СИЛИЦИРОВАНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ИЗ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

SILICONIZATION OF HIGH ALLOYED STEEL FROM SOLID PHASE

А. Г. Чиркова
Alena G. Chirkova

Уфимский государственный
нефтяной технический
университет,
г. Уфа, Российская Федерация

Ufa State Petroleum
Technological University,
Ufa, Russian Federation

А. В. Рубцов
Aleksey V. Rubtsov

Уфимский государственный
нефтяной технический
университет,
г. Уфа, Российская Федерация

Ufa State Petroleum
Technological University,
Ufa, Russian Federation

А. И. Арсланова
Aliya I. Arslanova

Уфимский государственный
нефтяной технический
университет,
г. Уфа, Российская Федерация

Ufa State Petroleum
Technological University,
Ufa, Russian Federation

В. А. Гафарова
Victoria A. Gafarova

Уфимский государственный
нефтяной технический
университет,
г. Уфа, Российская Федерация

Ufa State Petroleum
Technological University,
Ufa, Russian Federation

И. Р. Кузеев
Iskander R. Kuzeev

Уфимский государственный
нефтяной технический
университет,
г. Уфа, Российская Федерация

Ufa State Petroleum
Technological University,
Ufa, Russian Federation

Исследования, изложенные в статье, посвящены проблеме силицирования поверхности высоколегированных аустенитных сталей, которые используются для изготовления змеевиков высокотемпературных нагревательных печей при переработке нефти. Наличие коксогенных углеводородов и неуглеводородных примесей, которые откладываются на внутренней поверхности труб и закоксовываются, осложняют эксплуатацию печных агрегатов и существенно снижают долговечность змеевиков. Одним из возможных эффективных методов борьбы с коксоотложением и диффузией углерода из отложения в глубь металла является насыщение поверхностных слоев кремнием. Эксперименты показали, что кремний из твердой фазы насыщает поверхность трубной стали 10X23H18. При этом наибольшая адсорбция кремния на поверхности наблюдается при выдержке в печи в течение 5 ч. При диффузии кремния в глубь материала не наблюдается отеснение углерода перед фронтом диффузии кремния, как это наблюдалось для феррито-перлитных сталей. Судя по распределению кремния, диффузионный фронт распространяется по границам зерен и дефектам структуры. При этом углерод распределен равномерно в структуре стали. Показано, что для достижения требуемого эффекта, связанного с препятствием отложения кокса на внутренней поверхности труб печей и диффузии углерода в глубь материала печной трубы, нет необходимости длительной выдержки при высоких температурах, поскольку глубина проникновения кремния увеличивается не существенно. Эксперименты показали, что на криволинейных поверхностях стали наблюдается более интенсивное взаимодействие с кремнием. Аналогичный результат получен при экспериментах с фрагментом сварного соединения. В дальнейших экспериментах необходимо испытать в качестве источника кремния другие соединения.

Ключевые слова

кремний; углерод; аустенит;
диффузия; науглероживание;
карбид кремния;
печные агрегаты

The studies outlined in the article are devoted to the problem of siliconizing the surface of high-alloyed austenitic steels, which are used to make high-temperature heating furnace coils for oil refining. The presence of coke-like hydrocarbons and non-hydrocarbon impurities, which are deposited on the inner surface of the pipes and coke, complicate the operation of the furnace units and significantly reduce the durability of the coils. One of the possible effective methods to combat coke deposition and diffusion of carbon from deposits deep into the metal is the saturation of the surface layers with silicon. Experiments have shown that silicon from the solid phase saturates the surface of tube steel 10X23H18. At the same time, the highest silicon adsorption on the surface is observed when the furnace is held for 5 h. When silicon diffuses deep into the material, no carbon is pushed aside before the diffusion front of silicon, as it was observed for ferritic-pearlite steels. Judging by the distribution of silicon, the diffusion front propagates along the grain boundaries and structure defects. At the same time, carbon is evenly distributed in the steel structure. It is shown that to achieve the desired effect, due to the obstacle of coke deposition on the inner surface of the furnace tubes and the diffusion of carbon into the chimney material, there is no need for long exposure at high temperatures, since the penetration depth of silicon does not increase significantly. Experiments have shown that more intensive interaction with silicon is observed on curved surfaces of steel. A similar result was obtained in experiments with a fragment of a welded joint. In further experiments it is necessary to test other compounds as a source of silicon.

