

Э. И. ВРЖАЩ,

кафедра технологии металлов и дерева

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИАНИРОВАННОГО СЛОЯ СТАЛИ 20

Основываясь на том положении, что при цианировании одновременно протекают процессы науглероживания и азотирования стали, принято считать, что в цианированном слое образуются фазы, соответственные азотированному слою, но более сложные и менее изученные.

В большинстве работ, посвященных изучению структуры фаз, принадлежащих системе железо-азот, полученные данные в общих чертах близки между собой [1, 2, 3, 4, 5]. В них указывается на наличие в поверхности азотированного слоя гексагональной решетки ϵ — фазы, соответствующей соединению Fe_2N . В слоях, полученных при температурах процесса ниже 650° , наблюдается γ' — фаза, соответствующая нитриду Fe_4N . γ — фаза имеет решетку гранцентрированного куба с параметром $a = 3,784\text{—}3,804\text{Å}$. Указывается также, что параметр решетки ϵ — фазы изменяется с увеличением содержания в слое азота в пределах:

$$a = 2,70\text{—}2,78\text{Å} \text{ и } c = 4,33\text{—}4,44\text{Å}.$$

Однако в указанных работах, к сожалению, не приводятся рентгенометрические константы ϵ — фазы, что весьма усложняет процесс ее идентификации.

Н. Ф. Вязников и А. А. Юргенсон [6], исследовавшие структуру фаз цианированного слоя, также обнаружили на его поверхности ϵ и γ' — фазы, количество которых с повышением температуры процесса уменьшается. Д. А. Про-

Косикин и П. М. Аржанный [7] утверждают, что на поверхности цианированного слоя образуется карбонитридная фаза, имеющая сложную кубическую решетку, подобную решетке магнитного окисла железа (Fe_3O_4) с параметром a к. н. ф. = $8,50\text{Å}$.

Для выяснения состава структурных фаз цианированного слоя стали 20, полученного при различных режимах, проводились рентгенографические исследования.

Оборудование и методика исследования

Исследования проводились на установке УРС-50-И, состоящей из рентгеновского аппарата, рентгеновской трубки, гониометра ГУР-3 со счетчиком Гейгера, электронно-измерительной схемой регистрации рентгеновских квантов и записывающего устройства.

Дифракционная картина автоматически записывалась при помощи интегрирующей схемы и самописца с синхронизированным движением образца, счетчика и бумаги. Определение нулевых установок образца и счетчика проводилось с точностью $\pm 0,005^\circ$.

С целью уменьшения ошибки измерения интенсивности линий, связанной со случайными флуктуациями среднего числа отражающих кристаллов, образцы во время съемки вращались в своей плоскости со скоростью 20 об/мин.

Для рентгенографирования образцов были выбраны следующие режимы:

1. Излучение Fe — нефльтрованное, при напряжении 25 кВ и силе тока — 8 мА.

Шкала 1000 имп/сек.

2. Постоянная времени — 2 сек.

3. Скорость движения счетчика — 1 гр/мин.

4. Скорость движения диаграммной бумаги — 240 мм/час.

5. Ограничивающая щель: высота — 2 мм,

ширина — 1 мм.

6. Приемная щель: высота — 8 мм,

ширина — 0,25 мм.

Расчет диффрактограмм проводился в следующей последовательности:

а) нумеровались все линии;

б) оценивалась их интенсивность;

в) измерялась действительная длина диффрактограммы и определялся ее масштаб K (число мм на 1°);

г) измерялось расстояние (1) от начала диффрактограммы до центра пика;

д) вычислялись углы диффракции для каждого пика;

е) по вычисленным углам определялись значения межплоскостных расстояний.

Ошибка определения положения пика на диффрактограмме, в нашем случае, не превышает 0,002—0,005 единиц.

Исследуемые образцы представляли собой цилиндрики, диаметром 12 мм и высотой 6 мм с продольным срезом, площадью 30 мм². Кроме съемки на диффрактометре, проводилась дополнительная съемка рентгенограмм по методу съемки от шлифа в камере РКД, диаметром 57,3 мм.

Для получения отражений от всех плоскостей кристаллических решеток изучаемых фаз, съемка производилась при углах падения рентгеновских лучей на отражающую плоскость шлифа в 25 и 45°.

