

Металлургия и материаловедение

УДК 621.762.2

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН НИТРИДА КРЕМНИЯ ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Г.С. Белова, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, Е.А. Амосов

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Рассмотрена азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения нитридов. Отмечены преимущества данной технологии. Показаны перспективы СВС-технологии для получения нанопорошков высокого качества. Выбраны оптимальные химические уравнения и условия получения нитрида кремния. Представлены результаты экспериментально-теоретических исследований процесса синтеза микро- и нанопорошков нитрида кремния в системе $x\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 6\text{NaN}_3$ в режиме горения. Определены параметры горения и синтеза. Исследована морфология частиц микро- и нанопорошков нитрида кремния. Оптимальным химическим уравнением является $14\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 6\text{NaN}_3$.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, нитрид кремния, нанопорошок, нановолокна.

Керамика из нитрида кремния интенсивно изучается в течение многих лет благодаря широким возможностям ее использования при комнатной и повышенных температурах. Это связано с ее превосходными механическими свойствами в сочетании с хорошей коррозионной стойкостью и теплостойкостью. Новый подход к улучшению механических и трибологических свойств материалов на основе Si_3N_4 – использование нитрида кремния, микроструктура которого представляет собой наностержни и нановолокна [1].

В последнее десятилетие широко обсуждаются возможности, которые предлагают нанопорошки и наноматериалы. Перспективы их применения связаны со снижением температур спекания, улучшением свойств, таких как твердость и износостойкость, возможностью создания новых структур и композиционных материалов. Однако нанопорошкам присущ и ряд недостатков, а именно: трудности обработки таких порошков с помощью традиционных технологий, высокая стоимость, сильная окисляемость, которые сильно тормозят развитие и применение

Галина Сергеевна Белова, студент.

Юлия Владимировна Титова (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Дмитрий Александрович Майдан (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Материаловедение и товарная экспертиза».

Евгений Александрович Амосов (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

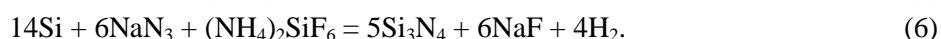
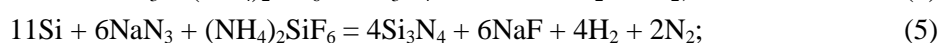
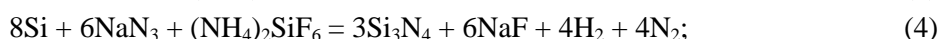
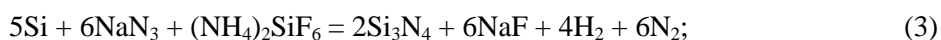
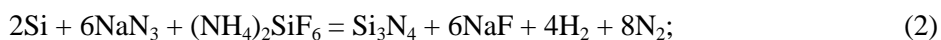
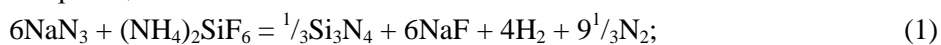
ние таких материалов [2].

Наноразмерный нитрид кремния может быть получен с помощью специальных методик, таких как искровое плазменное спекание [3], газофазное осаждение [4], плазмохимический синтез [5].

С 1970 г. в СамГТУ разрабатывается азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), которая позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов и композиций на их основе при использовании порошка азиды натрия NaN_3 в качестве азотирующего реагента и галоидных солей. Отличительной чертой азидной технологии СВС является то, что она подразумевает использование простого технологического оборудования, позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов высокой степени чистоты при низких затратах электроэнергии и является весьма перспективной для производства наноматериалов [6, 7].

Целью данной работы является исследование возможности применения технологии СВС-Аз для получения нановолокон нитрида кремния.

Для исследования процесса синтеза нитрида кремния были выбраны следующие СВС-реакции:



Исследование возможности синтеза нитрида кремния по азидной технологии СВС проводилось при следующих технологических параметрах: диаметр образца – 30 мм (высота образца всегда соответствовала 1,5 диаметра); давление азота, закачиваемого в реактор, составляло 4 МПа; относительная плотность исходных шихт – 0,35–0,42 (насыпная); размер частиц исходных компонентов – менее 40 мкм. Технологический процесс получения порошков по азидной технологии СВС в условиях лабораторного реактора СВС-Аз объемом 4,5 л подробно описан в работах [8].

Термодинамический анализ возможности получения целевого продукта (Si_3N_4) проводился с помощью компьютерной программы Thermo. В результате были определены адиабатическая температура горения, энтальпия и состав равновесных продуктов синтеза. Расчетные значения адиабатических температур реакций и равновесных концентраций продуктов синтеза при образовании нитрида кремния в зависимости от содержания кремния приведены на рис. 1.

Из рис. 1, *а* следует, что с увеличением содержания кремния в смеси $x\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 6\text{NaN}_3$ возрастает адиабатическая температура и энтальпия реакции. Так, увеличение содержания Si от 0 до 14 молей приводит к заметному повышению адиабатической температуры горения – с 1457 до 2865 К, при этом энтальпия реакции увеличивается незначительно – с –2348 до –2688 кДж.

Из рис. 1, *б* видно, что при увеличении содержания Si в смеси $x\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 6\text{NaN}_3$ увеличивается выход целевого продукта – нитрида кремния и, соответственно, уменьшается количество газообразного азота. При $x = 14$ молей N_2 совсем не выделяется, так как весь азот уходит на азотирование кремния с образованием Si_3N_4 . Количество побочных продуктов, образующихся

в ходе реакции, не изменяется: фторида натрия – 6 молей, газообразного водорода – 4 моля.

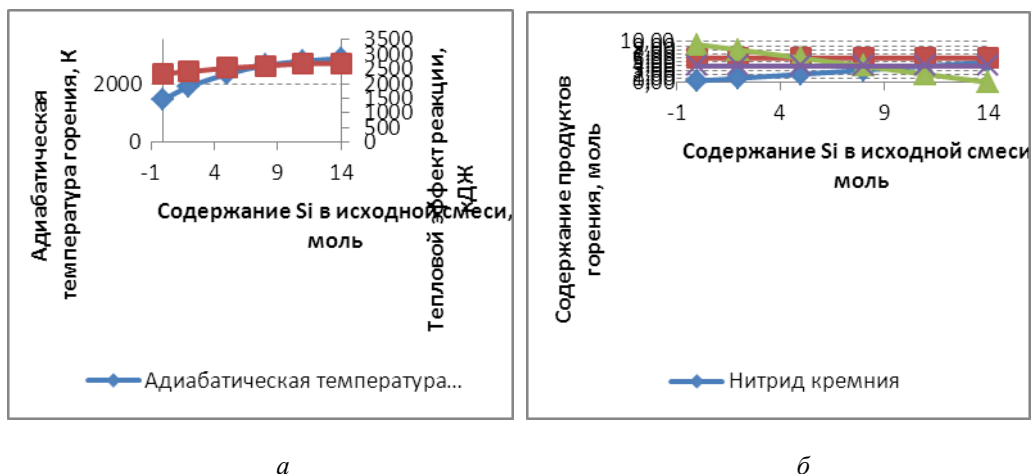


Рис. 1. Термодинамический анализ горения смеси $x\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 6\text{NaN}_3$:

a – зависимость адиабатической температуры и энтальпии реакции от содержания кремния;
б – зависимость состава продуктов горения от содержания кремния

На основании проведенных термодинамических расчетов можно сделать вывод о том, что все представленные системы СВС-Аз способны к самостоятельному горению. Причем температуры горения и тепловой эффект реакции достаточны для образования целевого продукта (Si_3N_4).

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков проводили с помощью автоматизированного порошкового рентгеновского дифрактометра ARLE'тrA-138. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения исследуемых смесей обобщены в табл. 1.

Таблица 1

Фазовый состав продуктов горения

Система	Фазовый состав продуктов горения	
	До промывки	После промывки
$6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	NaF, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , Si	Si
$2\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	NaF, Si, Na_2SiF_6 , Si_3N_4	Si, Na_2SiF_6 , Si_3N_4
$5\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, NaF, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
$8\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, NaF, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
$11\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	NaF, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
$14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	NaF, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Ниже представлены рентгенограммы синтезированных порошков после операции промывки, которая заключалась в разбавлении порошков дистиллированной водой в соотношении 1:10 при комнатной температуре, взмучивании полученной суспензии, последующей фильтрации на вакуум-воронке и просушивании в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса.

