

УДК 669.017:621.791

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В ДИФФУЗИОННЫХ ЗОНАХ СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ ЦЕМЕНТАЦИИ И СВАРКИ

М.М. Закирничная, О.И. Ткаченко

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1,
Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра МАХП,
E-mail: kuzeev@ufa.ru

В статье приведены результаты исследований процессов диффузионного насыщения структуры стали углеродом на примере цементации и электродуговой сварки под флюсом. Впервые показано, что при насыщении поверхности металла углеродом при цементации, а также в условиях его диффузионного перераспределения при сварке происходит интенсивное дополнительное образование фуллеренов. Обнаружена качественная корреляция распределений количества фуллеренов и микротвердости по толщине науглероженного слоя цементованных образцов и сечению сварных соединений.

Улучшение качества конструкционных материалов – актуальнейшая задача, решение которой требует обеспечения безопасности сложных технических систем. Необходимо учитывать, что основная часть оборудования, которая в настоящее время эксплуатируется на потенциально опасных производствах, морально и физически устарела. Следует также отметить, что большая часть оборудования оболочкового типа – это сварные конструкции. При этом на всех уровнях создания изделий проявляется забота о создании соединения, равнопрочного с основным металлом.

На практике это требование не всегда выполняется не только из-за несовершенства самой технологии сварки и применяемых сварочных материалов, но и в связи с тем, что не все свойства гетерогенного сварного соединения детально объяснены. Как известно, зоны сварного соединения обладают значительной гетерогенностью механических характеристик и микроструктуры, которая описывается терминами «твердые» и «мягкие» прослойки, природа которых до конца не выяснена.

В результате цементации – искусственного насыщения поверхностного слоя углеродом – происходит значительное повышение прочности, твердости и износостойкости деталей. При этом также наблюдается гетерогенность структуры и разделение ее по зонам. Однако к настоящему времени нет четко сформулированной теории о причинах подобного воздействия углерода на поверхность металла.

Предшествующие исследования, проведенные на железо-углеродистых сплавах, отличающихся количеством и формой углерода (карбонильное железо, стали 10, 15, 20, 45, У7, У8, У12, чугуны СЧ15, СЧ18, СЧ25, ВЧ45, ВЧ60) с использованием комбинации спектральных методов исследования доказали наличие в их структуре фуллеренов C_{60} [1, 2].

Фуллерены относятся к самоорганизующимся структурам и являются третьей формой углерода (кроме известных структур алмаза и графита), открытой в 1985 году [3]. Это замкнутые сферические или сфероидальные молекулы, состоящие из пяти- и шестиугольников. Были обнаружены фуллерены, содержащие от 28 до 960 атомов углеро-

да, но наиболее стабильны молекулы, содержащие 60 (C_{60}) и 70 (C_{70}) (рис. 1) атомов углерода, которым в настоящее время посвящено наибольшее число исследований.

С помощью методики, основанной на ИК-спектральном анализе [4], было рассчитано количество фуллеренов в указанных сплавах и получена зависимость количества фуллеренов C_{60} в 1 г сплава от процентного содержания углерода в сплаве.

При исследовании влияния условий охлаждения слитков при первичной кристаллизации серых чугунов СЧ15, СЧ18, СЧ25 и высокопрочного чугуна ВЧ60 было установлено, что наиболее благоприятными условиями образования фуллеренов C_{60} являются минимальная скорость охлаждения и увеличение времени выдержки в печи при высокой температуре.

Впервые было доказано наличие фуллеренов C_{60} в углеродосодержащем сырье (коксе, полученном из каменного угля Кузнецкого угольного бассейна) и продуктах доменного производства (передельных, литейных чугунах и колошниковой пыли).