Съемка велась на Fe — нефильтрованном излучении при напряжении 25 кВ и силе тока 12 мА, экспозиция составляла 30—40 мин.

Таблица 1

№ образца	Режимы цианирования		Термическая обработка после цианирования	Характеристика цианированного слоя			Примечание
	температура °С	выдержка в час		глубина в мм	твердость	микротвердость кг/мм ²	
1	850	—	—	—	156Н _в	—	Образец № 1, заготовлен из стали 20; не подвергался никакой термической обработке.
72	850	1	закалка	0,22	42—45R _c	1050	Во всех случаях
108	850	3	закалка	0,55	60—62R _c	1155	закалка проводилась
№ 2	850	3	закалка, отпуск при 100°	0,56	61—63R _c	1155	от температуры
№ 4		3	закалка, отпуск при 250°	0,55	56—58R _c	850	процесса в воду

Расчет рентгенограмм и их сравнение с соответствующими диффрактограммами показали полную тождественность диффракционных картин.

Данные об исследуемых образцах приведены в таблице № 1.

Кроме образцов, изготовленных из стали 20 (табл. 1), рентгенографированию также подвергался минерал Fe_3O_4 , который являлся эталоном при идентифицировании карбонитридной фазы со сложной кубической решеткой. Диффрактограммы Fe_3O_4 и образца № 1 (сталь 20) даны на фигурах 1 и 2.

Результаты исследования

Образец 72

На диффрактограмме поверхности цианированного слоя (фиг. 3) четко зафиксированы линии карбонитрида со сложной кубической решеткой (Fe_3O_4), а также линии аустенита (γ — фаза), мартенсита (α — фаза) и линии малой интенсивности FeO ($2,146\text{A}^\circ$). ϵ — фаза не обнаружена.

На расстоянии 0,10 мм от поверхности слоя карбонитридная фаза и FeO не обнаружены.

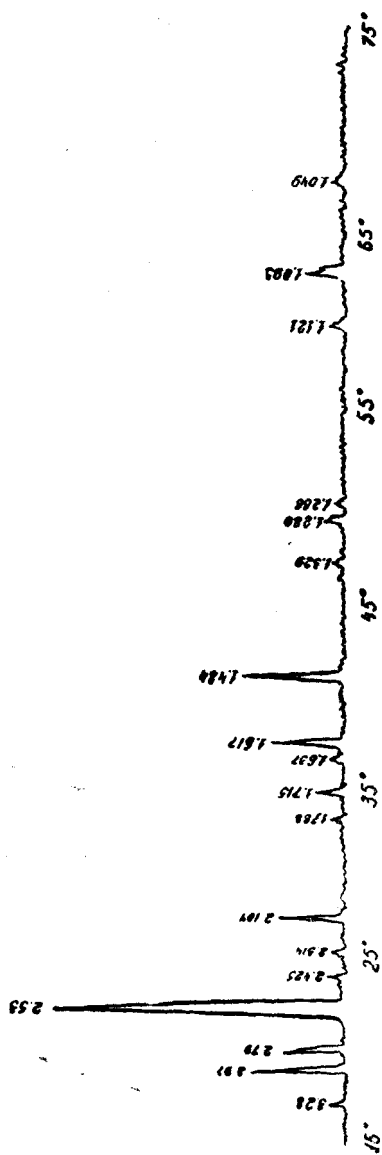
На фиг. 4б дана рентгенограмма поверхности цианированного слоя образца № 72.