Введение

Большая часть трубчатых печей нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств эксплуатируется в жестких условиях, которые характеризуются не только высоким давлением и температурой, но и агрессивностью технологического сырья. Образованию и осаждению кокса на поверхности печных труб способствуют высокая температура и особенности нагреваемого сырья, они оказывают отрицательное воздействие и снижают эксплуатационную надежность всей печи через адгезионные и диффузионные явления [1]. На внутренней поверхности печных труб откладываются высокомолекулярные соединения, которые образуют кокс, состоящий на 92–98 % из углерода. Кокс, в процессе образования, претерпевает сильное адгезионное взаимодействие с металлом, что предопределяет диффузию углерода в глубь материала. Отложение кокса, который является изолятором, приводит к увеличению температуры в стенке труб и изменяет напряженно-деформированное состояние конструкции [2]. Подавляющее количество возникающих в трубах дефектов связано с науглероживанием металла [3]. Протяженные отложения, сформированные по всей внутренней поверхности трубы, приводят к существенному изменению механических свойств металла. Науглероженная зона может достигать половины толщины стенки и в этом случае можно гово-

рить о возникновении квазидвухслойной оболочки [4].

Попытки устранить влияние коксоотложений на характер работы труб печей привели к разработке технологии паровыжиг кокса [5]. Многолетний опыт проведения процесса выжиг кокса показал, что движение фронта пламени при горении приводит к дополнительным деформациям змеевика и возникновению новых дефектов. Поэтому продолжают поиски решения этой проблемы. Одним из таких решений может быть покрытие внутренней поверхности труб кремнием, который является элементом, отталкивающим углерод, не образующим с ним адгезионных связей. С этой целью были проведены эксперименты по внедрению в материал печных труб кремния [6].

Экспериментальные исследования

Исследования проводили на различных сталях 09Г2С, 15Х5М, 10Х23Н18, а для силицирования применяли традиционную комбинацию из карбида кремния (75 %), добавки оксида марганца для предотвращения спекания частиц карбида кремния (15 %) и фтористый аммоний (10 %) в качестве ускорителя процесса. Эксперименты позволили выявить одну особенность, связанную с характером внедрения кремния и его взаимодействием с углеродом. При внедрении кремния в стали 09Г2С и 15Х5М диффузионный фронт кремния отеснял углерод в глубь образца, создавая обезуглероженную зону. При внедрении

Key words

silicon; carbon; austenite;
diffusion; carbonization;
silicon carbide;
furnace items

кремния в аустенитную сталь такого явления не наблюдалось: при выраженной границе фронта диффузии обезуглероженной зоны не образовывалось. Для более подробного изучения характера внедрения кремния в аустенитную сталь проведены дополнительные исследования

В качестве материала для проведения силицирования в порошкообразной смеси были выбраны образцы, вырезанные из кольцевого сечения трубы змеевика реакционной печи из

стали 10X23H18 в состоянии поставки размером 140×7 мм. Также для силицирования были изготовлены образцы из идентичной стали со сварными швами. Сварка была выполнена электродами ОЗЛ-6, которые предназначены для сварки высоколегированных жаропрочных аустенитных сталей.

Образцы до проведения испытаний представлены на рисунке 1.

Химический состав стали 10X23H18 соответствовал стандарту и приведен в таблице 1.

а) образец прямоугольной формы; б) образец со сварным швом; в) образец криволинейной формы
Рисунок 1. Образцы до проведения испытания

Таблица 1. Химический состав стали 10X23H18 согласно ГОСТ 5632-14

Массовая доля элементов, %								
C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Ti	Cu
менее 0,1	менее 1	менее 2	17–20	менее 0,02	менее 0,035	22–25	менее 0,2	менее 0,3

Образцы для силицирования помещали в контейнер (рисунок 2). Готовый контейнер для силицирования, герметизированный стеклянной крошкой, показан на рисунке 2.

Рисунок 2. Контейнер для силицирования

Для насыщения кремнием образцов применялся порошок, который состоит также, как и в предыдущих экспериментах из компонентов: 75 % SiC карбида кремния, 15 % Mn_2O_3

оксида марганца и 10 % NH_4F фтористого аммония [6].

Химический состав образцов определялся при помощи портативного рентгено-флуоресцентного спектрометра Olympus Innov-X Delta Premium, а структуры и распределение элементов наблюдали в растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA3 SBH с приставкой — энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments.