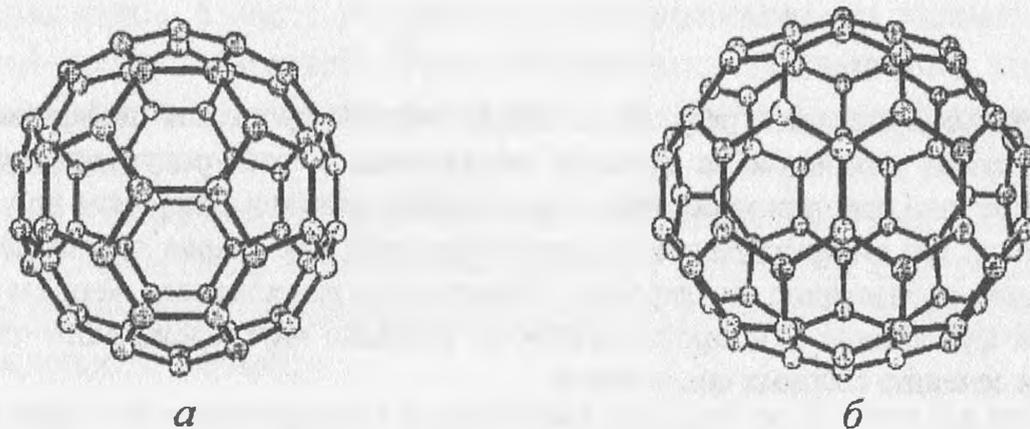


Рис. 1. Структура фуллеренов C_{60} (а) и C_{70} (б).

Кроме того, был установлен факт самоорганизации фуллеренов C_{60} при насыщении поверхности металла атомами углерода в процессе переработки углеводородного сырья в трубах нагревательных печей пиролиза [5].

Результаты данных исследований позволили предположить, что гетерогенность свойств различных диффузионных зон сварных соединений и цементованных образцов объясняется неравномерным распределением фуллеренов, обладающих в конденсированном состоянии высокой твердостью, близкой к твердости алмаза.

Для изучения процесса цементации были получены образцы из углеродистой качественной стали 20 размерами 120×50×50 мм, предназначенные для проведения газовой цементации. Процесс осуществлялся в карбюризаторе, представляющем собой многокомпонентную систему, состоящую из N_2 - CO_2 - CO - H_2 - H_2O - CH_4 . Образцы выдерживали при 925 °С в течение 8, 10 и 14 часов для получения науглероженного слоя разной толщины и охлаждали на воздухе. Часть образцов подвергалась последующей термообработке: закалке и низкому отпуску.

При проведении закалки образцы нагревали в электрической камерной печи ПН-14 при температуре 860 °С и охлаждали в индустриальном веретенном масле И20А. Отпуск проводили в электрической шахтной печи ПН-32 с выдержкой в течение трех часов при температуре 160 °С и охлаждением на воздухе.

С целью определения глубины науглероженного слоя было получено распределение микротвердости по сечению образцов. Микротвердость определялась на приборе ПМТ-3. В результате выявили, что при цементации в течение 8 часов глубина науглероженного слоя составляет 0,4 мм, 10 часов - 1 мм и 14 часов - 1,3 мм.

Количественный анализ фуллеренов проводился по специально разработанной методике выделения и идентификации фуллеренов C_{60} в углеродистых сплавах на основе

железа [4]. В соответствии с распределением микротвердости для всех образцов с поверхности последовательно по глубине металла была снята стружка для приготовления проб. Пробы исследовались ИК-спектральным анализом, и было получено распределение количества фуллеренов по толщине образцов (рис. 2, а). Выявлено, что в науглероженной зоне образцов после цементации количество фуллеренов значительно больше, чем в основном металле (примерно в 4 раза).

Экстремальный характер данных зависимостей можно объяснить следующим образом. По мере приближения к поверхности граничной зоны отливок при первичной кристаллизации сплавов фрактальная размерность структуры увеличивается [6]. Поэтому очевидно, что скорость продвижения углерода в пределах граничной зоны с максимальной пористостью будет наибольшей. Условия меняются на глубине около 0,4 мм от края (см. рис. 2, а), что приводит к образованию барьера для интенсивной диффузии углерода и появлению максимума на кривых.