На рис. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

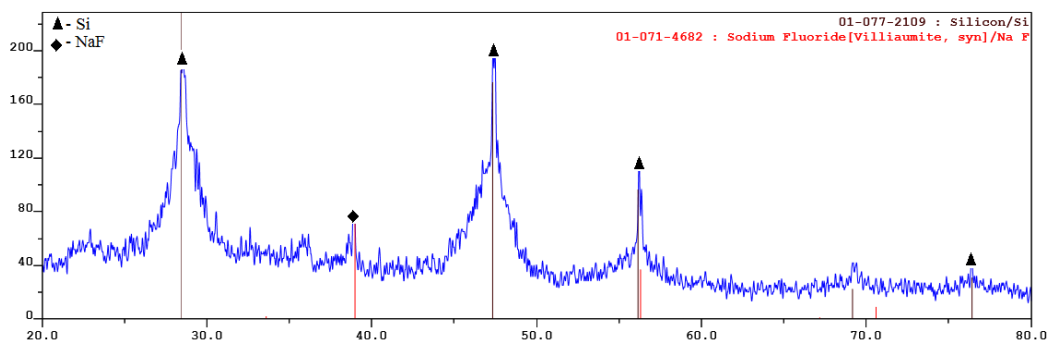


Рис. 2. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Видно, что образец, полученный в результате горения смеси $6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, состоит из трех фаз: гексафторсиликата натрия (Na_2SiF_6), фторида натрия (NaF) и непрореагировавшего гексафторсиликата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$). Результаты РФА свидетельствуют о неполноте протекания СВС-реакции, а также об отсутствии целевого Si_3N_4 в продуктах синтеза. После промывки на рентгенограмме мы видим небольшое количество фторида натрия, что говорит о недостаточном количестве использованной дистиллированной воды при промывке порошка, а также свободный непрореагировавший кремний. Таким образом, можно сделать вывод о том, что смесь $6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ не подходит для синтеза нитрида кремния.

На рис. 3 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $2\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

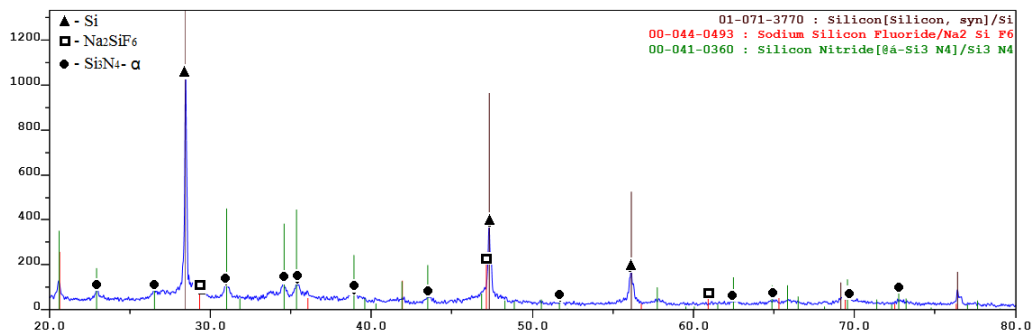


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $2\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Как видно из рентгенограммы, продукты горения состоят из фторида натрия (NaF), непрореагировавшего кремния (Si) и образовавшегося в ходе горения гексафторсиликата натрия (Na_2SiF_6), а также нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$). В отличие от предыдущей смеси, мы видим наличие целевого продукта – Si_3N_4 , но в очень малом количестве. Таким образом, данная смесь не подходит для синтеза нитрида кремния.

На рис. 4 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $5\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси $5\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ состоят из нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) и фторида натрия (NaF). Таким образом, при горении данной смеси удается получить целевой продукт (Si_3N_4) высокой степени чистоты, что подтверждается рентгенограммой на рис. 4, б, причем образуется преимущественно $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

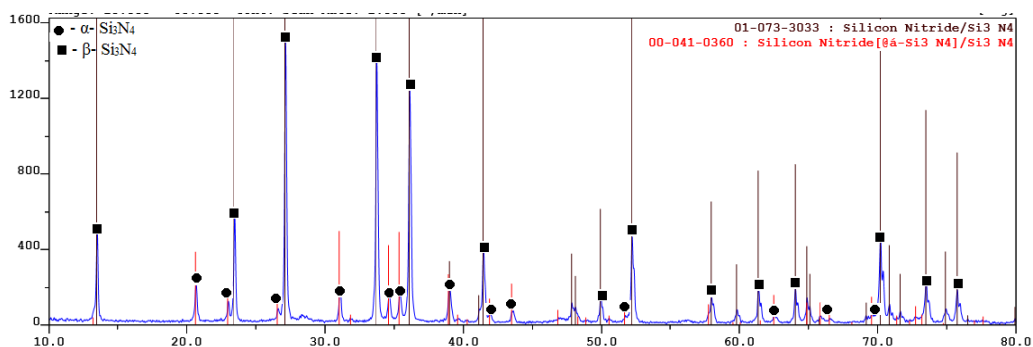


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $5\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

На рис. 5 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $8\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до и после операции водной промывки.

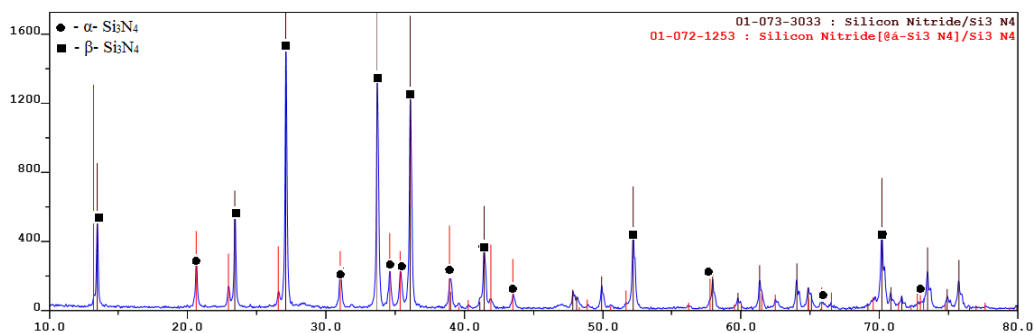


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $8\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Видно, что продукты горения системы $8\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ состоят из нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) и фторида натрия (NaF). Таким образом, при горении данной смеси удается получить целевой продукт (Si_3N_4) высокой степени чистоты, что подтверждается рентгенограммой на рис. 5, б, причем образуется преимущественно $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, но количество $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ больше, чем в предыдущей смеси.

На рис. 6 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $11\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Видно, что продукты горения системы $11\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ состоят из нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) и фторида натрия (NaF). Таким образом, при горении данной смеси удается получить целевой продукт (Si_3N_4) высокой степени чистоты, что подтверждается рентгенограммой на рис. 6, б, причем образуется преимущественно $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, но количество $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ больше, чем в предыдущей смеси.

Видно, что продукты горения системы $14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ состоят из нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) и фторида натрия (NaF). Таким образом, при горении данной смеси удается получить целевой продукт (Si_3N_4) высокой степени чистоты, что подтверждается рентгенограммой на рис. 7, б, причем образуется преимущественно $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, но количество $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ больше, чем в предыдущей смеси.

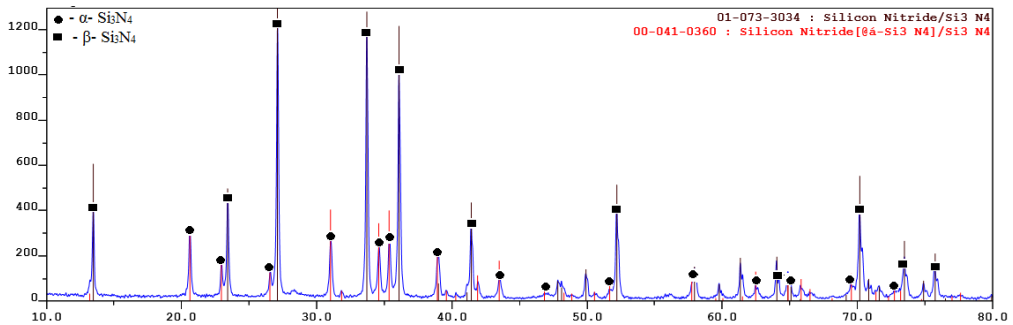


Рис. 6. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $11\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

На рис. 7 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

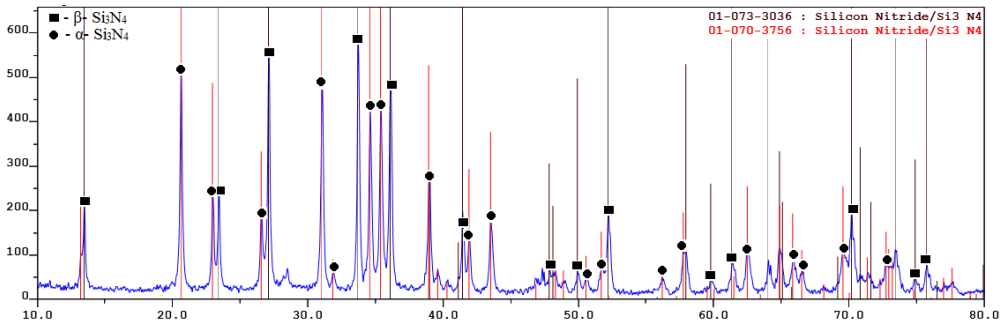


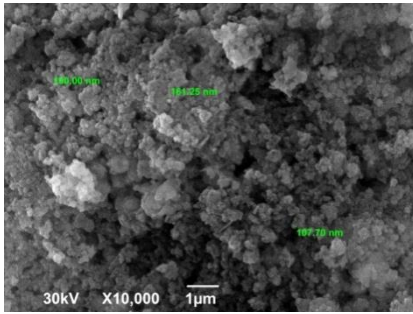
Рис. 7. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Определение топографии поверхности и морфологии частиц порошков проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Jeol, обладающего высокой разрешающей способностью и глубиной резкости.

