

Э. И. ВРЖАЩ, В. А. ЧУСОВ, Е. Т. ЮЦИС

ДИФФУЗИЯ СЕРЫ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГАЗОВОМ СУЛЬФОЦИАНИРОВАНИИ

В процессе приработки сульфоцианированных поверхностей сера, присутствующая в значительном количестве в наружной сульфидной зоне, выполняя роль смазки, предотвращает образование задира и увеличивает износостойкость. Очевидно, что после того, как в процессе работы эта активная сульфидная пленка будет удалена, влияние сульфидирования (без учета миграции серы) на износостойкость прекратится и дальнейшее сопротивление изнашиванию будет уже оказывать лежащий под сульфидной пленкой цианированный слой. Можно предполагать, что диффузионное проникновение серы в более глубокие зоны слоя будет способствовать увеличению его износостойкости.

Задача настоящего исследования и заключалась в выяснении способности серы диффундировать в поверхностную зону цианированного слоя, полученного на конструкционной углеродистой стали при высокотемпературном газовом сульфоцианировании.

Методика исследования

Сульфоцианированию подвергались образцы, изготовленные из стали 40 ($C = 0,41\%$; $S = 0,030\%$) при температурах 750, 780, 830, 870° и длительности 2 часа. Эксперименты проводились на установке «ИСХИ-5».

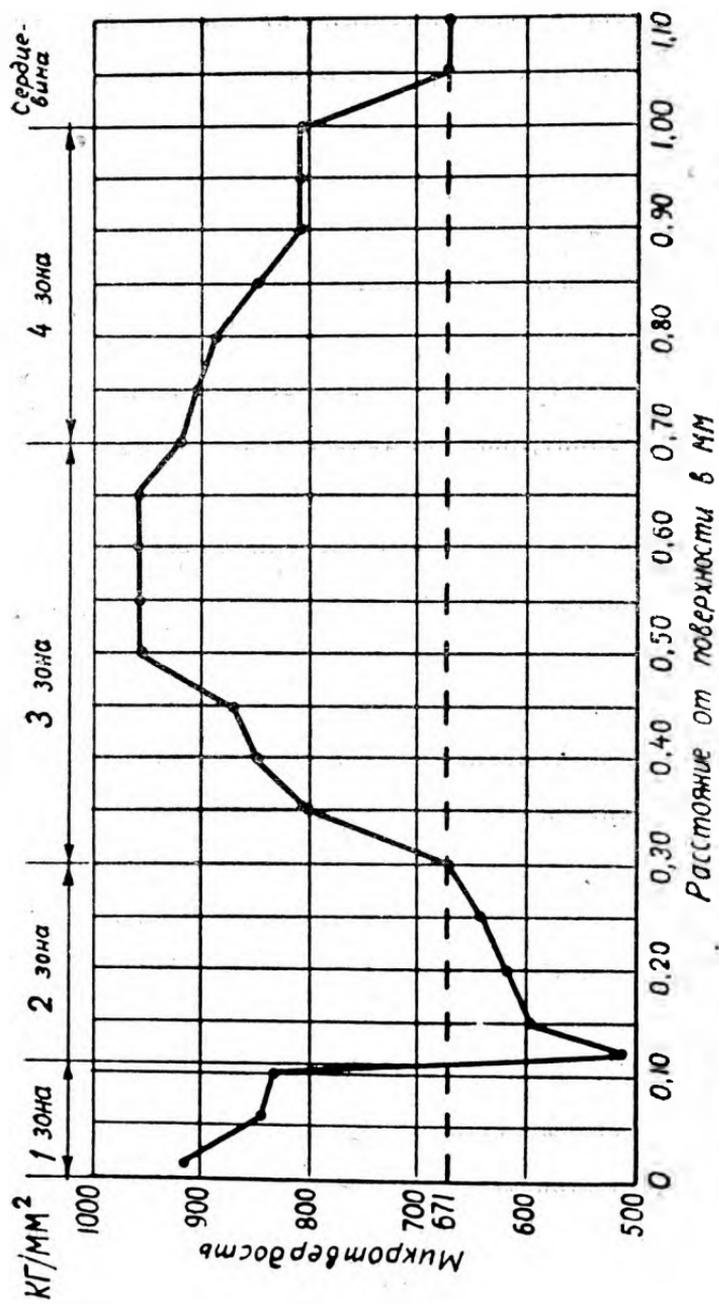


Рис. 1. Микротвердость сульфонирированного слоя, полученного на растворе «Х».