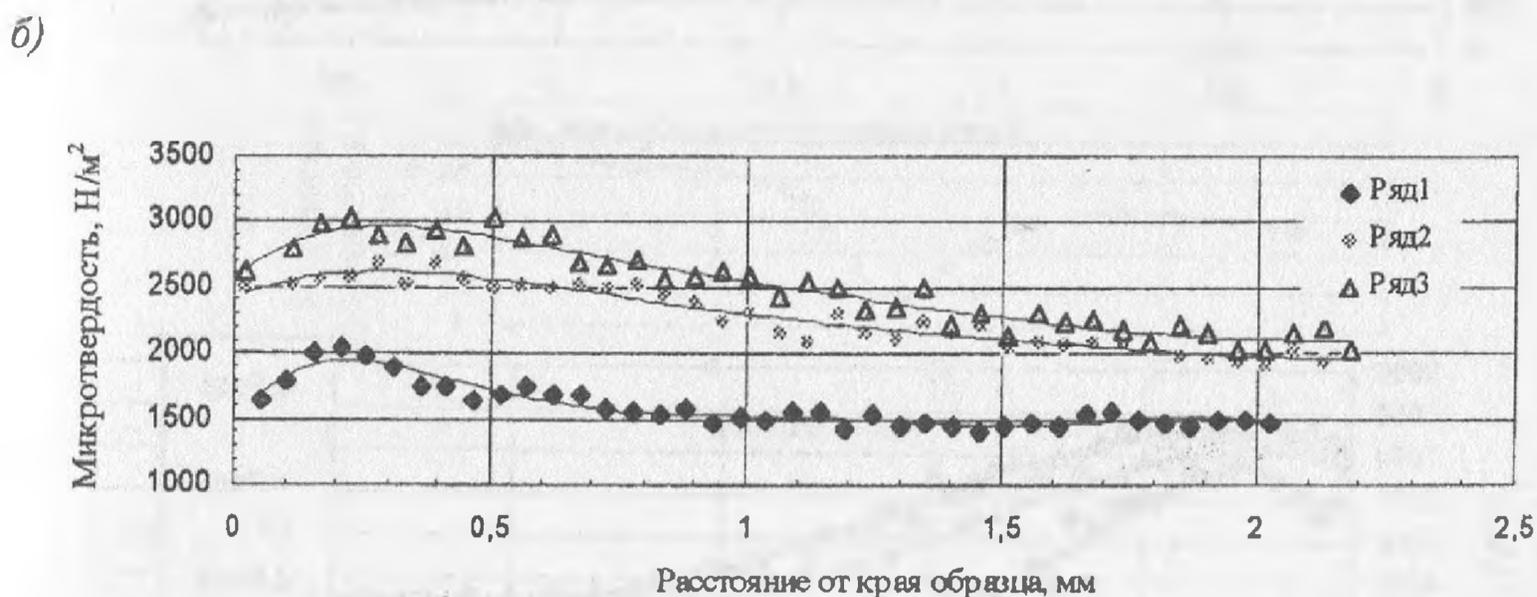
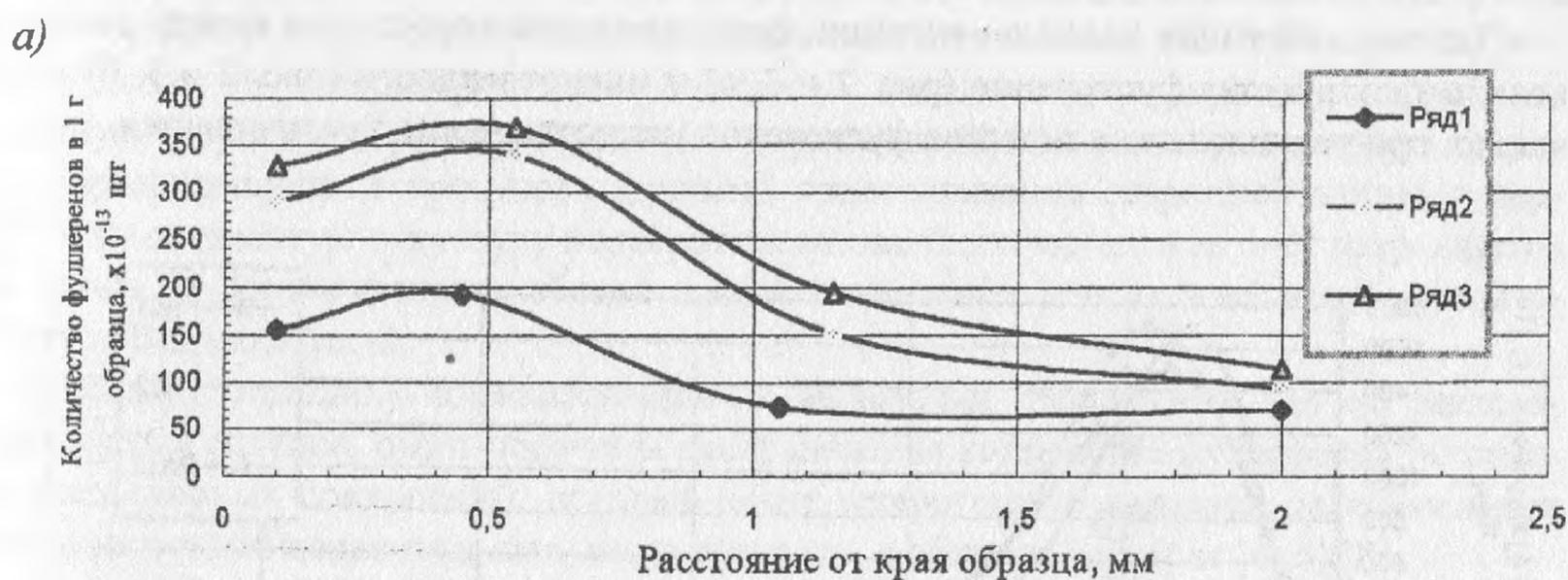