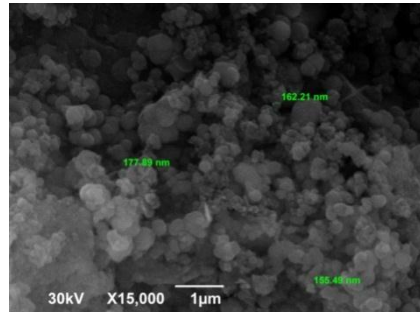
Результаты микроструктурного анализа порошков, синтезированных при различном содержании кремния в исходной смеси, представлены на рис. 8.

Из рис. 8, а видно, что волокон нет, так как нитрид кремния не образовался. Фторид натрия и галоидные соли представляет собой частицы сферической формы и равноосные частицы. На рис. 8, б видно, что кремний и гексафторсиликат натрия представляют собой равноосные частицы, и немного видны волокна нитрида кремния. Продукты горения почти не содержат нитрида кремния и после промывки представляет собой частицы сферической формы размером от 120 до 180 нм. Из рис. 8, в видно, что нитрид кремния представляет собой волокна размером от 70 до 230 нм. На рис. 8, г видны волокна нитрида кремния диаметром от 80 до 200 нм. На рис. 8, д видно, что нитрид кремния представляет собой во-

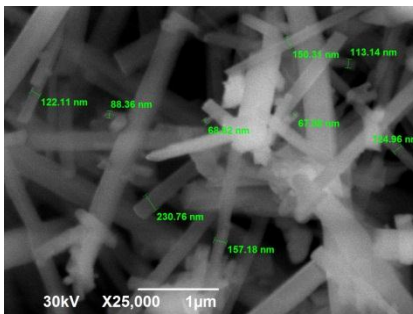
локна размером от 60 до 180 нм. Из рис. 8, *e* видно, что нитрид кремния представляет собой волокна размером от 70 до 240 нм.



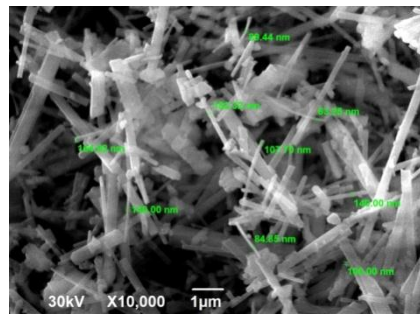
a) $6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



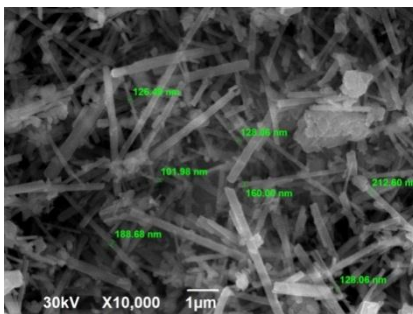
б) $2\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



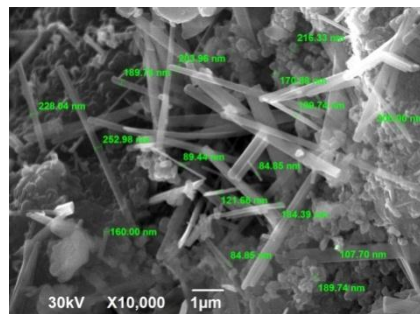
в) $5\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



г) $8\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



д) $11\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



е) $14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Рис. 8. Морфология частиц порошков, синтезированных при различном содержании кремния в исходной смеси

Доля α -фазы нитрида кремния определялась по следующей методике.

Пусть рентгеновский луч облучает объем промытого материала V . В этом объеме содержатся две фазы, и можно записать очевидное равенство для объемов этих фаз:

$$V_\alpha + V_\beta = V.$$

Высота пика на дифрактограмме зависит от объема фазы, поэтому можно записать:

$$I_\alpha \sim V_\alpha;$$

$$I_\beta \sim V_\beta,$$

где I_α и I_β – высоты пиков от α - и β -фаз. Так как α - и β -фазы имеют одинаковый атомный состав, то будем считать их коэффициенты поглощения рентгеновских лучей одинаковыми.

Если определить высоту пика при одном и том же угле отражения рентгеновских лучей, то можно принять:

$$I_\alpha = k_1 \cdot V_\alpha;$$

$$I_\beta = k_2 \cdot V.$$

Тогда можно записать:

$$V_\alpha = I_\alpha / k_1;$$

$$V_\beta = I_\beta / k_2.$$

Следовательно,

$$I_\alpha / k_1 + I_\beta / k_2 = V.$$

Разделив на объем V , получаем:

$$I_\alpha / k_\alpha + I_\beta / k_\beta = 1,$$

где k_α и k_β – коэффициенты. В первом приближении они равны: $k_\alpha = 600$, $k_\beta = 2000$.

Для проверки данной формулы были проанализированы рентгенограммы промытых продуктов СВС-реакции, состоящих из α - и β -фаз нитрида кремния. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты проверки формулы

I_α	I_β	$I_\alpha / k_\alpha + I_\beta / k_\beta$	Отклонения от 1,0, %
200	1400	1,03	3
250	1200	1,02	2
350	750	0,96	4
450	600	1,05	5

Как видно из таблицы, выведенное нами уравнение достаточно хорошо выполняется. Поэтому с его помощью мы можем оценить количество α - и β -фазы в промытых продуктах СВС-реакции. Объемные доли фаз равны:

$$\omega_\alpha \approx I_\alpha / 600;$$

$$\omega_\beta \approx 1 - \omega_\alpha.$$

Ошибка оценок, как видно из таблицы, не превышает примерно 5 %.

Доля α -фазы по объему: примерно 30 % при молях Si, примерно 40 % при 8 молях Si, примерно 60 % при 11 молях Si и примерно 70 % при 14 молях Si.

Показано, что применение азидной технологии СВС позволило получить из исследуемых смесей нановолокна нитрида кремния диаметром от 80–200 нм высокой степени чистоты.

Установлено, что увеличение содержания кремния в исходной смеси не приводит к значительному увеличению диаметра синтезируемых волокон нитрида кремния, поэтому оптимальной системой для получения Si_3N_4 является $14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ – в ней наблюдается наибольший выход целевого продукта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zgalat-Lozynskyy O., Varchenko V., Tischenko N., Ragulya A., Andrzejczuk M., Polotai A. Tribological behavior of Si₃N₄-based nanocomposites // Tribology International. – 91(2015). – P. 85–93. – doi.org/10.1016/j.triboint.2015.06.027.
2. Herrmann M., Schulz I., Zalite I. Materials based on nanosized b-Si₃N₄ composite powders // Journal of the European Ceramic Society. – 24 (2004). – P. 3327–3335. – doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.049.
3. Перевислов С.Н., Несмелов Д.Д., Томкович М.В. Получение материалов на основе SiC и Si₃N₄ методом высокоимпульсного плазменного спекания // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 2–2. – С. 107–114.
4. Антоненко С.В. Технология наноструктур: Учеб. пособие. – М.: МИФИ, 2008. – 116 с. – ISBN 978-5-7262-0947-0.
5. Лепешев А.А., Ушаков А.В., Карнов И.В. Плазмохимический синтез нанодispersных порошков и полимерных нанокomпозитов. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. – 328 с. – ISBN 978-5-7638-2502-02.
6. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: монография. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 526 с.
7. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
8. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций. – М.: Машиностроение, 2012. – 519 с.

Статья поступила в редакцию 3 июня 2016 г.