В качестве углеродо-серосодержащего карбюризатора использовался раствор органических соединений серы в бензоле в двух вариантах: в первом случае концентрация серы на 1 кг раствора составляла 12 г (раствор «Х»); во втором — 3,36 г (раствор «У»).

Подача раствора в муфель печи капельная — 50 кап/мин. В качестве азотирующего карбюризатора использовался аммиак — 1,25 л/мин.

Через каждые 0,06 мм с поверхности образцов снималась стружка для послойного химического анализа на серу, углерод и азот. Для установления более точного характера диффузии серы в цианированный слой по всей его глубине (без учета миграции), тонкая поверхностная пленка толщиной в 5 мк, содержащая повышенное количество серы (2,35—2,40%) предварительно снималась и при дальнейших исследованиях не учитывалась.

Образцы, предназначенные для металлографических и микротвердостных исследований, закаливались в воде до 45—52 НРС. Микрошлифы травились в 4% растворе азотной кислоты в спирте.

Результаты исследования

Результаты исследования сульфоцианированного слоя, полученного при температуре 870° на растворе «Х» (серы 12 г/кг), приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 3.

На основании полученных данных можно сказать, что при заданных режимах процесса наблюдается диффузия серы в поверхность металла на глубину до 0,125 мм (табл. 1); слой, полученный при высокотемпературном газовом сульфоцианировании состоит из трех основных и одной переходной зон (рис. 1, 4, табл. 1).

Первая зона, глубиной 0,125 мм, представляет собой слаботравящуюся карбонитридную корочку, содержащую: $C = 2,35—1,76\%$; $S = 0,153—0,127\%$; $N = 0,61—0,54\%$. Микротвердость 914—671 кг/мм².

Вторая зона, глубиной 0,178 мм наряду с иглами азотистого мартенсита имеет в структуре значительное количество остаточного аустенита, что и объясняет сравнительно невысокую микротвердость зоны (503—671 кг/мм²). Химический анализ (табл. 1) показывает, что диффузия серы во вторую зону не происходит; ее содержание в слое понизилось до ис-

Характеристика сульфидированного слоя, полученного на растворе «Х»

Номер снятой стружки	Расстояние от поверхности, мм	Послойная глубина зоны, мм	Химический состав слоя по зонам, %				Микровердость, кг/мм ²	Структура зоны
			C	S	N	N		
	Первая зона							
1	0,060	0,060	2,35	0,153	0,61	914—846	Карбонитриды	
2	0,125	0,065	1,76	0,127	0,54	846—671		
	Вторая зона							
3	0,181	0,056	1,23	0,033	0,50	503—610	Азотистый мартенсит + остаточный аустенит	
4	0,238	0,057	1,15	0,035	0,47	610—635		
5	0,303	0,065	1,03	0,033	0,31	635—671		
	Третья зона							
6	0,363	0,060	0,96	0,033	0,28	671—820	Мелкозернистый мартенсит + эвтектоидная смесь	
7	0,418	0,055	0,93	0,036	0,20	820—846		
8	0,493	0,075	0,86	0,034	0,18	846—954		
9	0,548	0,055	0,75	0,036	0,12	954—914		