Рис. 2. Сравнение распределения количества фуллеренов (а) и микротвердости (б) по глубине науглероженного слоя образцов после цементации (ряд 1 – выдержка при цементации 8 часов; ряд 2 – 10 часов; ряд 3 – 14 часов)

Можно заметить, что интервал между максимальными значениями количества фуллеренов при увеличении времени цементации уменьшается ($\Delta_{8-10} = 155 \cdot 10^{13}$ шт, $\Delta_{10-14} = 35 \cdot 10^{13}$ шт). Это говорит о том, что дальнейшее увеличение длительности процесса не повлечет существенных изменений в количестве фуллеренов.

Проведенный микроструктурный анализ после цементации показал, что в микро-

структуре наблюдаются три характерные зоны: заэвтектоидная, состоящая из перлита; эвтектоидная, состоящая из одного пластинчатого перлита, и доэвтектоидная – из перлита и феррита. Количество феррита в этой зоне непрерывно возрастает по мере приближения к сердцевине.

Традиционные воззрения на процесс цементации указывают на образование в науглероженной зоне карбидов, которые носят обобщенное название цементит. Совместно с ферритом он образует перлит. Очевидно, что существует связь между количеством перлита и количеством фуллеренов: при увеличении количества перлита количество фуллеренов увеличивается. Можно предположить, что фуллерены образуются в феррите на границе с цементитом, где больше вероятность флуктуационного возникновения участков с повышенным содержанием углерода.

Для образцов, подвергшихся после цементации термообработке, зависимости также носят экстремальный характер, однако количество фуллеренов в науглероженной зоне резко повысилось (примерно в 16 раз) (рис. 3).

Для всех образцов после цементации была выявлена корреляция между распределениями количества фуллеренов (рис. 2 и 3, а) и микротвердости (рис. 2 и 3, б) по сечению: при увеличении количества фуллеренов микротвердость увеличивается.