Образец № 108

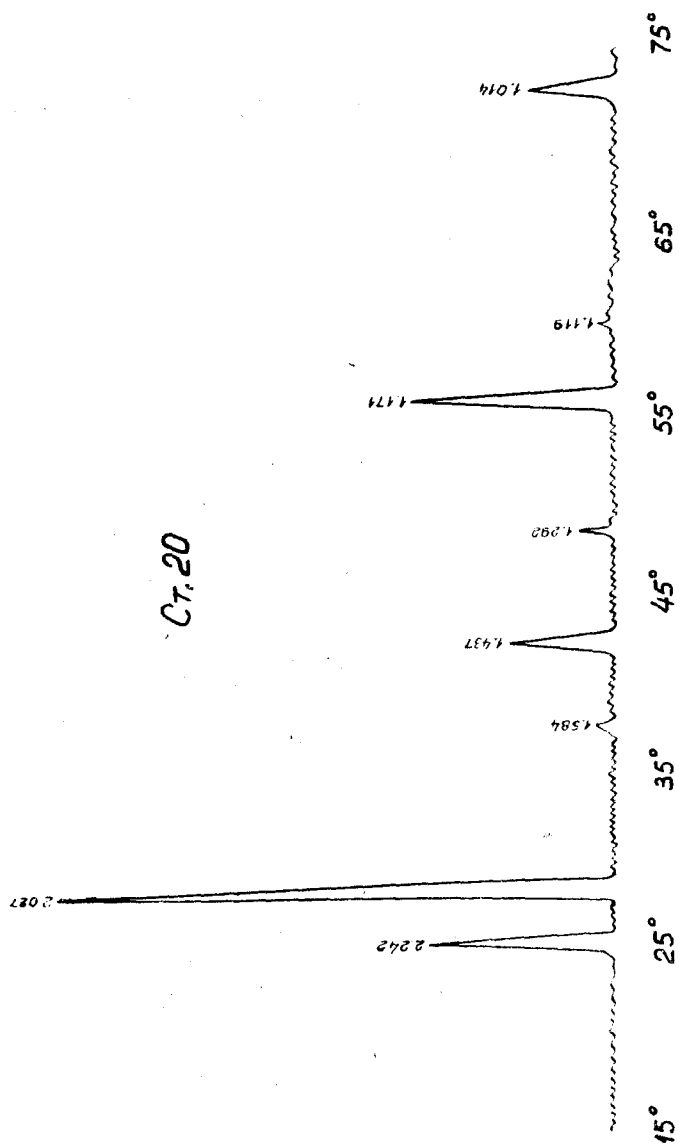
Диффрактограмма поверхности цианированного слоя, полученного при выдержке, равной 3 часам (фиг. 5), существенно отличается от диффрактограмм слоя, полученного при длительности процесса 1 час (фиг. 3) и нецианированного образца (фиг. 2).

На диффрактограмме образца № 108 наблюдается большое количество линий, весьма четких в области углов 25 — 28° . Ввиду отсутствия достаточно надежных рентгенометрических констант карбидных, нитридных и карбонитридных фаз, провести полную расшифровку этой диффрактограммы весьма затруднительно.

На диффрактограмме (фиг. 5) зафиксированы линии γ — фазы (аустенита), карбонитридной фазы со сложной кубической решеткой (Fe_3O_4). Слабая линия $2,18\text{A}^\circ$ указывает на присутствие в структуре слоя γ' — фазы, соответствующей нитриду Fe_4N . В структуре слоя наблюдается зна-

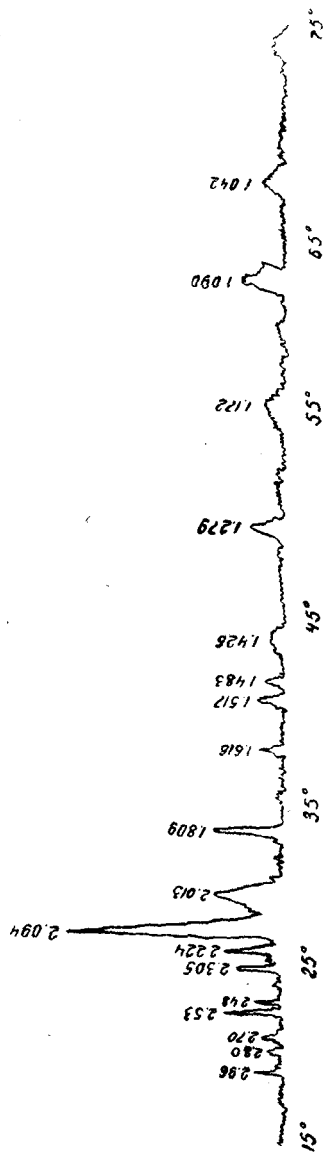


Фиг. 1. Диффрактограмма Fe₃O₄.