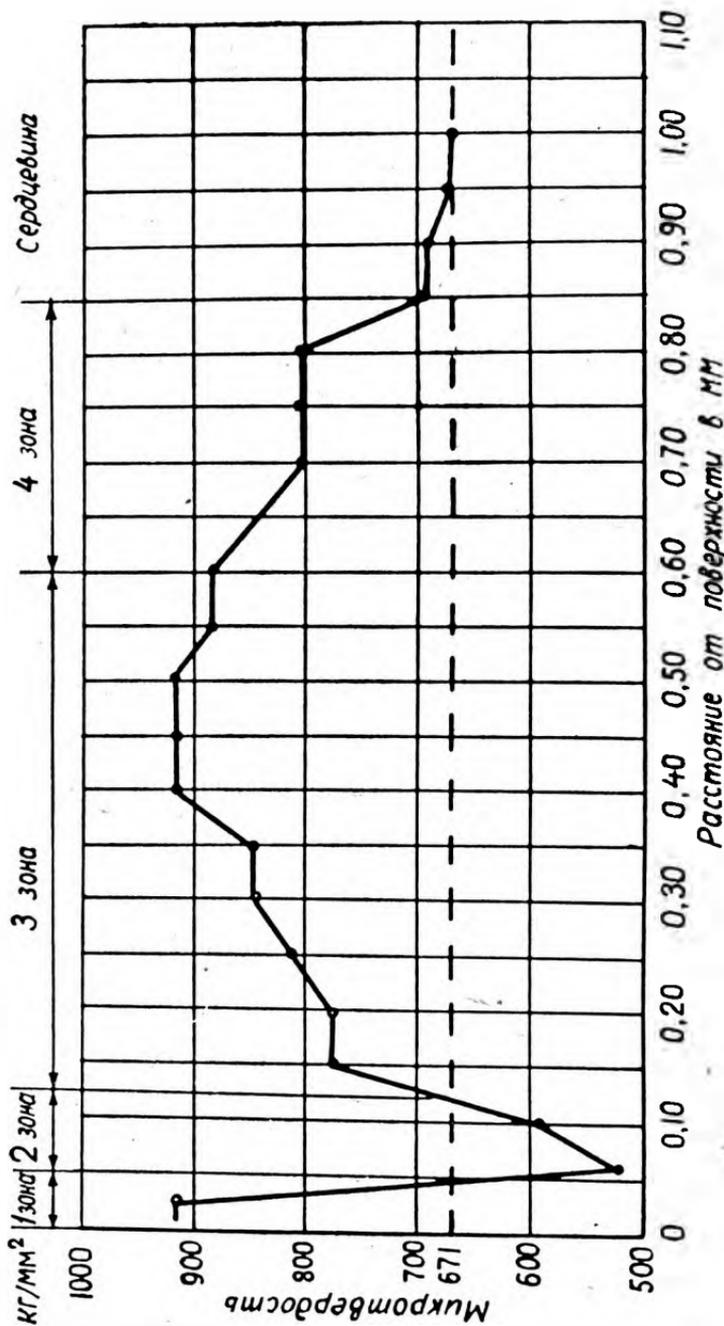


Рис. 2. Микротвердость сульфонируемого слоя, полученного на растворе «У».

ходного (0,033%). Содержание углерода еще достаточно высоко (1,23—1,03%); азота—0,50—0,31%.

Третья зона, глубиной 0,397 мм состоит из мелкоигольчатого мартенсита и мелкодисперсной эвтектидной смеси, $C=0,96-0,75\%$; $S=0,033\%$; $N=0,28-0,12\%$. Микротвердость 954 кг/мм².

Четвертая зона—переходная к структуре сердцевины.

В табл. 2 и на рис. 2 приведены результаты исследований сульфоцианированного слоя, полученного также при температуре 870°, но на карбюризаторе «У», содержащем в растворе значительно меньше количество серы (3,35 г/кг) по сравнению с рассматриваемым выше карбюризатором «Х» (12 г/кг).

Таблица 2

Характеристика сульфоцианированного слоя, полученного на растворе «У»

Номер снятой стружки	Расстояние от поверхности, мм	Послойная глубина зоны, мм	Химический состав слоя, %			Микротвердость, кг/мм ²
			C	S	N	
Первая зона						
1	0,060	0,060	1,63	0,124	0,54	914—520
Вторая зона						
2	0,120	0,060	1,20	0,032	0,48	520—670
Третья зона						
3	0,200	0,080	1,01	0,030	0,35	670—774
4	0,270	0,070	0,91	0,040	0,30	774—825
5	0,350	0,080	0,74	0,040	0,24	825—846
6	0,430	0,080	0,71	0,038	0,24	846—914
7	0,520	0,090	0,63	0,038	0,20	914—905
8	0,580	0,060	0,57	0,040	0,18	905—884
	0,630	0,050	0,46	0,032	0,14	884—860

На основании полученных данных можно сказать, что характер диффузионного слоя и распределение микротвердости по его глубине (рис. 2) в общих чертах сходны с результа-

тами предыдущего исследования (табл. 1, рис. 1). При этом следует обратить внимание на первую и вторую зоны (рис. 2), которые во всех случаях, по сравнению с аналогичными зонами первого процесса (рис. 1), уменьшились вдвое.

Приведенные расчеты показывают, что:

образование цементита в конкретно рассматриваемом нами случае (сталь 40, температура процесса 870°) возможно только при содержании углерода в аустените свыше 1,15%; сера достаточно активно диффундирует лишь в поверхностную зону слоя, имеющую карбидную (карбонитридную) структуру.