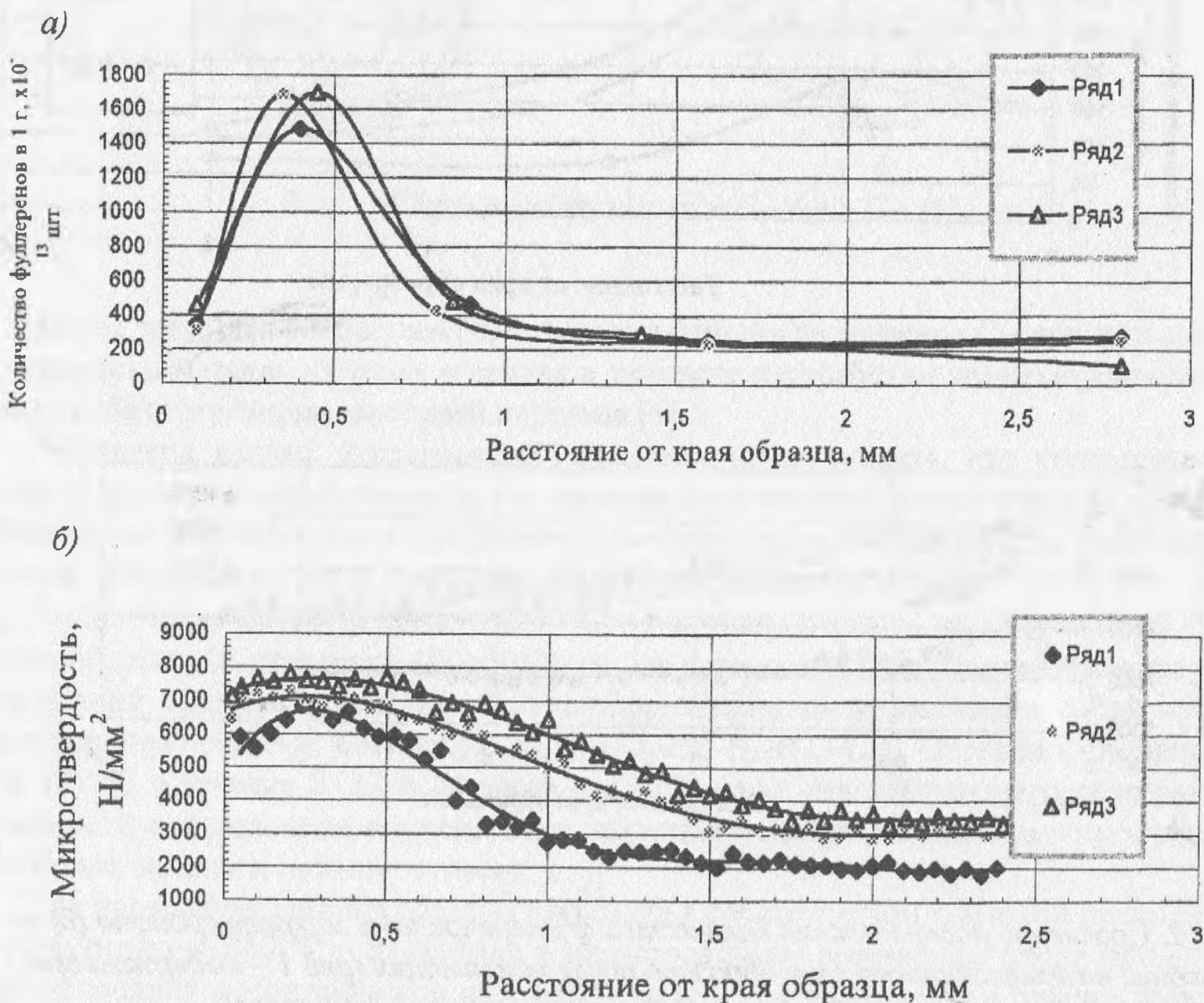


Рис. 3 - Сравнение распределения количества фуллеренов (а) и микротвердости (б) по глубине науглероженного слоя образцов после цементации и ТО (ряд 1 – выдержка при цементации 8 часов; ряд 2 – 10 часов; ряд 3 – 14 часов)

Теплофизические и химико-металлургические воздействия сварки на материал оборудования обуславливают диффузионное перераспределение диффузионно-подвижных элементов с образованием прослоек с различными электрохимическими и механическими характеристиками [7].

Исследования проводились на сварных соединениях из листовых углеродистых горячекатаных качественных сталей марок 20, 25, а также углеродистой стали обыкновенного качества марки ВСтЗсп. Сварка выполнялась сварочным трактором АДФ-1002. Использовался флюс марки АНЗ48А и сварочная проволока Св08А диаметром 3 мм. Встык сваривали пластины размером 600×150 мм, толщиной 6 и 10 мм.

Анализ распределения микротвердости по сечению сварных соединений позволяет сделать вывод, что в них наблюдаются участки с различной твердостью – твердые и мягкие прослойки. По сравнению с основным металлом металл сварного шва имеет более высокую твердость (твердая прослойка), а металл ЗТВ – меньшую твердость (мягкая прослойка).

Зоны сварных соединений (шов, зона термического влияния (ЗТВ) и основной металл) отличаются микроструктурой. Основной металл имеет зернистую феррито-перлитную структуру. При двухсторонней сварке второй шов имеет дендритную структуру, образовавшуюся в процессе первичной кристаллизации сварочной ванны, а первый – мелкозернистую структуру перекристаллизованного металла за счет нагрева вторым швом. В зоне перегрева вблизи линии сплавления шва с основным металлом структура Видманштетта.