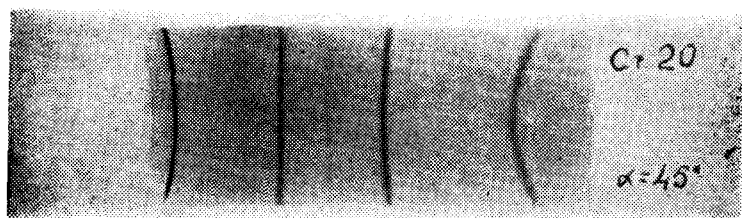
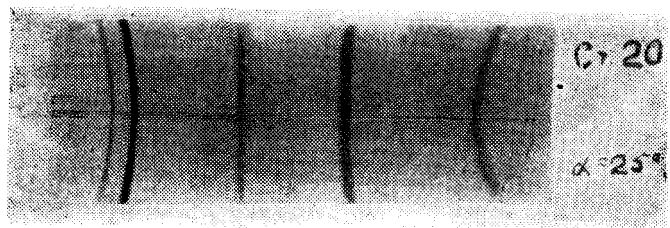
Фиг. 2. Диффрактограмма стали 20.

№ 72

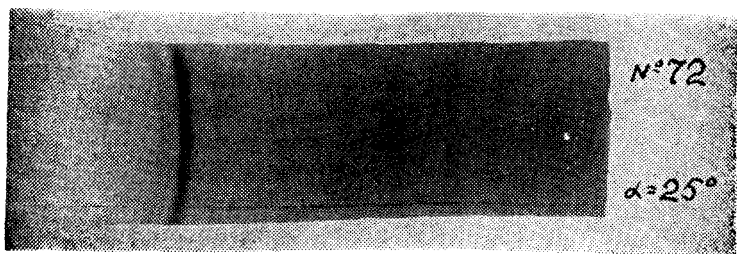
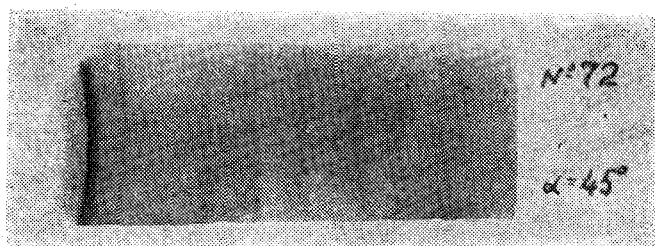


Фиг. 3. Диффрактограмма поверхности наннированного слоя образца № 72.

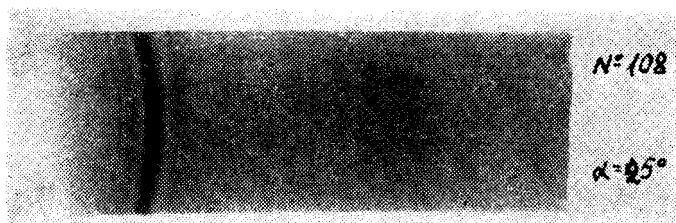
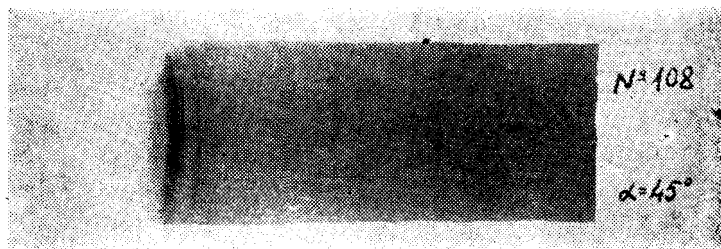
Фиг. 4. Рентгенограммы поверхности цианированного слоя стали 20.



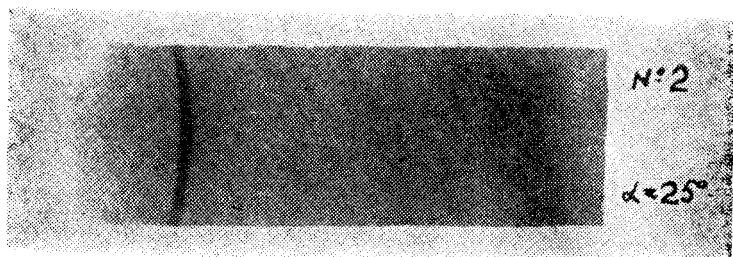
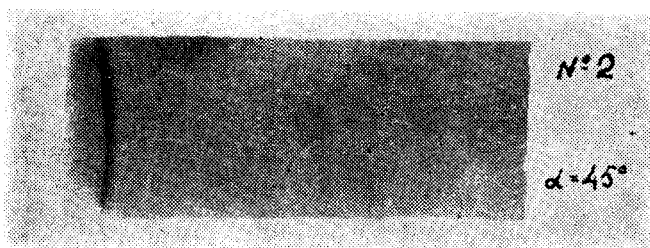
а