OBTAINING NANOFIBERS OF SILICON NITRIDE BY AZIDE TECHNOLOGY OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

G.S. Belova, Yu. V. Titova, D.A. Maidan, E.A. Amosov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

In this paper the azide technology of self-propagating high-temperature synthesis for receiving nitrides is considered. Advantages of this technology are emphasized. The optimal chemical equations and conditions to obtain silicon nitride are chosen. SHS technology perspectives for receiving quality nanopowders are shown. The results of experimental and theoretical researches of synthesis process of silicon nitride micro- and nanopowders in «xSi + (NH₄)₂SiF₆ + 6NaN₃» system in the combustion mode are presented. Combustion and synthesis properties are determined. Silicon nitride micro- and nanopowders particles morphology is studied. The optimum chemical equation is: «14Si + (NH₄)₂SiF₆ + 6NaN₃».

Keywords: *self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, silicon nitride, nanopowder, nanofiber.*

Galina S. Belova, Student.

Yuliia V. Titova (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

Dmitry A. Maydan (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

Evgeny A. Amosov (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

УДК 669.01

РАЗРАБОТКА НОВОЙ МЕТОДИКИ УСКОРЕННЫХ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ СТАЛЕЙ В СМЕШАННОЙ СРЕДЕ С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПРИСУТСТВИЕМ CO_2 И H_2S

Т.А. Борисенкова, Е.А. Борисенкова

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Рассматривается механизм коррозии сталей в средах с совместным влиянием H_2S и CO_2 . Предложена методика испытаний сталей на коррозионную стойкость в средах с повышенным содержанием H_2S и CO_2 . Представлены результаты экспериментов в лабораторных условиях на образцах из стали 13ХФА с варьированием различных параметров (температура, время выдержки, состав среды, давление). Описаны режимы проведения испытаний и предложены оптимальные параметры проведения экспериментов.

Ключевые слова: *низколегированные стали с 1 % Cr, локальная карбонатная коррозия в присутствии сульфидов, продукты коррозии, углекислая коррозия, сероводородная коррозия, лабораторные испытания.*

Введение

Современная классификация коррозии в нефтепромысловых средах включает в себя три основных механизма, обусловленных влиянием растворенного в среде газа: CO_2 - (углекислотная), H_2S - (сероводородная) и O_2 - (кислородная) коррозия [1]. Но данная классификация не учитывает совместного влияния двух и более механизмов. В 2011 г. была опубликована статья, описывающая расширенную классификацию механизмов коррозии нефтепромыслового оборудования [2]. Согласно данной классификации коррозия нефтепромыслового оборудования включает в себя следующие механизмы: сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением, локальная карбонатная коррозия, локальная карбонатная коррозия в присутствии сульфидов, карбонатная коррозия в присутствии хлоридов, биокоррозия.

Как показали исследования [3, 4, 5], на многих месторождениях, вошедших в последнюю фазу разработки, распространен механизм углекислотной коррозии в присутствии сульфидов. О поведении сталей в такой среде можно судить только по данным испытаний, проведенных в реальных условиях [2]. Методики, которая могла бы воспроизвести этот процесс в лабораторных условиях, пока не существует. В статье приведены результаты исследовательской работы, проведенной с целью разработки методики лабораторных испытаний в средах с одновременным присутствием CO_2 и H_2S .

Методы и объекты исследования

Для проведения серии экспериментов была выбрана сталь 13ХФА (табл. 1), поведение которой изучено в различных лабораторных и реальных условиях.

Татьяна Александровна Борисенкова, аспирант.

Екатерина Александровна Борисенкова, аспирант.

Сталь 13ХФА – это конструкционная легированная сталь повышенной коррозионной стойкости и хладостойкости. Трубы из этой стали отличаются от нефтегазопроводных труб обычного исполнения повышенной хладостойкостью, повышенной стойкостью к общей язвенной коррозии, к сульфидному коррозионному растрескиванию и образованию водородных трещин. Но поведение стали в среде с совместным содержанием CO_2 и H_2S не изучено подробно.

Таблица 1

Химический состав стали 13ХФА

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Al
0,1	0,5	0,2	0,012	0,003	0,5	0,07	0,053	0,053	0,032

В ходе разработки методики были использованы следующие методы исследования:

- рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов коррозии, выполнялся на установке серии «Дрон»;
- метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, выполнялся на электронном микроскопе Inspect с приставкой EDAX;
- качественный анализ морфологии продуктов коррозии в сечении металлографических шлифов, вырезанных из образцов после испытания в модельной среде;
- гравиметрический метод определения скорости коррозии.

Результаты

Разработка методики заключается в проведении серии экспериментов с варьированием различных параметров, в том числе температуры среды и концентрации коррозионно-активных газов.

Первый эксперимент проводился следующим образом: модельный раствор (3 % NaCl , 0,02 % NaHCO_3) насыщался каждый в отдельной емкости CO_2 и H_2S , затем оба раствора передавливались азотом в одну емкость с установленными в ней образцами. Резервуар герметизировался при комнатной температуре с газовой шапкой CO_2 под давлением 1,5 атм на 120 часов (5 сут). Сечение продуктов коррозии после данного эксперимента представлено на рис. 1.

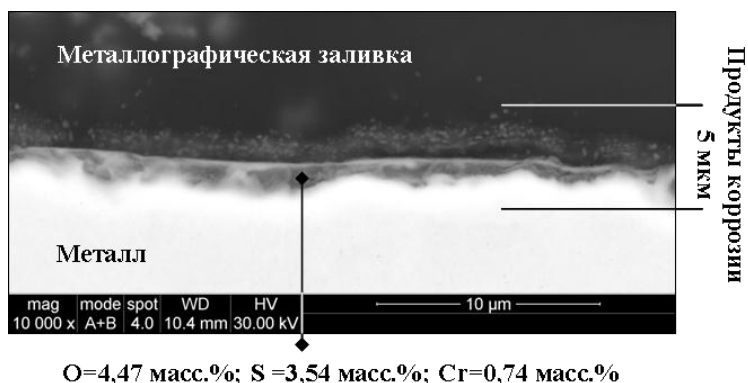


Рис. 1. Продукты коррозии в сечении образца из стали 13ХФА после лабораторных испытаний в течение 120 ч

Тонкий прокорродированный слой представляет собой смесь оксидов и сульфидов железа; кроме того, отмечено повышение концентрации хрома по сравнению с основным металлом. Карбонатов железа в продуктах коррозии не выявлено. Рентгеноструктурный фазовый анализ проводился на соскобах продуктов коррозии. Было выявлено присутствие следующих фаз: Fe_2O_3 , Fe_9S_8 . По данным гравиметрического анализа (табл. 2), средняя скорость коррозии в данном эксперименте составила 0,40 мм/год для стали 13ХФА.

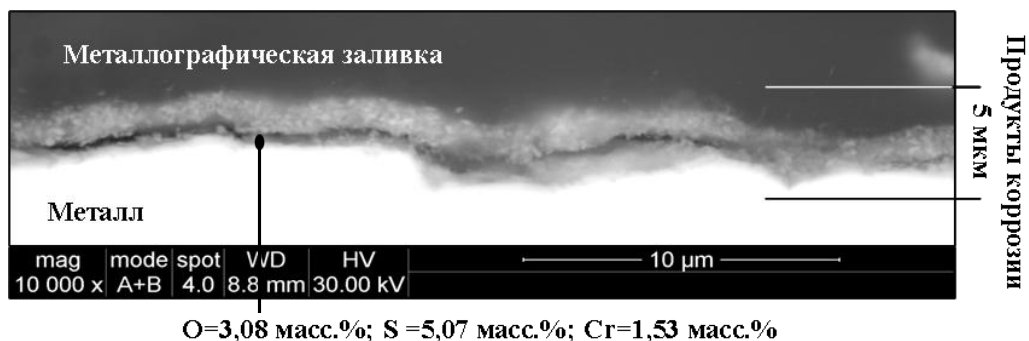


Рис. 2. Продукты коррозии в сечении образца из стали 13ХФА после лабораторных испытаний в течение 140 ч

Результаты первого эксперимента по качественным характеристикам не совпадают с результатами исследований коррозионной повреждаемости труб в реальных условиях эксплуатации в средах с совместным влиянием H_2S и CO_2 . Было решено поставить следующий эксперимент. На этот раз были использованы модельные растворы двух разных типов – CO_2 (3 % NaCl , 0,02 % NaHCO_3) и H_2S (Насе тип А), они также насыщались в двух разных емкостях, затем передавливались в одну герметичную емкость с газовой шапкой CO_2 . Температура получившегося раствора составила 25 °С, давление 1,5 атм. После первых суток концентрация H_2S упала и был проведен барботаж сначала CO_2 – 30 мин, затем H_2S – 30 мин, вследствие чего в растворе остался только H_2S . Общее время эксперимента составило 140 ч. Как видно на рис. 2, продукты коррозии на образце также представляют собой тонкий слой (≈ 5 мкм) и состоят в основном из сульфидов, что подтверждено и фазовым рентгеноструктурным анализом. Кроме того, надо отметить, что повышение концентрации хрома в продуктах коррозии несколько больше, чем в предыдущем опыте, и составляет $\approx 1,53$ масс. %. Средняя скорость коррозии на данном образце составила 0,59 мм/год (см. табл. 2).