После выдержки образцов в контейнере в нагревательной печи в течение 3, 4, 5, 6 и 7 ч при температуре 1050 °C они очищались от частичек шихты и подвергались анализу на содержание адсорбированного кремния. На рисунке 3 показаны результаты анализа. Лучшие результаты получены при времени выдержки 5 ч для всех видов образцов. Обращает на себя внимание высокое значение содержания кремния на образцах с криволинейной поверхностью, что авторы связывают с перестройкой структуры аустенита, образованием сигма-фазы, выделением карбидов по границам зерен и возникновением температурных напряжений из-за несимметричности образца (рисунок 3).

Образцы: 1 – с радиусом кривизны равным радиусу трубы; 2 – прямоугольной формы; 3 – со сварным швом

Рисунок 3. Адсорбция кремния при 1050 °С на поверхности образцов при различном времени выдержки

С целью изучения диффузии кремния в глубь образца формировали косой срез и выделили четыре участка (рисунок 4). Измерение содержания кремния по поверхности косого среза, позволило построить гистограммы, которые показали, что глубина проникновения

зависит от времени выдержки образцов в печи (рисунок 5). При выдержке 3, 4 и 5 ч содержание кремния по глубине диффузионной зоны практически одинаково. При увеличении времени выдержки наблюдается повышение содержания кремния на 4 участке.

Рисунок 4. Пример образца с «косым» срезом для более точного определения глубины проникновения кремния

Рисунок 5. Содержание кремния по глубине диффузионной зоны для разных зон косого среза

На фотографиях микроструктуры (рисунок 6) видно, что диффузионная зона хорошо сформирована, но при этом глубина проникновения различается в различных точках образца в 2 раза. В целом на вогнутом участке глубина проникновения кремния выше, чем на выпуклом.

Для более подробного изучения характера распределения элементов железа, кремния и углерода в диффузионной зоне провели энергодисперсионный анализ химического состава. Результаты анализа показаны на рисунке 7.

Рисунок 6. Силицированный 5-часовой образец криволинейной формы с обозначением участков для съемки, x-200

Рисунок 7. Энергодисперсионный анализ распределения кремния, железа и углерода в поверхностной зоне образца

Распределение железа, углерода и кремния в приповерхностной зоне стального образца позволяет сделать некоторые выводы о характере процесса диффузионного насыщения кремнием. В отличие от низколегированных и среднелегированных сталей феррито-перлитного класса [6] в высоколегированной стали не наблюдается вытеснение углерода из зоны насыщения кремнием. В точках 1 и 2 углерод распределен достаточно равномерно. В точке 1 наблюдаются скопления углерода в зоне насыщения кремнием, причем кремний обтекает эти скопления. Поскольку содержание углерода в стали 10X23H18 не превышает 0,1 %, он преимущественно находится в матрице железа в свободном состоянии, а некоторое

количество в виде карбидов и фуллеренов [7]. Поэтому отсутствие фронта оттеснения углерода вглубь указывает на то, что диффузия кремния преимущественно происходит по границам зерен и дефектам структуры.

Выводы

Таким образом, в исследованиях показано, что процесс насыщения высоколегированной стали 10X23H18 кремнием имеет некоторые особенности. Процесс адсорбции кремния на поверхности стали имеет экстремум при пятичасовой выдержке с температурой 1050 °С. В процессе диффузии в глубь стали кремний практически не взаимодействует с углеродом, как это наблюдалось на феррито-перлитных сталях.

СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кузеев И.Р., Баязитов М.И., Куликов Д.В., Чиркова А.Г. Высокотемпературные процессы и аппараты для переработки углеводородного сырья. Уфа: Гилем, 1999. 325 с.

2. Чиркова А.Г., Кузеев И.Р., Попова С.В., Васильев А.Н. Изменение напряженно-деформированного состояния змеевиков печей пиролиза в процессе эксплуатации // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 1. С. 78–82.

3. Чиркова А.Г. Повреждение металла труб змеевиков печей пиролиза углеводородов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2003. № 5. С. 112–117.

4. Чиркова А.Г., Хаерланамова Е.А., Кузеев И.Р. Образование квазимногослойных оболочек при эксплуатации труб змеевика печи пиролиза углеводородов // Механика композиционных материалов и конструкций. 2004. Т. 10. № 2. С. 153–165.