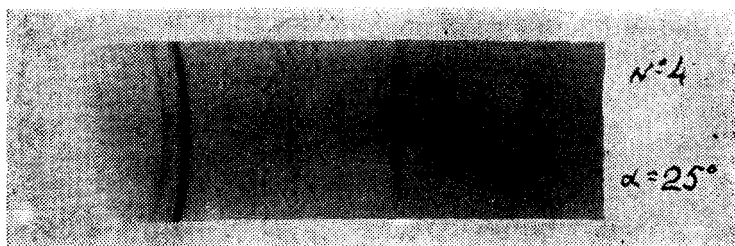
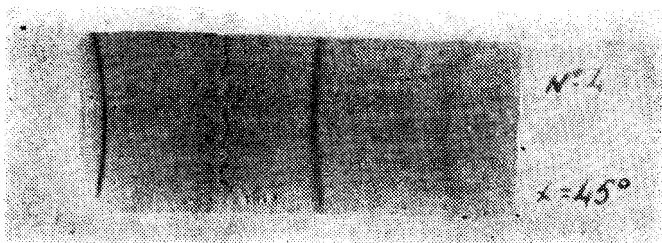
б



B



Г



д

чительное количество цементита, который, на наш взгляд, в данном случае можно назвать карбонитридом, типа Fe_3C .

Следует отметить, имеющиеся литературные данные рентгенометрических констант цементита существенно отличаются друг от друга [5, 8, 9] (таблица 2).

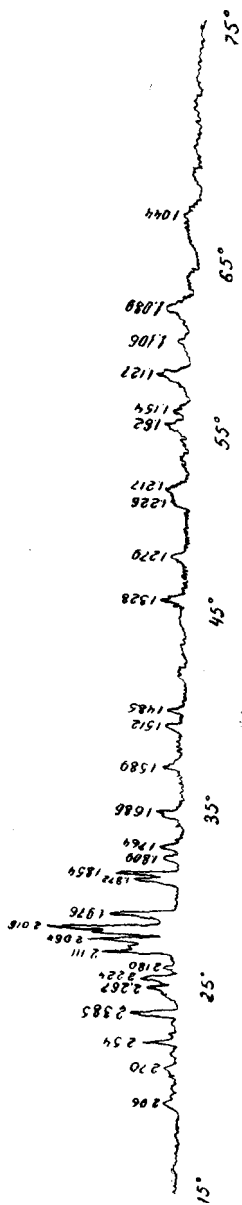
Основные линии диффрактограммы образца № 108 наиболее близки к данным работы [9], (таблица 2). Линии азотистого мартенсита на диффрактограмме выражены слабо ($2,031\text{Å}$).

Это явление, видимо, следует объяснить весьма мелкодисперсным состоянием его.

Для более полной расшифровки структурных фаз цианированного слоя образца № 108 необходимо дополнительно провести электронномикроскопический анализ.

Однако уже расшифрованные фазы дают возможность сделать вывод, что сочетание в составе слоя фазовых структур цементита, карбонитридов, нитридов, мартенсита, аустенита обеспечивают цианированному слою малоуглеродистой конструкционной стали, полученному при длительности про-

№ 108



Фиг. 5. Диффрактограмма поверхности цианированного слоя образца № 108.

цесса 3 часа, максимальную твердость ($R_c = 63$) и износостойчивость [10].

На диффрактограмме же цианированной поверхности, полученной при выдержке 1 час (фиг. 3), линии цементита и γ' — фазы не обнаружены. В силу этого твердость образца № 72 оказалась не высокой (42—45 R_c).

