

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СУЛЬ-
ФОЦИАНИРОВАННОГО СЛОЯ

Задача настоящего исследования заключалась в изучении фазового состава слоя, образованного в газовой среде при высокотемпературном (850-870°C) сульфоцианировании.

Исследовались сульфоцианированные образцы, изготовленные из стали, обработанные в течение 2-х часов при температуре процесса 870°C. Сероуглеродазотистый карбюризатор /I/ подавался в количестве 50 кап/мин, аммиак - 1,25 л/мин. Сульфоцианированные образцы охлаждались по двум вариантам:

1. в воде от температуры процесса с последующим отпуском при 200°C до твердости 54-56 НРС /партия № 105/;

2. на воздухе /партия № 122/.

Для проведения фазового анализа слоя по всей его глубине, с поверхности образцов через каждые 0,05 мм сошлифовывался слой металла и проводилось рентгенографирование поверхности изучаемой зоны слоя. Исследования проводились на дифрактометре УРС-50 ИМ. Для идентифицирования полученных фаз использовались рентгенографические определители /2-7/. Режимы рентгенографирования приведены в таблице.

Фазовый состав поверхностей зоны сульфоцианированного слоя, подвергнутого закалке и отпуску приведен на рис. 1, а. На дифрактограмме четко видны линии цементита и карбонитрида со сложной кубической решеткой типа магнетита Fe_3C .

Зафиксировано также некоторое количество нитридов типа Fe_4N и Fe_3N

Дифрактограмма от поверхности образца на расстоянии 0,65 мм показан на рис. 1, б. Здесь наблюдается увеличение интенсивности линий цементита по отношению к линии эталона, а также наличие в слое χ - железа и пирротина $Fe_{r-x}S$. Карбонитридная фаза отсутствует.

На рис. 1, в представлена дифрактограмма зоны слоя, расположенной от поверхности образца на расстоянии 0,10 мм. Состав этой зоны качественно и количество отличается от состава предыдущих зон. Он представляет собой смесь фаз χ - железа /аустенит/, тетрагонального \mathcal{L} - железа /мартенсит/, незначительного количества цементита и пирротина.

В зонах, расположенных значительно глубже от поверхности образца (0,15-0,20 мм) сульфиды не обнаруживаются.

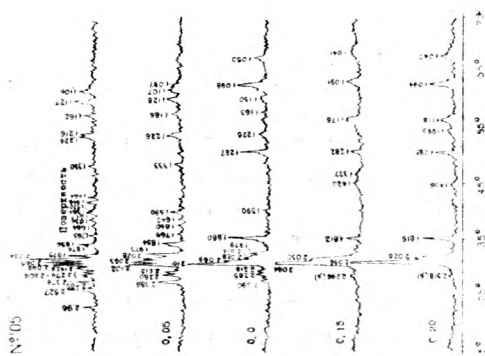
Приведенные данные нельзя считать в полной мере корректными, так как отсутствие дополнительных пиков с $d/n = 2,64$ и $1,720$ не позволяет при выбранной методике исследования достаточно достоверно расшифровать дифрактограммы и определить сульфиды в многофазной системе сульфидоцианированного слоя.

С целью определения степени чувствительности метода рентгеновского исследования при выявлении сульфидов был проведен дополнительный эксперимент. Сущность его заключалась в том, что на поверхности образца размером 10×10 мм, на площадь $3,5$ мм² наклеивался слой порошка пирротина $Fe_{r-x}S$. Пересчет суммарного количества серы показал, что в поверхностной зоне слоя толщиной 0,05 мм присутствует 3,5% пирротина. На рис. 2 представлена дифрактограмма результатов дополнительного эксперимента. Показано, что при содержании в слое 3,5% пирротина на дифрактограмме появляются свободные от наложения линии с $d/n =$

Рис. 1

Дифрактограммы термически обработанного сульфидизированного образца № 105.

а. от поверхности
 б. на глубине 0,05 мм
 в. на глубине 0,10 мм
 г. на глубине 0,15 мм
 д. на глубине 0,20 мм



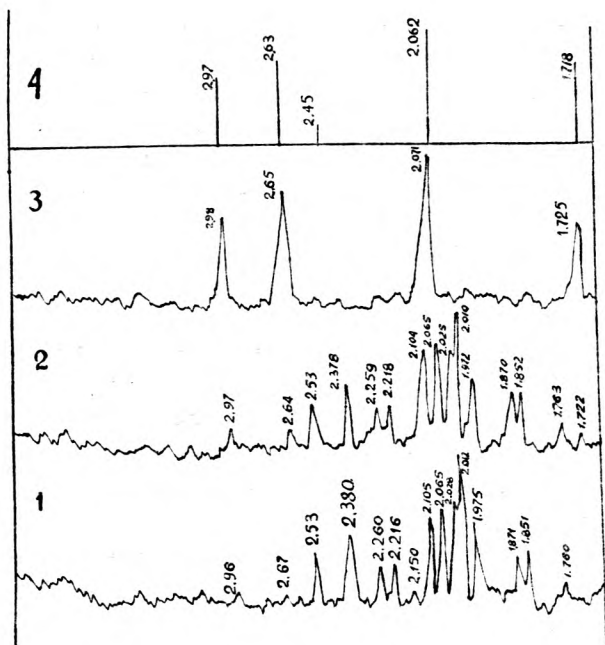


рис. 2 Дифрактограммы по определению чувствительности рентгеновского анализа обнаруживанию в многофазном сульфидированном слое :