Следующий эксперимент проводился при температуре 60 °С; модельные растворы CO_2 и H_2S , как и в первом случае, насыщались в двух разных емкостях, затем передавливались в общую герметичную емкость с газовой шапкой CO_2 под давлением 1,5 атм. Длительность эксперимента составила 120 ч. Как видно на рис. 3, стали образовывались характерные локальные язвенные поражения $\approx 11,3$ мкм, а на поверхности – осадки сульфидов железа. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал наличие карбонатов и сульфидов железа в продуктах коррозии. Этот эксперимент оказался наиболее близким к результатам исследований после эксплуатации на месторождениях.

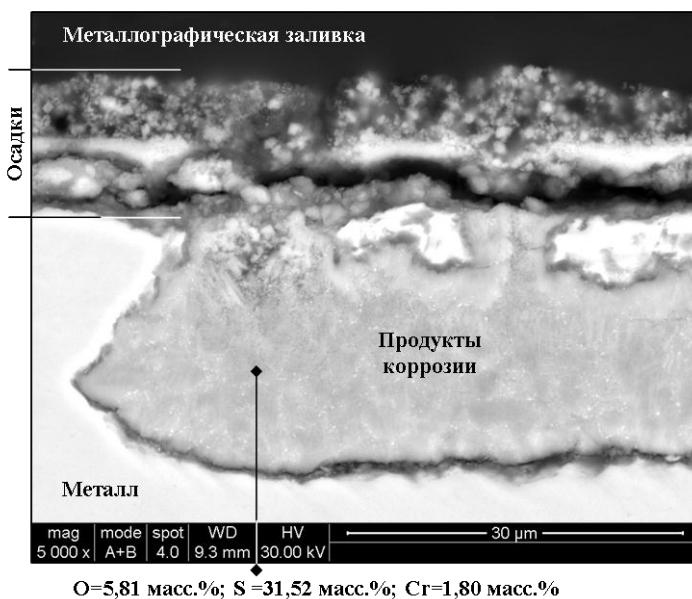
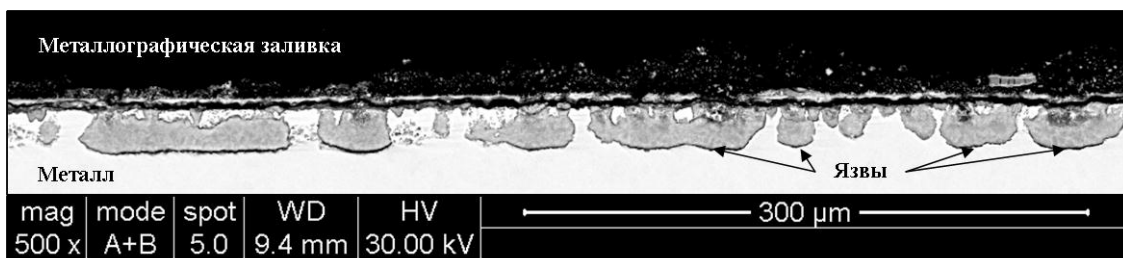


Рис. 3. Продукты коррозии в сечении образца из стали 13ХФА после лабораторных испытаний в течение 120 ч

Таблица 2

Параметры и результаты экспериментов

Эксперимент	Сталь	Время, ч	Температура раствора, °С	Давление, атм	Скорость коррозии, мм/год
1	13ХФА	120	25	1,5	0,40
2	13ХФА	140	25	1,5	0,59
3	13ХФА	120	60	1,5	0,57

Выводы

1. Результаты лабораторных испытаний показали, что эксперименты 1 и 2 не дали необходимых результатов. Продукты коррозии, получившиеся после испытаний, не соответствуют результатам исследований коррозионной повреждаемости в реальных условиях эксплуатации.

2. Продукты коррозии, получившиеся после проведения эксперимента 3, соответствуют локальной карбонатной коррозии в присутствии сульфидов. Это говорит о том, что условия эксперимента соответствуют реальным условиям экс-

плутации, т. е. параметры эксперимента подобраны оптимально.

3. Необходимо дальнейшее проведение испытаний с уже определенными параметрами для создания методики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Топольников А.С.* Прогнозирование углекислотной коррозии подземного оборудования нефтедобывающих скважин // Коррозия: внутрискважинное оборудование. – 2011. – № 8. – С. 94.
2. *Борисенкова Е.А., Борисенкова Т.А., Вережкин А.Г.* Современный подход к выбору материалов для изготовления нефтегазопроводных труб в зависимости от преобладающего механизма коррозии // Черная металлургия. – 2014. – № 12 (1380). – С. 47–51.
3. *Маркин А.И., Низамов Р.Э.* CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования. – М.: ВНИИОЭНГ, 2003. – 188 с.
4. *Завьялов В.В.* Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. – М.: ВНИИОЭНГ, 2005. – 331 с.
5. *Маркин А.И., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В.* Нефтепромысловая химия. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 280 с.

Статья поступила в редакцию 9 июня 2016 г.

DEVELOPMENT OF A NEW METHOD CORROSION TESTS STEELS IN MEDIUM WITH CONTEMPORARY ATTENDANCE H₂S AND CO₂

T.A. Borisenkova, E.A. Borisenkova

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

This paper discusses the mechanism of steel corrosion in H₂S and CO₂ combined effect medium. The testing method of steel corrosion resistance in medium with a high content of H₂S and CO₂ is suggested. The results of samples of laboratory experiments of steel 13HFA with variation of parameters (temperature, exposure time, medium composition pressure) are given. Test conditions and optimal parameters of experiments are described.

Keywords: *steel with 1 % Cr, local carbonate corrosion with presence of sulfide corrosion products, sulfide corrosion, laboratory tests.*

*Tatiana A. Borisenkova, Postgraduate Student.
Ekaterina A. Borisenkova, Postgraduate Student.*

УДК 665.622.43.066.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

И.Н. Карпенко¹, В.В. Коновалов², М.С. Титкова²

¹ АО «Самаранефтегаз»
Россия, 443071, г. Самара, пр. Волжский, 50

² Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: karpenkoin@samng.ru, konovalov-samgtu@yandex.ru

Представлены результаты исследования взаимосвязи поверхностной активности деэмульгаторов и эффективности их действия. В качестве объектов исследования выбраны промышленно выпускаемые деэмульгаторы, существенно отличающиеся по поверхностной активности (критическая концентрация мицеллообразования и межфазное натяжение на границе «нефть – водный раствор деэмульгатора»). По результатам выполненных экспериментальных исследований показана взаимосвязь критической концентрации мицеллообразования водных растворов деэмульгаторов со степенью обезвоживания нефти и кинетикой выделения свободной воды. Результаты исследования могут быть использованы при тестировании реагентов с целью выбора оптимального деэмульгатора.

Ключевые слова: *деэмульгатор, поверхностно-активные вещества, водонефтяная эмульсия, критическая концентрация мицеллообразования, удельный расход деэмульгатора, межфазное (поверхностное) натяжение, обезвоживание.*

Предотвращение образования и разрушение нефтяных эмульсий являются ключевыми задачами в системе сбора и подготовки скважинной продукции. К настоящему времени предложено множество способов разрушения нефтяных эмульсий, но важнейшими из них являются методы, основанные на применении химических реагентов – деэмульгаторов [1, 2]. Методологии выбора деэмульгаторов и оценке эффективности их действия посвящен целый ряд работ [3, 4], но несмотря на значительный объем накопленной информации остается множество вопросов фундаментального и практического значения, требующих продолжения исследований, поэтому количество публикаций, посвященных изучению нефтяных эмульсий, разработке и совершенствованию методов их разрушения, только возрастает.

По своей природе деэмульгаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые за счет дифильных свойств способны перераспределяться на межфазных границах раздела фаз и тем самым обеспечивать в зависимости от гидрофильно-липофильного баланса ПАВ ее стабилизацию или дестабилизацию. Важнейшими

Игорь Николаевич Карпенко, аспирант.

