



European Commission
TEMPUS

Researches of carbonized layer of steel 12X18H10T are carried out. The new effect at distribution of the carbon front in the course of chemical and thermal processing of this steel is revealed.

И. Р. КУЗЕЕВ, С. В. ПОПОВА, А. Н. ВАСИЛЬЕВ, ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

УДК 669.14: 621.785

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИФФУЗИИ УГЛЕРОДА В ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ СТАЛИ 12X18H10T

Оборудование нефтегазопереработки эксплуатируется в жестких условиях, характеризующихся высоким давлением, температурой, а также агрессивностью технологической среды. Высокая температура и особенности сырья способствуют образованию на поверхностях стенок технологического оборудования кокса, который через адгезионные и диффузионные явления оказывает существенное влияние на его напряженно-деформированное состояние.

К сожалению, большинство методов борьбы с коксоотложением зачастую оказывается малоэффективным в связи с недостаточной изученностью механизма диффузии углерода. Открытие фуллеренов в структуре железоуглеродистых сплавов [1] может привести к новым закономерностям диффузии углерода в сталях.

В данной работе проводилась высокотемпературная диффузия углерода в структуру стали 12X18H10T в среде древесного угля. Время науглероживания варьировалось и составляло 16, 32, 48, 64 и 80 ч. Диффузия углерода в поверхностные слои стали 12X18H10T затруднена сложным ее химическим составом. В то же время на процесс диффузии существенное влияние оказывают концентрация углерода и изменение химического потенциала.

В работе [2] была установлена важная особенность протекания диффузии кремния в высоколегированную сталь 10X23H18. После диффузии кремния поверхностный слой состоит из двух фаз: тонкого слоя кремнистого феррита и обогащенного кремнием аустенита без выраженной концентрационной границы с сердцевиной.

Аналогичный эффект наблюдается для высоколегированной стали 12X18H10T после различного времени науглероживания. Согласно рентгенофа-

зовому анализу, проведенному на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser, науглероженный слой представляет собой феррит и обогащенный углеродом аустенит. При фотосъемке образцов стали 12X18H10T на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6610 обнаружено, что углерод образует волновые скопления в диффузионном слое (рис. 1).

Наблюдаемые волновые скопления, вероятно, обусловлены влиянием химического потенциала структуры углерода в скоплениях на процесс диффузии, обусловленный формированием связей между атомами углерода в скоплениях с формированием его особого структурного состояния, который отталкивает вновь идущий диффузионный слой. При этом количество других элементов в слое практически не меняется по толщине диффузионного слоя (т. е. изменение активности углерода в процессе диффузии не связано с карбидообразованием). Установлено, что расстояние от поверхности первых волновых скоплений для образцов при различном времени науглероживания примерно одинаково (с разницей в 5–10 мкм).

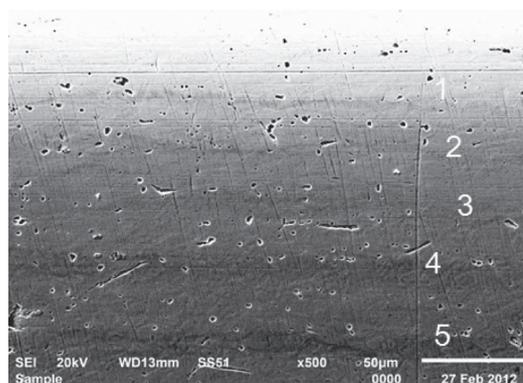


Рис. 1. Волновой характер распределения углерода по глубине поверхности образца стали 12X18H10T: 1–5 – диффузионные фронты

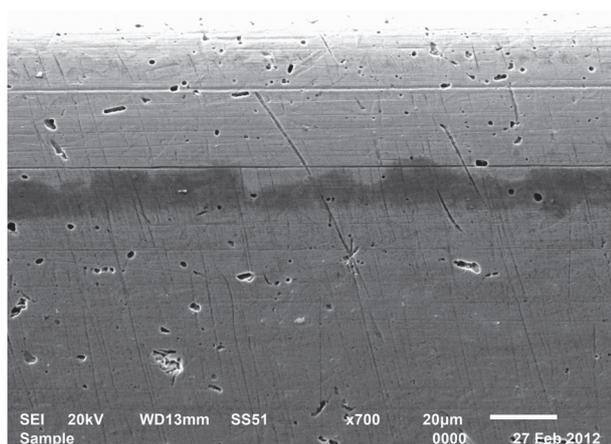


Рис. 2. Первый волновой фронт в диффузионном слое стали 12X18H10T после 80 ч науглероживания