Результаты исследований подтверждают правильность этого положения. Как видно из табл. 1 и 2, диффузия серы в поверхность металла в обоих случаях ограничивается лишь первой (карбонитридной) зоной слоя (рис. 3).

Дальнейшая ее диффузия во вторую зону (γ -фаза) становится весьма затруднительной, что и подтверждается резким перепадом серы на границе первой и второй зон. (0,127—0,033%; табл. 1; 0,124—0,032%, табл. 2).

Объяснить это явление, на наш взгляд, можно следующим образом. Если предположить, что сера, аналогично углероду, растворяясь в аустените, образует твердый раствор внедрения, то ее атомы (ионы) должны совершать непрерывное движение с некоторой средней квадратичной скоростью, которая и способствует миграции наиболее активных атомов серы из одной ячейки $F_{e\gamma}$ в другую соседнюю.

Рис. 3. Структура сульфидированного слоя, полученного при температуре процесса 870° . Общий вид.

Приняв $a_\gamma = 3,65\text{\AA}$, $\chi_{Fe} = 1,29\text{\AA}$, согласно схемы расположения атомов в гранцентрированной решетке в различных ее сечениях (рис. 5), можно сказать, что:

а) в плоскостях октаэдра (111) расстояния между соседними атомами γ -железа (во всех трех направлениях) будут

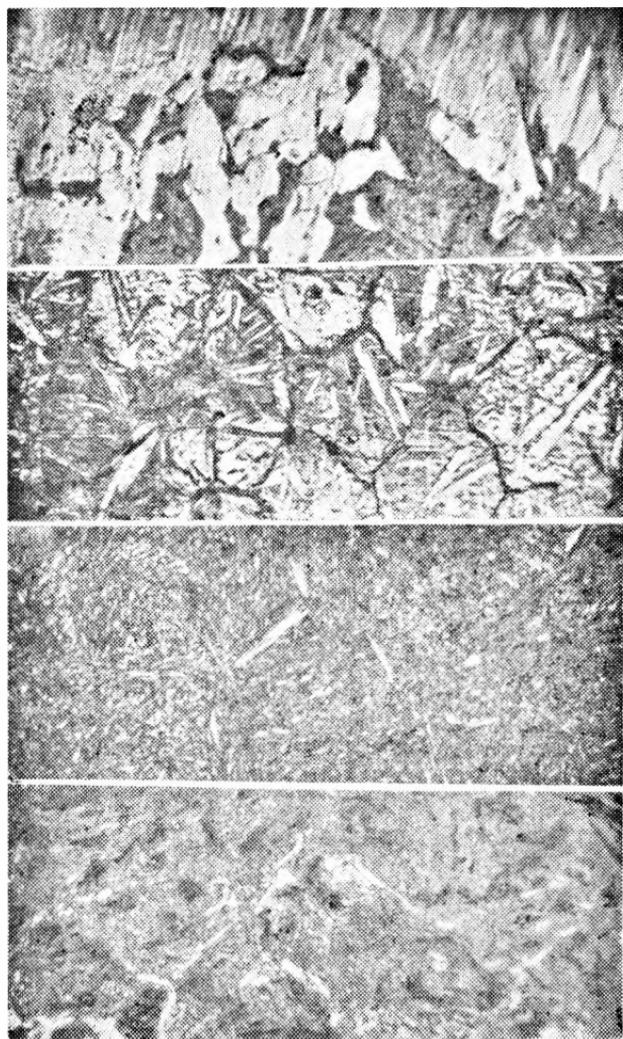


Рис. 4. Зоны сульфцианированного слоя (x 500).

Первая зона. Карбидная корочка глубиной 0,10–0,12 мм; С = 2,35–1,76%; S – 0,153–0,127%; N – 0,61–0,54; микротвердость 914–846 кг/мм².

Вторая зона, глубиной 0,20 мм. Мартенсит + остаточный аустенит; С = 1,23–1,08%; S – 0,033; N = 0,50–0,31. Микротвердость 671–503 кг/мм².

Третья зона, глубиной 0,40 мм. Мелкоугольный мартенсит и эвтектоидная смесь.

