оборудования // Науковий вісник Херсонської державної морської академії. – 2013. – № 2(9). – С. 191–196.

## References

1. Czerwinski F. Thermochemical Treatment of Metals. Heat Treatment – Conventional and Novel Applications. 2012. Vol. 5. P. 73-112.
2. Emamian Ali. A Study on Wear Resistance, Hardness and Impact Behaviour of Carburized Fe-Based Powder Metallurgy Parts for Automotive Applications. Materials Sciences and Applications. 2012. Vol. 3. P. 519-522.
3. Tekhnologiya khimiko-termicheskoy obrabotki i ekspluatatsionny'e svoystva karbonitridny'kh sloev stali 25Kh2MIF / A.E. Gordej, V.I. Grishin. Vserossiyskaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya studentov Studencheskaya nauchnaya vesna: Mashinostroitel'ny'e tekhnologii. 2012. [in Russian].
4. Gur`ev A.M., Kharayev Yu.P., Gur`e-va O.A., Ly`gdenov B.D. Issledovanie processov diffuzii v stali pri ciklicheskom teplovom vozdeystvii. Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya. 2006. No. 3 P. 65-66. [in Russian].
5. Sposib czi anuvannya stalevikh virobiv / Patent №108814 (Ukrayina) /Chejlyakh Ya.O., Chejlyakh O.P., Kuczomelya Yu.Yu., Shejchenko G.V./ MPK S23S 8/74, S23S 8/02, S23S 8/76, zayavl. 07.04.2014, opubl. 10.06.2015, Byul. no. 11. [in Ukrainian].
6. Assonov A.D. Khimiko-termicheskaya obrabotka zubchaty'kh koles. Sovremennaya tekhnologiya termicheskoy obrabotki detalej mashin / MDNIP. Moskva, 1968. Sb. 1. P. 75-92. [in Russian].
7. Chejlyakh A.P. Ekonomologirovanny'e metastabil'ny'e splavy i uprochnyayushhie tekhnologii. Mariupol': PGTU, 2009. 483 p. [in Russian].
8. Chejlyakh A.P., Karavaeva N.E. Vliyanie skorostnogo termociklicheskogo azotirovaniya na fazovo-strukturnoe sostoyanie cementovannoy konstrukcionnoy stali. Perspektivny'e tekhnologii, materialy i oborudovanie v litejnom proizvodstve: m-ly V Mezhdunar. nauchn.-tekh. konf. pod obshh. red. A.N. Fesenko. Kramatorsk: DGMA, 2015. P. 177-178. [in Russian].
9. Lyashenko B.A., Rutkovskij A.V., Kurnurzhi A.Yu. Primenenie ionno-plazmennogo termociklicheskogo azotirovaniya dlya povysheniya prochnosti tekhnologicheskogo oborudovaniya. Nauchnij viznik Khersonskoy derzhavnoy mors'koy akademii. 2013. No. 2(9). P. 191-196. [in Russian].

**Чейлях Александр Петрович**, д.т.н., проф., проректор з науково-педагогічної роботи, (0629) 446630, [aleksandr.chejlyakh@gmail.com](mailto:aleksandr.chejlyakh@gmail.com)  
ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», вул. Університетська, 7, м. Маріуполь, 87555, Україна.

**Мак-Мак Наталія Євгенівна**, к.т.н., кафедра матеріалознавства та перспективних технологій, [mammal.n.e.pstu@gmail.com](mailto:mammal.n.e.pstu@gmail.com)  
ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», вул. Університетська, 7, м. Маріуполь, 87555, Україна.

**Чейлях Ян Александрович**, к.т.н., керівник центру, [yan.chejlyakh@gmail.com](mailto:yan.chejlyakh@gmail.com)  
ТОВ «МЕТІНВЕСТ БІЗНЕС СЕРВІС», вул. 12-го квітня, 78, м. Запоріжжя, 69001, Україна.