Виктор Викторович Коновалов (к.х.н., заведующий кафедрой «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

Мария Сергеевна Титкова, инженер кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

характеристиками поверхностных свойств водных и органических растворов ПАВ являются величина межфазного (поверхностного) натяжения (МФН) на границах раздела фаз и критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

В ряде работ [5, 6] было показано, что величина межфазного (поверхностного) натяжения может быть с успехом использована для оперативного контроля и эффективного управления процессом подготовки скважинной продукции. Существование оптимальной величины МФН для различных типов нефтей позволяет контролировать расход деэмульгатора, что способствует улучшению технико-экономических показателей процесса подготовки нефти. Являясь ключевым параметром, МФН косвенно учитывает множество факторов, оказывающих существенное влияние на процесс стабилизации и разрушения нефтяных эмульсий (изменение технологических параметров, физико-химических свойств нефти и попутных вод, наличие в потоке реагентов, природных ПАВ, эмульгаторов и т. д.), становясь удобным инструментом для регулирования процесса подготовки нефти. Определение ККМ важно как для технологических целей, так и для коллоидно-химического изучения структуры растворов ПАВ. Несмотря на очевидную важность величины ККМ, количество работ, посвященных взаимосвязи критической концентрации мицеллообразования и эффективности действия деэмульгаторов, ограничено, поэтому настоящая работа направлена на расширение сведений по данному вопросу.

Цель настоящего исследования – изучение взаимосвязи поверхностных свойств деэмульгаторов и эффективности их действия. В качестве объектов исследования выбраны два промышленно выпускаемых деэмульгатора, различных по своей природе и существенно отличающихся величиной ККМ.

Исследования эффективности разрушения водонефтяных эмульсий в присутствии деэмульгаторов выполняли общепринятым способом Bottle Test, по которому определялось остаточное содержание воды в отстаившейся нефти, а также кинетика выделения водной фазы (в зависимости от концентрации деэмульгатора). Испытания проводились на искусственной эмульсии (50 %), эмульсия готовилась с использованием высокооборотистой лабораторной мешалки, позволяющей приготавливать искусственные эмульсии, по степени дисперсности глобул воды соответствующие реальным промысловым эмульсиям. В качестве водной фазы использовался раствор NaCl и CaCl₂ в дистиллированной воде, соответствующий по минерализации пластовой воде. В качестве нефти была использована нефть с плотностью 861 кг/м³, вязкостью 15,6 сПз, содержанием силикагелевых смол 4,3 %, асфальтенов 1,8 %, парафинов 4,9 %, серы 1,7 %.

Исследования МФН выполняли по методу вращающейся капли на видеотензиометре SVT15N (DataPhysics). Ввод капли размером 6,0–6,4 мкл проводился хроматографическим шприцом, замер МФН каждого образца фиксировался при достижении равновесия системы (при постоянной скорости вращения и температуре 22 °С).

В качестве объектов испытаний были выбраны широко применяемые промышленные деэмульгаторы. Деэмульгатор 1 (ДЭ1) – нефтерастворимая однородная жидкость бесцветного цвета, содержащая метанол. Деэмульгатор 2 (ДЭ2) – продукт полимеризации этан-1,2-диола (этиленгликоль), представляет собой масловодорастворимую вязкую жидкость светло-желтого цвета с массовой долей активного вещества 45 % и метанола 35 % масс. Выбор деэмульгаторов выполняли на основе данных по величине критической концентрации мицеллообразо-

вания (ККМ), которая для деэмульгатора ДЭ1 составляет 300 г/т (0,03 % масс.), а для ДЭ2 на порядок ниже – 25 г/т (0,0025 % масс.). Для данных деэмульгаторов различаются и значения межфазного натяжения (МФН) в точке ККМ: 0,62 мН/м (ДЭ1) и 3,4 мН/м (ДЭ2). Таким образом, были выбраны два деэмульгатора, существенно отличающихся по поверхностной активности: деэмульгатор ДЭ1 характеризуется низкими значениями МФН в точке ККМ; для деэмульгатора ДЭ2 величина МФН более чем в пять раз выше, но при этом значение ККМ в двенадцать раз ниже. Результаты изменения межфазного натяжения от концентрации деэмульгаторов в водной фазе на границе с нефтью представлены на рис. 1 и 2.

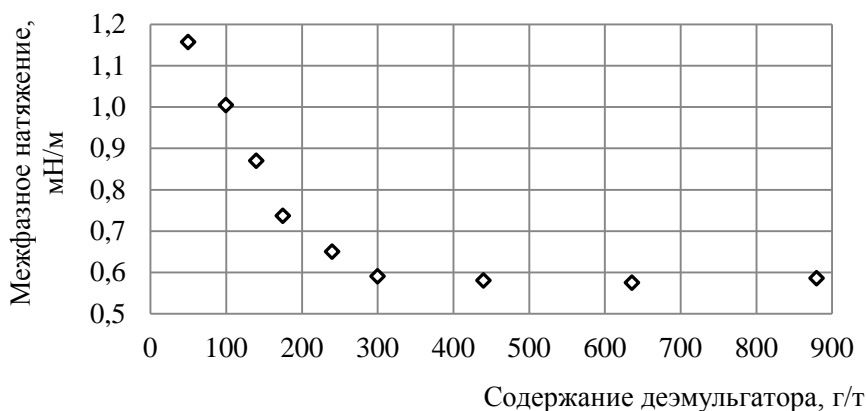


Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения на границе раздела фаз «нефть – водный раствор деэмульгатора ДЭ1»

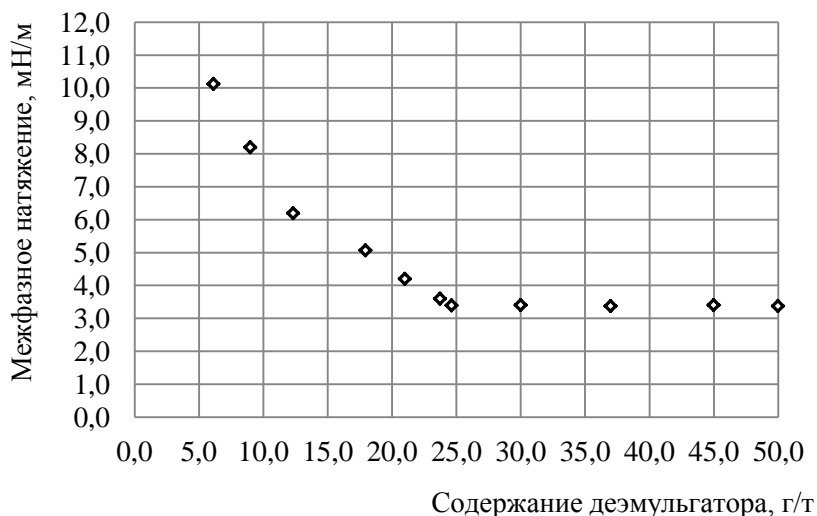


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения на границе раздела фаз «нефть – водный раствор деэмульгатора ДЭ2»

На следующем этапе работы была определена степень обезвоживания нефти в зависимости от содержания деэмульгаторов (рис. 3 и 4).

Полученные зависимости свидетельствуют о том, что несмотря на существенные различия деэмульгаторов по величине ККМ оптимальное содержание деэмульгатора соответствует его концентрации в точке ККМ. Даль-

нейшее увеличение расхода реагента не приводит к повышению эффективности отделения эмульсионной воды.

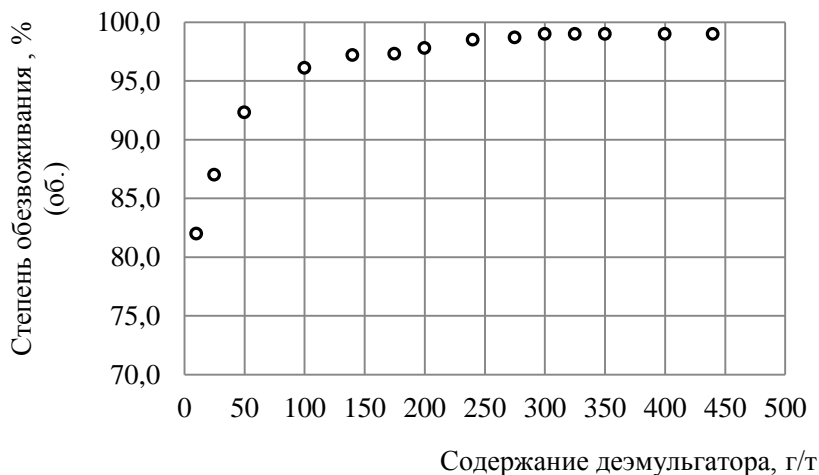


Рис. 3. Зависимость эффективности отделения свободной воды от концентрации деэмульгатора ДЭ1