На основании рентгенографического исследования структурных фаз цианированного слоя, полученного при выдержках в один и три часа, можно сделать вывод, что одночасовая выдержка процесса при цианировании стали 20 недостаточна.

Аустенит способен еще свободно растворять в себе цементит. В силу этого при закалке от температуры процесса в цианированном слое отсутствует цементит и γ' — фаза, придающие слою большую твердость и износостойчивость.

На фиг. 4в дана рентгенограмма поверхности цианированного слоя образца № 108.

На глубине 0,10 мм от поверхности слоя γ' — фаза не обнаружена, линии карбонитридной фазы (Fe_3O_4) малоинтенсивны, наблюдаются более четкие линии мартенсита (таблица 2).

Образец № 2

Образец № 2 после цианирования по режимам образца № 108 ($t^\circ = 850^\circ$; $\tau = 3$ часа) и закалке в воде подвергался отпуску при температуре 100° .

На диффрактограмме (фиг. 6), видимо за счет наложения линий различных фаз (α -и γ — фазы), наблюдается некоторая их размытость в области углов 25 — 28° .

Структурные фазы образца № 2 отличаются от фаз образца № 108 меньшей тетрагональностью мартенсита и несколько большим его количеством. В структуре слоя также наблюдаются фазы карбонитрида (Fe_3O_4), γ — фазы (аустенита) и легированного азотом цементита (таблица 2). Несколько большее в слое количество мартенсита и вызвало некоторое повышение твердости образца № 2, в сравнении с образцом № 108 (таблица 1). Рентгенограмма поверхности цианированного слоя образца № 2 дана на фиг. 4 г.

Образец № 4

На диффрактограмме (фиг. 7) зафиксированы линии α — фазы (мартенсита с малой тетрагональностью) и две слабые линии азотистого цементита (таблица 2). Этим и

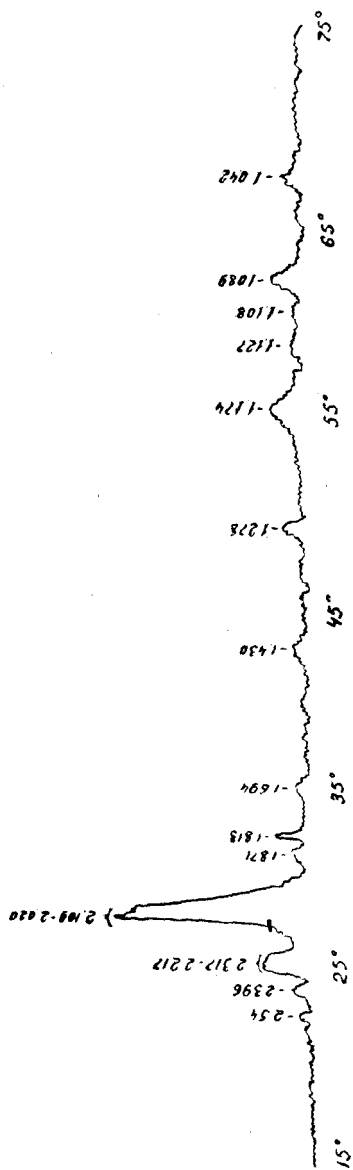
Исследуемые образцы															
№ 1		№ 72				№ 108				№ 2		№ 4		Fe ₃ O ₄	
		поверхность слоя		глубина слоя 0,10 мм		поверхность слоя		глубина слоя 0,10 мм							
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
		13	2,96			12	2,96							33	2,97
		6	2,80											22	2,79
		9	2,70			11	2,70								
								6	2,63						
		28	2,53			28	2,54	8	2,54	5	2,54			100	2,530
		13	2,48												
						36	2,385	30	2,388	10	2,396	3	2,388		
		21	2,305	22	2,304	15	2,288	25	2,302		2,317				
						25	2,267	27	2,261						
28	2,242			13	2,235	15	2,246			24		23	2,237		
		7	2,224			28	2,224	28	2,226		2,217				
						12	2,180	8	2,182						
		28	2,146												
						59	2,111	60	2,107		2,109			22	2,104
		100	2,094	100	2,086	39	2,094	100	2,090	100					
						71	2,064	74	2,072						
100	2,027			48	2,034	66	2,031	78	2,032		2,020	100	2,026		
		24	2,013			100	2,015	71	2,020						
						55	1,976	38	1,979						
						35	1,872	24	1,869	11	1,872				
						50	1,854	30	1,857			3	1,857		
		32	1,809	18	1,815	15	1,809	26	1,812	20	1,813				
						17	1,764	10	1,768						