**High-speed thermo-cyclic nitriding carburized steels**

**Abstract.** The task of developing new methods of chemical and heat treatment (CHT), aimed at increasing wear resistance, mechanical properties and reducing length of process operations seems to be quite vital. The objective of the work is development of a method of complex surface strengthening of structural steels with application of the mechanism of additional self-strengthening at wear. Suggested is application of high-speed thermo-cyclic nitriding of carburized structural steels for formation of gradient meta-stable phase-structural modifications in saturated layers. Specimens of 18Cr2Ni4Mo steel underwent preliminary carburization in solid carburetor at 930 °C temperature for 12 hours it leading to obtaining a carbonized layer 1.2...1.3 mm in thickness. Then high-speed thermocyclic nitriding (HSTCN) was carried out in carbamide medium with CHT heating, according to heating-cooling mode 1000↔20 °C, the number of thermo cycles being 2 to 12. The following investigation methods were applied: metallographic, scanning electronic microscopy, durometric, wear testing, according to dry friction-sliding metal against metal mode. As a result of combined CHT with thermo-cycling a thin nitrated layer 0.07...0.14 mm thick is formed on the surface (following 2 HSTCN cycles) and up to 0. thick (after 12 HSTCN cycles) with increased nitrogen and carbon content. Further structure along the depth of the carbonized layer consists of high-carbon martensite, carbonitrides and increased amount of residual austenite ( $A_{res}$ ). Along the depth of the saturated layer the microstructure is changed in gradient: the amount of  $A_{res}$  and carbonitrides is reduced, while the amount of quenching martensite is increased. Depending upon the number of HSTCN cycles relative wear resistance is extremely maximally changed with maximum ( $\varepsilon=4,1$ ) at 7 cycles.  $A_{res}$  is meta-stable and undergoes deformation induced martensite transformation  $\gamma_{res} \rightarrow \alpha'$  in the process of wear testing (DIMIWT) in the thin surface layer, it bringing some additional contribution into deformational self-strengthening and improvement of relative wear resistance. Thus, improvement of wear resistance ensures additional amount on nitrides and carbonitrides in the preliminarily carbonized and then nitrated steel layer, as well as high-carbon martensite and increased amount of meta-stable  $A_{res}$  (45...70%), that undergoes  $\gamma_{res} \rightarrow \alpha'$ . DIMIWT. Thermocyclic character of additional nitriding ensures grain refinement, it promoting improvement in steel impact strength.

**Key words:** carburizing, high-speed thermo-cyclic nitriding, meta-stable austenite, martensite, wear resistance.

**Cheiliakh Oleksandr**, DSc. (Eng.), Prof., (0629)446630, aleksandr.cheilyakh@gmail.com SHEI «Pryazovskyi State Technical University», vul. Universytets'ka 7, Mariupol, 87555, Ukraine.

**Мак-Мак Natalia**, PhD (Eng.), Department of Material Science and Advanced Technologies, mammal.n.e.pstu@gmail.com

SHEI «Pryazovskyi State Technical University», vul. Universytets'ka 7, Mariupol, 87555, Ukraine.

**Cheilyakh Yan**, PhD (Eng.), center manager, yan.cheilyakh@gmail.com

LLC «METINVEST BUSINESS SERVICES», April 12 str., 78, Zaporozhye, 69001, Ukraine.

#### **Скоростное термоциклическое азотирование цементованных сталей**

*Аннотация.* Предложено использование скоростного термоциклического азотирования цементуемых конструкционных сталей для формирования градиентных метастабильных фазово-структурных модификаций в насыщенных слоях, что обеспечивает дополнительное упрочнение и с эффектом самоупрочнения в процессе

испытаний на изнашивание (или эксплуатации) и повышение относительной износостойкости.

**Ключевые слова:** цементация, скоростное термоциклическое азотирование, метастабильный аустенит, мартенсит, износостойкость.

**Чейлях Александр Петрович**, д.т.н., проректор по научно-педагогической работе, (0629) 446630, aleksandr.cheilyakh@gmail.com,

ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», ул. Университетская, 7, г. Мариуполь, 87555, Украина.

**Мак-Мак Наталия Евгеньевна**, к.т.н., кафедра материаловедения и перспективных технологий, mammal.n.e.pstu@gmail.com,

ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», ул. Университетская, 7, г. Мариуполь, 87555, Украина.

**Чейлях Ян Александрович**, к.т.н., руководитель центра, ООО «МЕТИНВЕСТ БИЗНЕС СЕРВИС», yan.cheilyakh@gmail.com,

ул. 12-го апреля, 78, г. Запорожье, 69001, Украина.