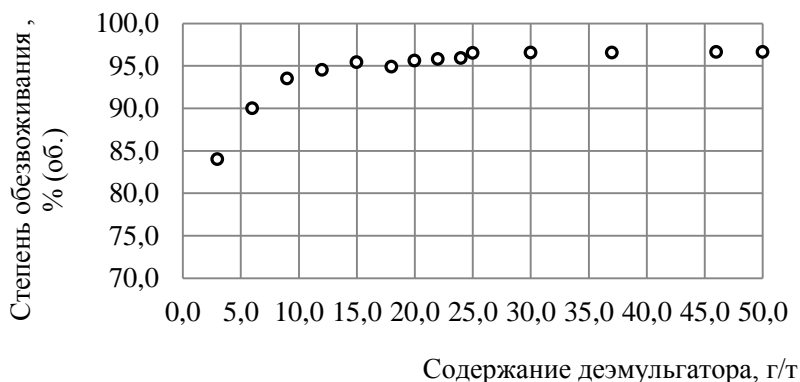


Рис. 4. Зависимость эффективности отделения свободной воды от концентрации деэмульгатора ДЭ2

Исследования кинетики отделения водной фазы представлены на рис. 5 и 6. Скорость отделения водной фазы оказалась различной для испытанных деэмульгаторов. Деэмульгатор ДЭ1, обладая более низкими значениями МФН (0,62 мН/м) по сравнению с деэмульгатором ДЭ2 (3,4 мН/м), способен разрушать нефтяную эмульсию за 8–10 минут, причем повышение концентрации деэмульгатора выше точки ККМ незначительно увеличивает скорость разрушения эмульсии (рис. 5). Для деэмульгатора ДЭ2 характерны более низкие скорости разрушения эмульсии (рис. 6); при содержании деэмульгатора выше точки ККМ (35 и 50 г/т) скорость резко возрастает, но время разрушения эмульсии все равно остается больше, чем для ДЭ1. Таким образом, величина МФН в точке ККМ оказывает существенно влияние на скорость разрушения эмульсии.

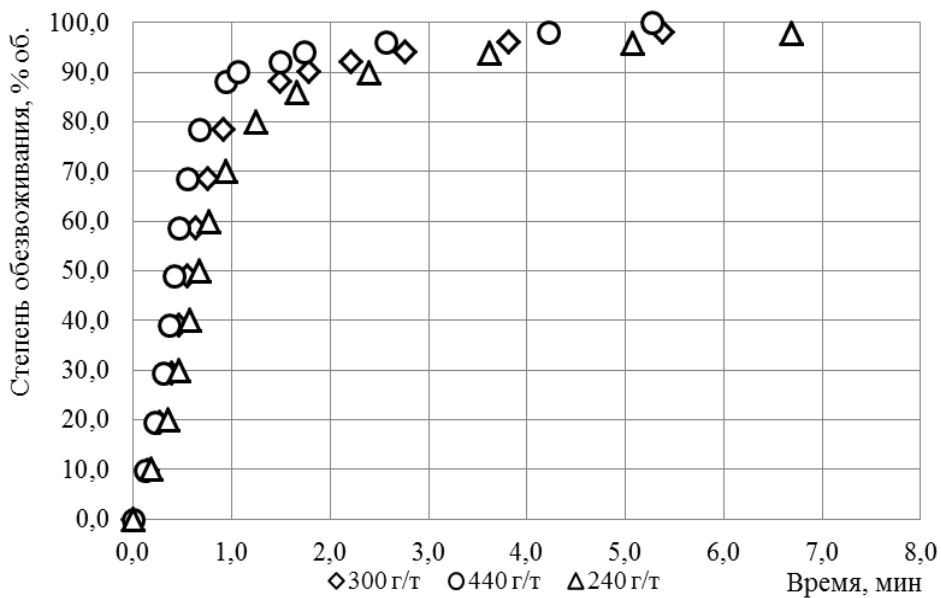


Рис. 5. Скорость отделения водной фазы из эмульсии при различной концентрации деэмульгатора ДЭ1 (240, 300 и 440 г/т)

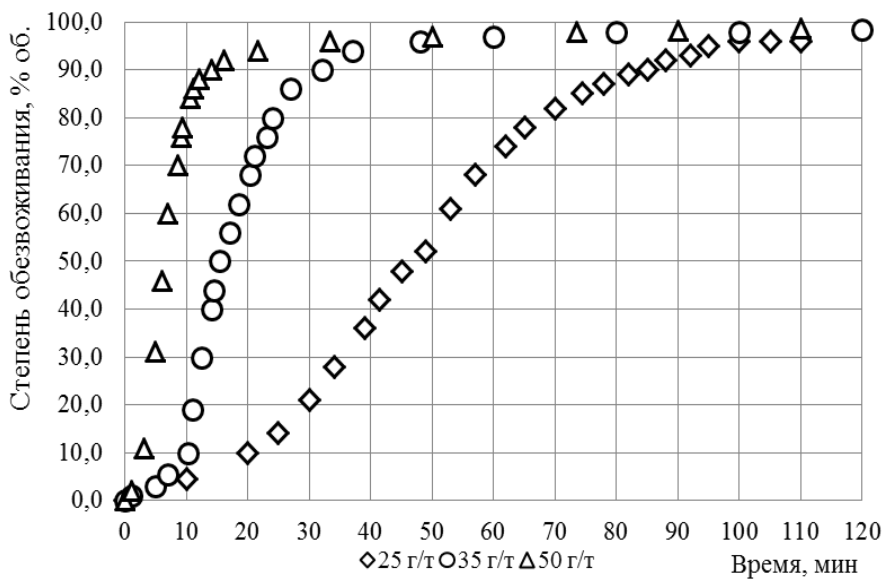


Рис. 6. Скорость отделения водной фазы из эмульсии при различной концентрации деэмульгатора ДЭ2 (25, 35 и 50 г/т)

На основании кинетических данных, полученных при варьировании концентрации ПАВ, были построены зависимости времени отделения эмульсионной воды (при достижении максимальной степени отделения водной фазы) от концентрации деэмульгаторов (рис. 7 и 8).

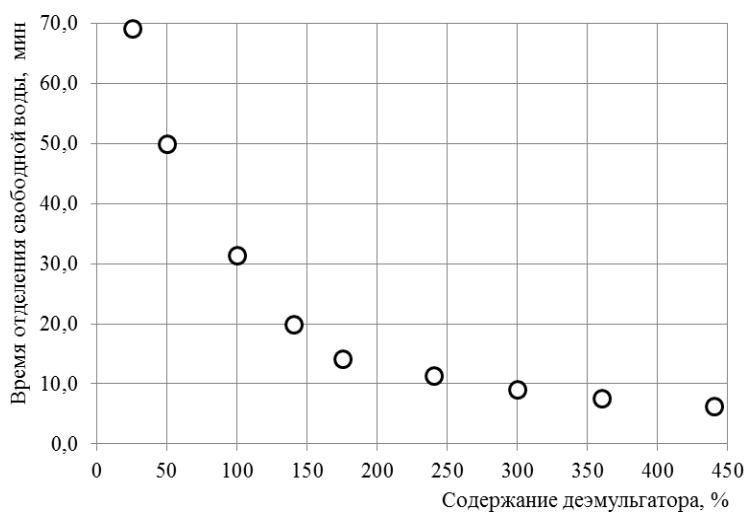


Рис. 7. Зависимость времени отделения водной фазы от содержания деэмульгатора ДЭ1

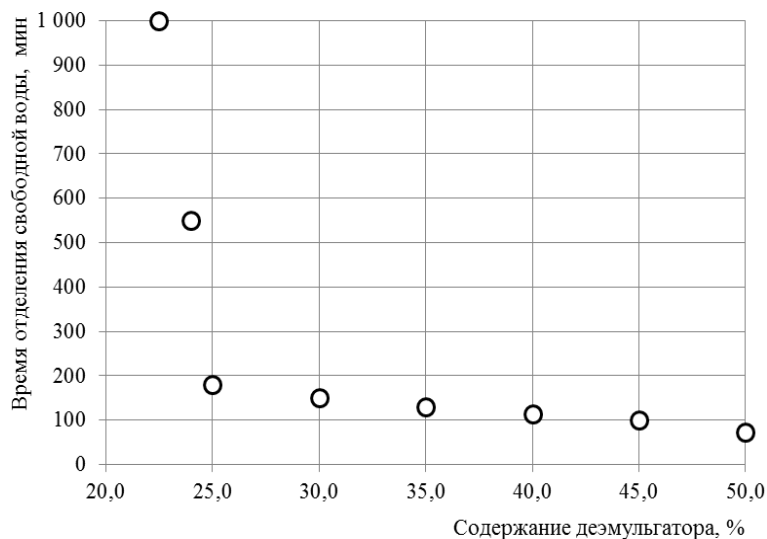


Рис. 8. Зависимость времени отделения водной фазы от содержания деэмульгатора ДЭ2

Как следует из представленных данных, минимальное время коррелирует с областью ККМ для каждого испытанного деэмульгатора, дальнейшее увеличение концентрации деэмульгатора не приводит к существенному снижению времени отстоя.