FeO по [12]		Fe ₃ C по [9]		Fe ₃ C по [8]		Fe ₃ C по [5]		Fe ₄ N по [11]		Рентгенограмма аустенита С α=2,62А°	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
70	2,470	80	2,371	2,380	79	2,370					
		50	2,260								
		60	2,212								
100	2,140							100	2,180		
		70	2,105	2,104		2,100					2,090
		70	2,063	2,065							
		100	2,004	2,001							
		70	1,971	1,970	77	1,974					
		70	1,862	1,850	50	1,869	40	1,880			
		80	1,849								
											1,811
		60	1,759	1,760	31	1,760					

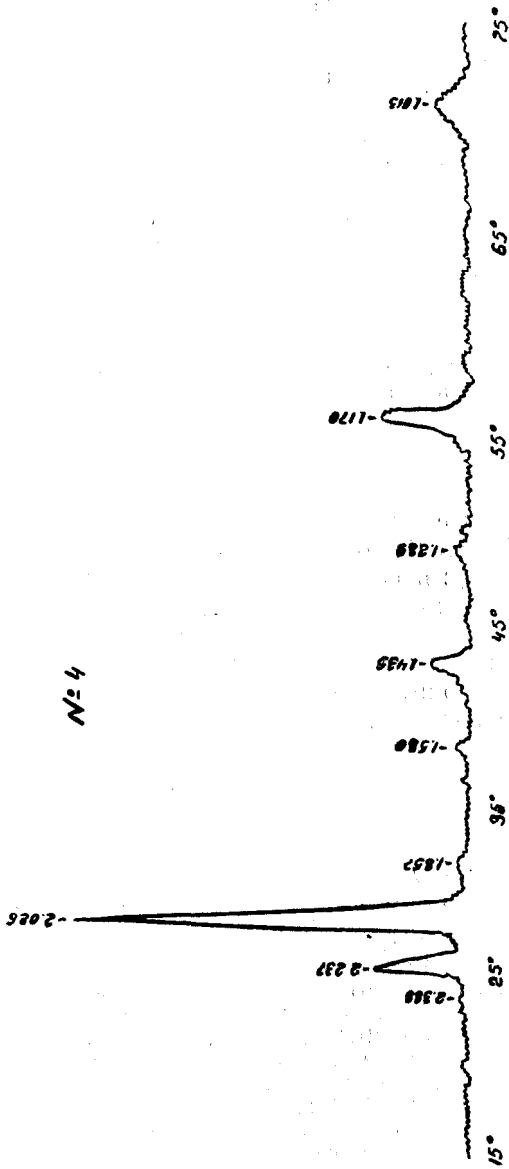
Исследуемые образцы															
№ 1		№ 72				№ 108				№ 2		№ 4		Fe ₃ O ₄	
		поверхность слоя		глубина слоя 0,10 мм		поверхность слоя		глубина слоя 0,10 мм							
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
						20	1,686	8	1,686	5	1,694				
		6	1,616			7	1,616							26	1,617
3,7	1,584					17	1,589	6	1,596			3	1,580		
		11	1,517												
						13	1,512	6	1,510						
		10	1,483			15	1,485							35	1,484
17	1,437	54	1,426	7	1,431			6	1,415	8	1,430	9	1,435		
						21	1,328	5	1,332					2	1,329
3,5	1,292	16	1,279	12	1,280	14	1,279	14	1,281	11	1,278	2	1,289	6	1,280
						15	1,226	11	1,223						
						15	1,217							2	1,210
				5	1,203			10	1,199						
32	1,174	10	1,172	13	1,177			11	1,172	19	1,174	22	1,170		
						21	1,162								
						16	1,154								
0,5	1,119					29	1,127	11	1,127	5	1,127			6	1,121
						12	1,106	8	1,104	4	1,108				
		17	1,090	11	1,091	22	1,089	19	1,093	14	1,089			14	1,093
		10	1,042	6	1,043	12	1,044	8	1,046	8	1,042			5	1,049
12	1,014											8	1,013		