5. Ентус Н.Р., Шарихин В.В. Трубчатые печи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Химия, 1987. 304 с.

6. Хисаева З.Ф., Чиркова А.Г. Особенности силицирования металла печных змеевиков // Мировое сообщество: проблемы и пути решения. 2003. № 14. С. 64–69.

7. Закирничная М.М., Кузеев И.Р. Чиркова А.Г. Изменение структуры и свойств металла труб змеевиков печей пиролиза в процессе эксплуатации // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 1998. № 2. С. 87.

2. Chirkova A.G., Kuzeev I.R., Popova S.V., Vasilev A.N. Izmenenie naprjazhenno-deformirovannogo sostojaniya zmeevikov pechej piroliza v processe jekspluatacii [Change of Stressed-Deformed State of Pyrolysis Furnace Coils in the Process of Operation]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal — Bashkir Chemistry Journal*, 2011, Vol. 18, No. 1, pp. 78–82. [in Russian].

3. Chirkova A.G. Povrezhdenie metalla trub zmeevikov pechej piroliza uglevodorodov. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij* [Damage to the Metal of Furnace Coil Pipes for Hydrocarbon Pyrolysis]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Neft' i gaz. — News of Higher Educational Institutions. Oil and Gas*, 2003, No. 5, pp. 112–117. [in Russian].

4. Chirkova A.G., Hayerlanamova E.A., Kuzeev I.R. Obrazovanie kvazimnogoslojnyh obolochek pri jekspluatacii trub zmeevika pechi piroliza uglevodorodov [Formation of Quasimultilayered Covers at Operation of Pipes of a Coil of the Furnace of Pyrolysis of Hydrocarbons]. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii — Mechanics of Composite Materials and Constructions*, 2004, Vol. 10, No. 2, pp. 153–165. [in Russian].

5. Entus N.R., Sharikhin V.V. Trubchatye pechi v neftepererabatyvayushchej i neftekhimicheskoy promyshlennosti [Tubular Furnace in Petroleum Refining and Petrochemical Industry]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 304 p. [in Russian].

6. Khisaeva Z.F., Chirkova A.G. Osobennosti silicirovaniya metalla pechnyh zmeevikov [Distinctive Features of Siliconization of Metal of Furnace Coils]. *Mirovoe soobshchestvo: problemy i puti resheniya — World Community: Problems and Solutions*, 2003, No.14, pp. 64–69. [in Russian].

7. Zakirnichnaya M.M., Chirkova A.G., Kuzeev I.R. Izmenenie struktury i svojstv metalla trub zmeevikov pechej piroliza v processe jekspluatacii [Change of Structure and Properties of Pyrolysis Furnace Coil Pipes Metal in the Process of Operation]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Neft' i gaz. — News of Higher Educational Institutions. Oil and Gas*, 1998, No. 2, pp. 87. [in Russian].

REFERENCES

1. Kuzeev I.R., Bayazitov M.I., Kulikov D.V., Chirkova A.G. *Vysokotemperaturnye processy i apparaty dlya pererabotki uglevodorodnogo syr'ya* [High-Temperature Processes and Devices for the Refining of Hydrocarbon Materials]. Ufa, Gilem Publ., 1999. 325 p. [in Russian].

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ
ABOUT THE AUTHORS

Чиркова Алена Геннадиевна, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник кафедры «Технологические машины и оборудование», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Alena G. Chirkova, Candidate of Engineering Sciences, Leading Researcher of Process Machinery and Equipment Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: nefigas777@gmail.com

Рубцов Алексей Вячеславович, канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологические машины и оборудование», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Aleksey V. Rubtsov, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Process Machinery and Equipment Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: sunset202@mail.ru

Арсланова Алия Ильдаровна, магистрант кафедры «Технологические машины и оборудование», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Aliya I. Arslanova, Undergraduate Student of Process Machinery and Equipment Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: aliya_ars@mail.ru

Гафарова Виктория Александровна, преподаватель кафедры «Технологические машины и оборудование», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Victoria A. Gafarova, Lecturer of Process Machinery and Equipment Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: gafarova.vika@bk.ru

Кузеев Искандер Рустемович, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологические машины и оборудование», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Iskander R. Kuzeev, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Head of Process Machinery and Equipment Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: kuzeev2002@mail.ru