1. Дифрактограмма от поверхности образца #105 ;
2. Дифрактограмма от поверхности образца #105 с 3,5 % пирротина.
3. Дифрактограмма пирротина.
4. Дифрактограмма эталона.

$=2,64$ и $1,722$, которые четко фиксируют присутствие в слое $Fe_{1-x}S$, в то время, как интенсивность самой сильной линии $d/n = 2,065$ практически не увеличилась.

Полученные результаты показали, что при определении $Fe_{1-x}S$ в многофазной системе сульфацианированного слоя рентгеновский метод недостаточно чувствителен. Отсутствие в изучаемом слое необходимых для расшифровки пирротина линий $d/n = 2,64$ и $1,722$ можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, согласно данным Л.И.Миркина /4/, рентгеновское излучение с $I_0 = 1,9373$ А проникает в \mathcal{L} - железо лишь на глубину до $0,012$ мм, в Fe_3C - до $0,014$ мм. Кристаллические соединения, расположенные на больших, чем эти величины расстояниях от поверхности образца, не создают дифракционной картины. Если бы пирротин располагался равномерно по всей толщине зоны, равной $0,05$ мм, то возможно было бы зафиксировать только $0,9\%$ всего его содержания в слое и линии с $d/n = 2,64$ и $1,722$ не были бы обнаружены.

Во-вторых, наличием четко выраженной преимущественной ориентацией пирротина по отношению к поверхности образца, когда кристаллографическая плоскость расположена параллельно поверхности.

По нашему мнению доминирующее влияние в рассматриваемом нами случае оказывает вторая причина.

Полученные результаты хорошо дополняют и уточняют данные послойного химического анализа и подтверждают справедливость сделанного нами ранее заключения /8/ о том, что сера достаточно активно диффундирует лишь в поверхностную зону слоя, имеющую карбидную структуру, образуя химическое соединение типа

Таблица
 Режимы рентгенографирования сульфацианированных образцов

Параметр	Величина
<u>Ширина щелей:</u>	
ограничивающая приемная	1,00 мм 0,25 мм
<u>Высота щелей:</u>	
ограничивающая приемная	2,00 мм 8,00 мм
Скорость развертки счетчика	4 град/мин
Скорость протяжки диаграммной ленты	1200 мм/час
Постоянная времени	1 сек.
Шкала чувствительности	1000 имп/сек
<u>Режим работы трубки:</u>	
Fe - излучение	
Mn - фильтр	
Напряжение	25 кв
Сила тока	8 ма

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что поверхностная зона сульфоцианированного слоя состоит из пирротина $Fe_{1-x}S$, цементита Fe_3C , карбонитрида с решеткой, подобной решетке магнетита Fe_3O_4 , нитридов Fe_4N, Fe_3N и тетрагонального \mathcal{L} - железа.

2. Диффузия серы в поверхность металла ограничивается карбонитридной зоной и распространяется на глубину до 0,10-0,12 мм.

Установлена преимущественная ориентация пирротина по отношению к поверхности образца, когда кристаллическая плоскость 10-12 расположена параллельно поверхности.

3. Показано, что при разработке методики исследования фазового состава сульфоцианированного слоя необходимо учитывать чувствительность метода рентгеновского анализа к выявлению искомой фазы сернистого соединения в многофазной системе изучаемого слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вржач Э.И., Юцис Е.Т., Чусов В.А. Авторское свидетельство № 202887, Бюллетень № 20, 1967.

2. Американская картотека *ASTM American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1966.*

3. Гиллер Я.А. Таблица межплоскостных расстояний. Издательство "Недра", М., 1963г.

4. Миркин Л.И. Справочник по рентгенографическому анализу поликристаллов. Изд. физ. мат. литературы, М. 1961г.

5. Горелик С.С. и др. Рентгенографический и электроннографический анализ металлов /приложения/. Металлургиздат, 1963г.

6. Хопряков О.Т. Эталонные рентгенограммы твердых и тугоплавких сплавов, АН УССР, Киев, 1961.

7. Михеев В.И. Рентгенографический определитель минералов, Госгеолтехиздат, 1957г.

8. Вржач Э.И., Чусов В.А., Юцис Е.Т. Высокотемпературное сульфоцианирование в газовой среде на сероуглеродо-азотистом карбюризаторе, "Митом", М., 1968, № 12.