Используя методику идентификации и выделения фуллеренов C_{60} из железоуглеродистых сплавов, были получены распределения количества фуллеренов по сечению всех сварных соединений, которые носят гетерогенный характер: максимальное их количество наблюдается в шве, минимальное – в области ЗТВ (рис. 4, а) [8].

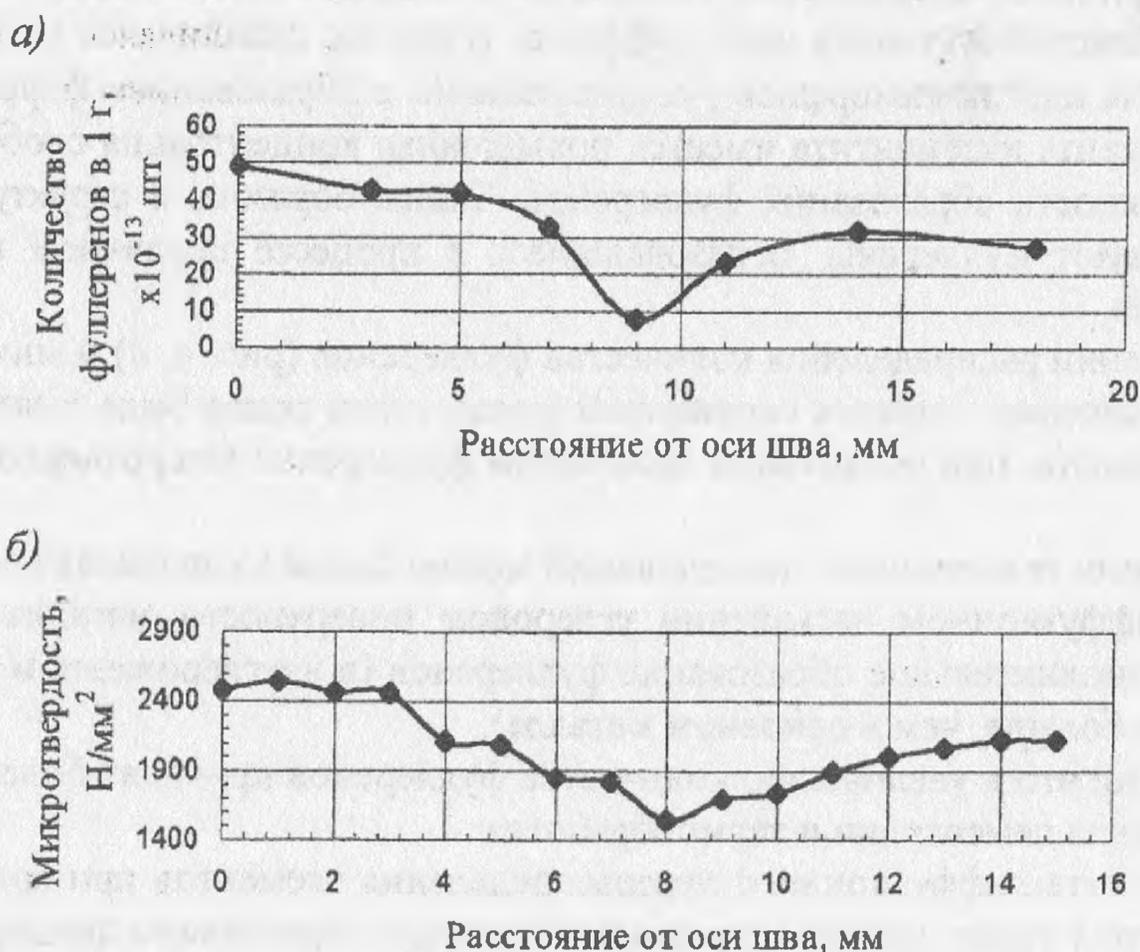


Рис. 4. Сравнение распределения количества фуллеренов (а) и микротвердости (б) по зонам сварного соединения из стали 20

Повышение содержания фуллеренов в шве по сравнению с основным металлом можно объяснить двумя последовательно проходящими процессами: 1) рост концентрации углерода в жидкой фазе на границе фронта кристаллизации сварочной ванны; 2) фазовые превращения при охлаждении металла шва.

Первый процесс рассмотрим более подробно на примере формирования слитка, представляющего собой сложный процесс. При этом происходят явления переноса тепла и массы, внутреннее движение металла в твердой и жидкой фазах.