равны:

$$l_{(111)} = \frac{\sqrt{2} a_{\gamma} - 2d_{Fe}}{2} = \frac{\sqrt{2} \cdot 3,65 - 2 \cdot 2,58}{2} = 0;$$

б) в плоскостях куба (100):

$$l^I_{(100)} = a_{\gamma} - d_{Fe} = 3,65 - 2,58 = 1,07 \text{ \AA};$$

$$l^{II}_{(100)} = \frac{\sqrt{2} \cdot a_{\gamma} - 2d_{Fe}}{2} = 0;$$

в) в плоскостях ромбододекаэдра (110):

$$l^I_{(110)} = a_{\gamma} - d_{Fe} = 3,65 - 2,58 = 1,07 \text{ \AA};$$

$$l^{II}_{(110)} = \sqrt{\frac{3}{2}} a_{\gamma} - d_{Fe} = 4,47 - 2,58 = 1,89 \text{ \AA};$$

$$l^{III}_{(110)} = \sqrt{2} a_{\gamma} - 2d_{Fe} = 0.$$

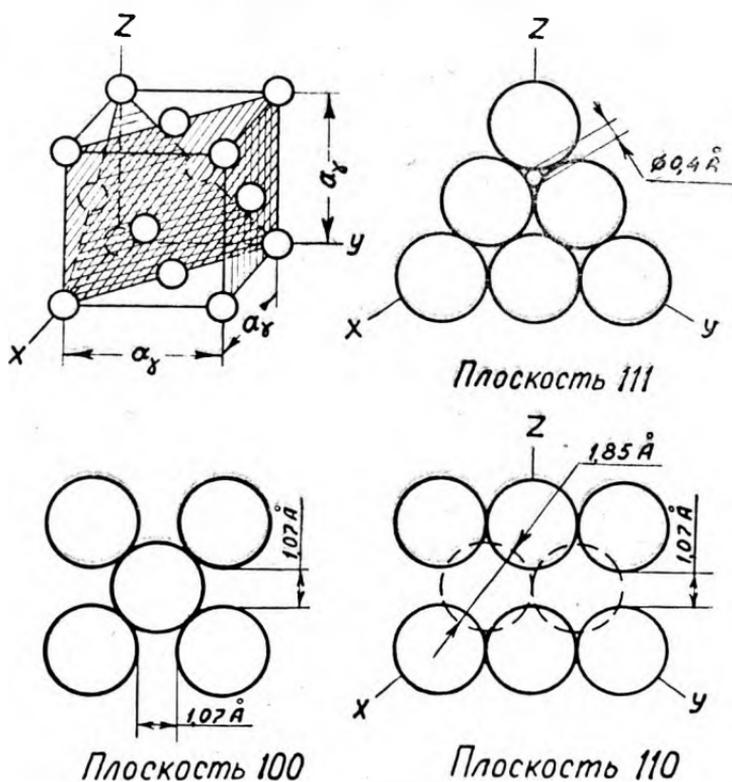


Рис. 5. Схема расположения атомов в гранцентрированной решетке в различных сечениях.