FeO по [12]		Fe ₃ C по [9]		Fe ₃ C по [8]		Fe ₃ C по [5]		Fe ₄ N по [11]		Рентгенограмма аустенита С a=2,62Å°		
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	
80	1,510	70	1,682		1,680	46	1,681					
		30	1,634			14	1,636					
		70	1,584		1,580							
		70	1,509				20	1,508				
		30	1,401				20	1,402				
40	1,293	80	1,325		1,321	129	1,332	20	1,332			
		70	1,222			133	1,220					
		80	1,211			12	1,201					
		80	1,188			6	1,192					
		90	1,158		1,160	100	1,159					
		70	1,148		1,150							
		80	1,124		1,126	62	1,130	30	1,136			
		80	1,102		1,105	383	1,124					
												1,092
												1,045

№ 2



Фиг. 6. Диффрактограмма поверхности цианированного слоя образца № 2.



Фиг. 7. Диффрактограмма поверхности цинированного слоя образца № 4.

следует объяснить некоторое снижение твердости и микро-
твердости цианированного слоя, подвергнутого отпуску при
температуре 250° (таблица 1).

Рентгенограмма поверхности цианированного слоя об-
разца № 4 дана на фиг. 4 д.

Рассчитанная нами теоретическая рентгенограмма Σ —
фазы с параметрами гексагональной решетки $a = 2,75\text{Å}$ и $c = 4,40\text{Å}$ оказалась сходной с фотографией рентгенограммы Σ — фазы, приведенной в работе [2], но совершенно отлична от фотографии рентгенограммы Σ — фазы, данной в работе [1].

Однако во всех исследуемых нами образцах в цианиро-
ванном слое, полученным при температуре процесса 850° , Σ — фаза не была обнаружена.

Выводы

1. Структурные фазы, образующиеся в цианированном слое стали 20, зависят от режимов процесса цианирования и последующей термической обработки.

2. При температуре процесса 850° Σ — фаза (Fe_2N) не обнаружена.

3. В слое, полученном при выдержке 3 часа, наблюдается наиболее благоприятное сочетание фаз в структуре цианированного слоя стали 20, обеспечивающее его наиболее высокую твердость и износостойчивость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Селинский Я. П. и Чернышев В. В. Цианирование сепараторного железа. «Вестник металлопромышленности», 1934, № 6, стр. 87—94.

2. Палатник Л. С. Исследование системы N + сталь. «Журнал технической физики», 1936, т. VI, вып. 4, стр. 583—604.

3. Фукс М. Я. и Аронсон Э. В. Рентгенографическое исследование азотированного слоя углеродистой и легированных сталей. «Журнал технической физики», 1954, т. XXIV, вып. 8, стр. 1448—1454.

4. Пинскер З. Г. и Каверин С. В. Электроннографическое исследование структуры гексагональных нитридов железа, ДАН СССР, 1954, т. XCVI, № 3, стр. 519—522.

5. Лютцау В. Г. Рентгеноструктурное исследование «белой корочки», образующейся на трущейся поверхности. «Трение и износ в машинах», 1956, М., Сб. II.

6. Вязников Н. Ф. и Юргенсон А. А. Газовое цианирование (нитроцементация). «Металлург», 1940, № 7, стр. 24—32.

7. Прокошкин Д. А. и Аржанный П. М. Структура и свойства стали, «Сб. трудов института стали им. И. В. Сталина», 1954, т. XXX.
8. Палатник Л. С., Любарский И. М., Любченко А. П., Таианко И. А. О фазовом составе цементованного слоя стали. «Физика металлов и металловедение», 1955, т. 1, вып. 3, стр. 500—505.
9. Азинцев Г. и Арбузов. О состоянии карбида, образующегося при изотермическом распаде аустенита. «Журнал технической физики», 1950, т. XX, вып. 1.
10. Островский И. М., Вржаш Э. И., Селянцев Г. М. Производственные испытания цинированных режущих инструментов. «Известия Иркутского сельскохозяйственного института», 1958, вып. VIII.
11. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, ГИТТЛ, 1952.
12. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов ГГИ, М., 1957.