Формирующийся слиток можно считать гетерогенной системой, для которой в общем случае характерно наличие двух фаз - жидкой и твердой, разделенной переходной двухфазной областью.

Как известно, при затвердевании бинарных и многокомпонентных сплавов, к которым относятся и стали, одновременно с тепловыми процессами происходят сложные явления диффузионного характера, связанные с распределением углерода между твердой и жидкой фазами, а также его распределением внутри этих фаз (явления ликвации). При этом может возникать химическая неоднородность в слитке.

Из-за разной растворимости углерода в твердой и жидкой фазах в процессе кристаллизации металла происходит выталкивание углерода из твердой фазы в жидкую. За счет диффузии в жидкой фазе часть углерода удаляется в расплав, повышая его концентрацию [9].

Следовательно, движение фронта кристаллизации приводит к повышению концентрации углерода на границе затвердевания. При этом тело дендритов обедняется углеродом, который скапливается в междендритном пространстве. Поэтому, по нашему мнению, в этой области создаются благоприятные условия для образования фуллеренов.

Кроме того, фуллерены продолжают формироваться и в процессе охлаждения металла шва. Перлитное превращение начинается с выделения цементита. Из прилегающих к нему областей аустенита идет диффузия углерода, скапливаясь на границах цементита, и в них идет полиморфное γ - α превращение с образованием феррита. То есть, на границе феррита и цементита имеется повышенная концентрация свободного углерода и возможность образования фуллеренов. Таким образом, в структуре сварного шва присутствуют фуллерены, образовавшиеся в процессе первичной и вторичной кристаллизации.

При сравнении распределения количества фуллеренов (рис. 4, а) и микротвердости (рис. 4, б) по сечению сварных соединений между ними также была выявлена качественная зависимость: при увеличении количества фуллеренов микротвердость увеличивается.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) при диффузионном насыщении углеродом поверхности металла в структуре происходит дополнительное образование фуллеренов (в науглероженном слое их примерно в 4 раза больше, чем в основном металле);

2) выявлено, что к увеличению количества фуллеренов приводят более длительное время проведения цементации и термообработка;

3) в результате диффузионного перераспределения элементов при кристаллизации сварочной ванны также происходит дополнительное образование фуллеренов, о чем свидетельствует повышенное их содержание в шве и околошовной зоне;

4) обнаруженная корреляция значений микротвердости с количеством фуллеренов позволяет предположить, что наличие твердых прослоек в сварном соединении напрямую связано с образованием фуллереновых структур.

Список литературы

1. Иванова В.С., Козицкий Д.В., Кузеев И.Р., Закирничная М.М. О самоподобии фуллеренов, образующихся в структурах продуктов термического испарения графита, шунгита и высокоуглеродистой стали // Перспективные материалы, 1998.- № 1.- С. 5-15.
2. Иванова В.С., Козицкий Д.В., Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Фуллерены в чугунах. // Материаловедение, 1998.- № 2.- С. 5-14.
3. Керл Р.Ф., Смолли Р.Э. Фуллерены. // В мире науки, 1991.- № 12. - С. 14-24.
4. Закирничная М.М. Метод количественного определения фуллеренов, выделенных из железо-углеродистых сплавов // Проблемы машиноведения, конструкционных материалов и технологий : Сборник трудов.- Уфа: Изд-во "Гилем", 1997.- С. 198-202.
5. Закирничная М.М., Чиркова А.Г., Кузеев И.Р. Изменение структуры и свойств металла труб змеевиков печей пиролиза в процессе эксплуатации // Нефть и газ, 1998.- № 2.- С. 87-92.
6. Кузеев И.Р., Самигуллин Г.Х., Куликов Д.В., Закирничная М.М., Мекалова Н.В. Сложные системы в природе и технике: Учебное пособие.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997.- 227 с.
7. Зайнуллин Р.С., Халимов А.Г. Работоспособность механически неоднородных сварных соединений: Учебное пособие.- Уфа: УНИ, 1989.- 55 с.
8. Закирничная М.М., Кузеев И.Р., Ткаченко О.И. Распределение фуллеренов по зонам сварного соединения // Сварочное производство, 1999.- №11.- С. 23-24.
9. Лисиенко В.Г., Лобанов В.И., Китаев Б.И. Теплофизика металлургических процессов.- М.: Металлургия, 1982.- 240 с.