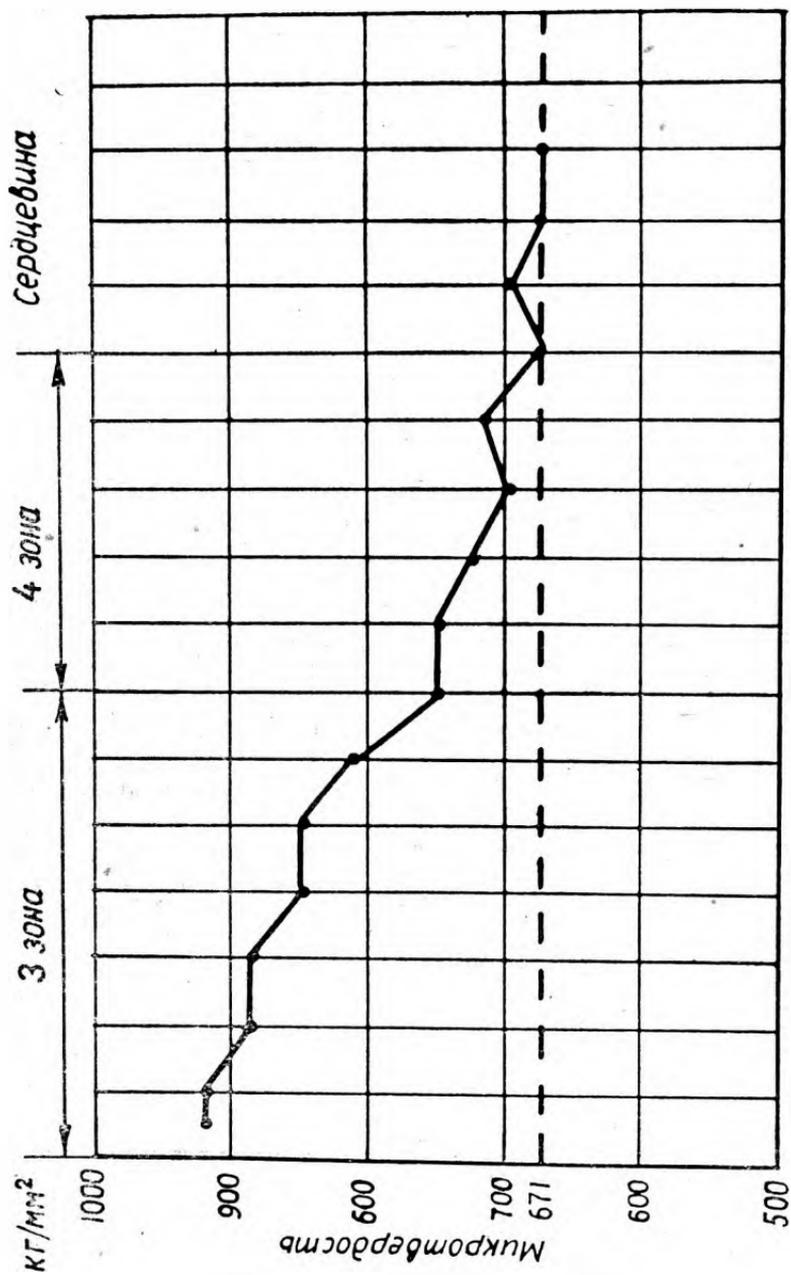


Рис. 6. Микротвердость сульфонируемого слоя, полученного при температуре процесса 750—780°.

Реальными пространствами между атомами железа γ могут являться:

в плоскостях (100) расстояния $1,07 \times 1,07 \text{ \AA}$,
в плоскостях (111) промежутки диаметром $0,4 \text{ \AA}$.

Наиболее вероятным положением атома (иона) серы в решетке железа γ мог бы являться центр элементарной ячейки диаметром $1,07 \text{ \AA}$.

При этом для того, чтобы переместиться в соседнюю ячейку γ — железа атому (иону) серы необходимо пройти через отверстие диаметром $0,4 \text{ \AA}$.

Если предположить, что в аустените находятся не нейтральные атомы серы, а положительно заряженные ионы, отдавшие часть своих электронов в коллективное использование раствора и уменьшившие свой эффективный диаметр до $d_s^{+6} = 0,58 \text{ \AA}$, то и в этом случае трудно допустить возможность перескока атомов серы через отверстие диаметром $0,4 \text{ \AA}$, так как это приведет к увеличению объема в момент перескоков атомов серы.

Проведенные расчеты показывают, что диффузия серы через зерно аустенита затруднена и объясняют причину резкого перепада содержания серы на границе первой и второй зон слоя (стружка 2 и 3, табл. 1).

При более низких температурах процесса (750° , 780°) сульфоцианирования в газовой среде на предлагаемых серо-содержащих карбюризаторах «X» и «У» положительных результатов не получено.

Первая и вторая зоны в структуре слоя не обнаруживаются (рис. 6). Химический анализ показывает, что количество серы в слое не увеличилось по сравнению с исходным ($S = 0,030\%$).

В данном случае протекает процесс газового цианирования, а не сульфоцианирования.

Выводы

Процесс высокотемпературного газового сульфоцианирования может осуществляться при температурах выше 830° .

При высокотемпературном процессе сера активно диффундирует в поверхность металла лишь при наличии в слое карбидной (карбонитридной) структуры.

Установлено, что диффузия серы через зерно аустенита затруднена.

Объяснена причина резкого перепада, содержания серы на границе первой и второй зон сульфоцианированного слоя.

Показано, что увеличение количества серы в газовой среде способствует увеличению глубины карбидной (карбонитридной) корочки, а следовательно, и увеличению глубины сульфоцианированного слоя.

Предлагается за глубину сульфоцианированного слоя принимать расстояние от поверхности до конца карбидной (карбонитридной) корочки, то есть величину первой зоны слоя.