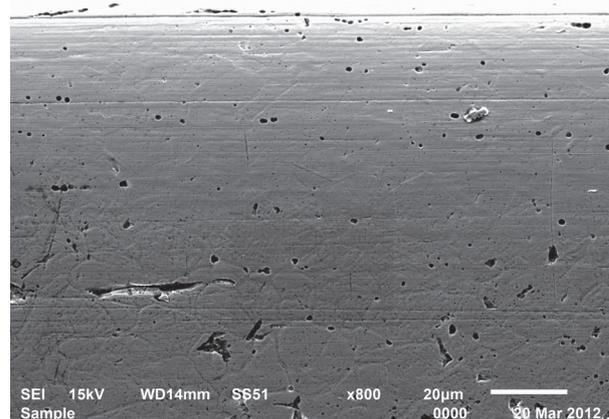


Рис. 3. Следы электролитического травления в 5%-ном растворе азотной кислоты стали 12X18H10T после химико-термической обработки

С увеличением времени науглероживания концентрация углерода и размер первых волновых скоплений увеличиваются, увеличивается также и количество волновых скоплений (рис. 2).

Примечательно, что диффузионный слой практически не протравливается (электролитическое травление в 5%-ном растворе азотной кислоты) в отличие от металлической основы, что свидетельствует о его более высокой структурной организации с меньшим количеством дефектов, чем в металлической основе (рис. 3). Таким образом, в процессе диффузии происходит своего рода «залечивание дефектов», т. е. углерод, вероятно, стремится занять наиболее дефектные области.

Обнаруженная особенность распространения углерода в процессе химико-термической обработки, как уже было сказано выше, связана с образованием химических соединений атомами углерода. Поскольку цементит не обнаружен, образование карбидов титана и хрома также незначительно, то можно с большой долей вероятности предположить, что углерод полимеризуется (образует связи с самим собой). Соединения, образующиеся при этом, отталкивают вновь идущий углеродный фронт. Единственными известными на сегодняшний день структурами углерода, способными отталкивать углеродный фронт, являются фуллерены. Так, в работе [3] при изучении поведения фуллеренов в растворах показано, что фуллерены в органических растворителях образуют области сольвофобного отталкивания. Вместе с тем, в работе [1] отмечено, что фуллерены в сталях образуют скопления на дефектах структуры (дислокации, поры).

Образование фуллеренов в структуре железоуглеродистых сплавов может происходить при

каталитическом участии атомов железа по механизму, предложенному в работе [4], в которой рассматривается процесс самоорганизации углеродных фрагментов с атомом железа в фуллерен. Формированию фуллеренов способствует не только каталитическая роль поверхности металла, но и особенности карбюризатора. Древесный уголь – макропористый высокоуглеродистый продукт, получаемый пиролизом древесины без доступа воздуха. Промышленный древесный уголь – аморфный высокомолекулярный продукт, включающий в основном полиароматические структуры; его состав: 80–92% С, 4,0–4,8% Н, 5–15% О. Древесный уголь обладает парамагнитными свойствами, обусловленными присутствием стабильных макрорадикалов – парамагнитных центров ПМЦ. Такая особенность состава древесного угля способствует образованию фуллеренов при каталитическом участии поверхности металла [5].

Считается, что фуллерены оказывают существенное влияние на механические свойства сталей, в том числе на значение констант деформирования материала (модуля Юнга и коэффициента Пуассона).

Таким образом, обнаружен новый эффект при распространении углеродного фронта в процессе химико-термической обработки стали 12X18H10T. Дальнейшими исследованиями предполагается точно установить химическую природу образующихся соединений в углеродных скоплениях и их влияние на механические характеристики стали 12X18H10T.

Исследования микроструктуры науглероженного слоя стали 12X18H10T проводили в ИНОЦ «Лаборатория нанотехнологий цементных систем им. А. Ф. Полака и Н. Х. Каримова».

Литература

1. Закирничная М. М. Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях. Уфа: Гилем, 2002.
2. Хисаева З. Ф. Повышение стойкости металла печных труб к коксоотложению силицированием поверхности: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, 2003.
3. Мекалова Н. В. Фуллерены в растворах. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2001.
4. Домрачев Г. А., Лазарев А. И., Каверин Б. С. и др. Роль углерода и металла в самоорганизации системы железо – углерод при различном содержании компонентов // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 10. С. 1901–1915.
5. Transforming C60 molecules into graphene quantum dots / Lu Jiong, Pei Shan Emmeline Yeo, Chee Kwan Gan, Ping Wu & Kian Ping Loh // Nature Nanotechnology. 2011. Vol. 6. P. 247–252.