Результаты лабораторных исследований показали, что действие деэмульгатора (степень обезвоживания, кинетика отделения водной фазы, время достижения максимальной степени обезвоживания) зависит от его поверхностных свойств (критической концентрации мицеллообразования и межфазного натяжения на границе «нефть – водный раствор деэмульгатора»), именно в точке ККМ (или близких с ней областях) деэмульгатор проявляет свою максимальную эффективность. Величина МФН также оказывает существенное влияние на кинетические параметры отделения водной фазы от эмульсии, снижение величины МФН благоприятно сказывается на времени разрушения эмульсии. Таким обра-

зом, установление изотермы межфазного натяжения на границе «нефть – пластовая вода» в зависимости от концентрации деэмульгатора позволяет оперативно подобрать оптимальную концентрацию деэмульгатора в лаборатории и регулировать его удельный расход в промышленных условиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Левченко Д.Н., Бергенштейн Н.В., Худякова А.Д., Николаева Н.М. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. – М.: Химия, 1967. – 220 с.
2. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
3. Сахабутдинов Р.З., Губайдулин Ф.Р., Исмагилов И.Х., Космачева Т.Ф. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – М.: ВНИИОЭНГ, 2005. – 324 с.
4. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – Казань: ФЭН, 2000. – 416 с.
5. Черек А.М., Трейгер Л.А. Практика использования параметра «поверхностное (межфазное) натяжение» при настройке технологии подготовки нефти // Нефть. Газ. Новации. – 2011. – № 10 (153). – С. 28–31.
6. Черек А.М., Трейгер Л.А. Контроль состояния эмульсии в технологии подготовки нефти по межфазному натяжению // Нефть. Газ. Новации. – 2011. – № 10 (153). – С. 32–35.

Статья поступила в редакцию 1 августа 2016 г.

A STUDY OF THE RELATIONSHIP OF CRITICAL CONCENTRATION OF MICELLE FORMATION AND EFFICIENCY OF DEMULSIFIERS

I.N. Karpenko¹, V.V. Konovalov², M.C. Titkova²

¹JSC «Samaraneftegaz»
50, pr. Volzhskiy, Samara, 443071, Russia

²Samara State Technical University,
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russia

E-mail: karpenkoin@samng.ru, konovalov-samgtu@yandex.ru

This paper presents the research results of the relationship of surface activity of demulsifiers and efficiency of their actions. Selected commercially available demulsifiers are used, which differ significantly on surface activity (critical concentration of micelle formation and interfacial tension on the boundary "oil – water solution of demulsifier"). The results of experimental studies have shown the relationship of critical concentration of micelle formation of aqueous solutions of demulsifiers with the degree of dehydration of oil and the kinetics of free water release. These results can be used for testing the reagents to select the optimum demulsifier.

Keywords: *demulsifier, surfactant, water-oil emulsion, the critical concentration for micelle formation, specific consumption of demulsifier, the interfacial (surface) tension, dehydration of crude oil.*

*Igor N. Karpenko, Postgraduate Student.
Viktor V. Konovalov (Ph.D (Chem.)), Associate Professor.
Maria C. Titkova, Engeneeer.*

УДК 666.775-798.2

ХИМИЧЕСКАЯ СТАДИЙНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -BN И Si_3N_4 -AlN В РЕЖИМЕ СВС-АЗ**Л.А. Кондратьева, Г.В. Бичуров**Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Представлены результаты получения оптимальных систем для синтеза нитридных композиций «нитрид кремния – нитрид титана», «нитрид кремния – нитрид бора», «нитрид кремния – нитрид алюминия». Конечный продукт представляет собой наноструктурированный порошок, состоящий из смеси Si_3N_4 и TiN в случае получения нитридной композиции «нитрид кремния – нитрид титана»; Si_3N_4 и BN в случае получения нитридной композиции «нитрид кремния – нитрид бора». Чистую, без побочных примесей, нитридную композицию Si_3N_4 -AlN получить не удалось. В работе также рассмотрена химическая стадийность образования нитридных композиций Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -BN и Si_3N_4 -AlN в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием азидов натрия и галоидных солей. Установлено, что для получения целевых нитридов из исходных продуктов (кремния, азидов натрия и галогенидов титана (алюминия, бора)) в процессе горения должны пройти не только реакции азотирования элементного кремния и атомарного титана (алюминия или бора), но и реакции разложения, диссоциации, металлотермии и т. п.

Ключевые слова: химическая стадийность, нитриды, кремний, алюминий, бор, титан, азид натрия, галогенид.

В настоящее время для получения нитридных наноструктурированных композиций перспективно использовать ресурсосберегающую азидную технологию СВС (СВС-Аз). Технология СВС-Аз основана на использовании азидов натрия NaN_3 в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей различного состава [1, 2]. Для процессов СВС химическая природа реагентов непосредственного значения не имеет – важны лишь величина теплового эффекта реакции и законы тепловыделения и теплопередачи, агрегатное состояние реагентов и продуктов, кинетика фазовых и структурных превращений и другие макроскопические характеристики процесса.

В процессе исследования химической стадийности получения конечного продукта в режиме СВС-Аз применялся метод закалки. Метод закалки в технологии СВС основан на резком сбросе давления азота в реакторе с 4 МПа до 0,1–0,2 МПа в процессе синтеза с последующей остановкой фронта горения и анализом промежуточных продуктов реакции в образовавшемся слое [3, 4].

Экспериментальные результаты синтеза нитридных композиций Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -BN и Si_3N_4 -AlN по технологии СВС-Аз представлены в таблице [5]. Из таблицы видно, что получить чистую, без побочных примесей (Na_3AlF_6 и Si)

Людмила Александровна Кондратьева (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Георгий Владимирович Бичуров (д.т.н., проф.), профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

нитридную композицию, состоящую только из Si_3N_4 и AlN , не удается [5].

В ходе проведения исследований по синтезу нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ было обнаружено, что в процессе горения исходных шихт наблюдается один фронт горения. В этом фронте сначала проходит химическая реакция между компонентами окислителя, то есть между азидом натрия NaN_3 и галоидной солью, а затем реакция азотирования [4].

Для установления механизма образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ в системе $9\text{Si-6NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ была произведена закалка смеси исходных продуктов внутри реактора СВС-Аз. Проведенные исследования установили, что температура горения смеси $9\text{Si-6NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ составляет $1800\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения $0,60\text{ см/с}$ (см. таблицу). При закалке образцов исследуемой смеси в интервале температур $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ и $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ рентгенофазовый анализ показал, что продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: TiF_4 , Ti , Si , TiN , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Na_2TiF_6 , NaF , Na , $\text{NH}_3\uparrow$, $\text{HF}\uparrow$, $\text{H}_2\uparrow$, $\text{N}_2\uparrow$.

**Экспериментальные результаты синтеза оптимальных систем
для получения нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$
по технологии СВС-Аз**

Система	Температура горения, $^\circ\text{C}$	Скорость горения, см/с	Фазовый состав, %	Форма частиц	Размер частиц, нм
$9\text{Si-6NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$	1800	0,60	$\text{TiN} - 28$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 11$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 61$	Волокнистая, столбчатая, равноосная	200–600, 100–120
$9\text{Si-3NaN}_3\text{-KBF}_4$	1200	0,70	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 20$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 76$, $\text{BN} - 4$	Волокнистая, равноосная	300–400, 250–300
$3\text{Si-9NaN}_3\text{-3AlF}_3$	1200	1,00	$\text{AlN} - 35$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 33$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - 14$, $\text{Si} - 18$	Столбчатая, равноосная	130–170, 100–120

На основании полученных экспериментальных результатов была построена химическая стадийность образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ в системе $9\text{Si-6NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ [6].

1. Разложение гексафтортитаната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ начинается при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$:



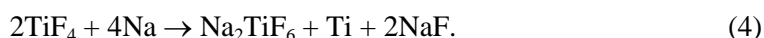
2. Разложение азиды натрия NaN_3 происходит при $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$:



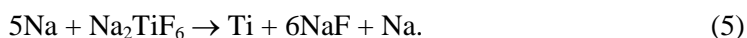
3. Далее идет реакция образования аммиака с выделением тепла ($\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$):



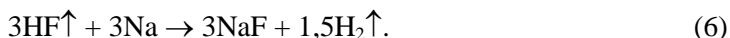
4. Идет реакция взаимодействия тетрафторида титана с натрием ($\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$):



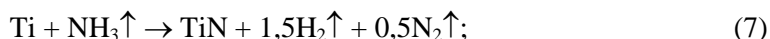
5. Параллельно часть оставшегося натрия вступает в реакцию восстановления с образовавшимся гексафтортитанатом натрия при температуре разложения Na_2TiF_6 ($\sim 600^\circ\text{C}$):



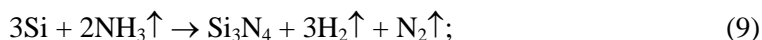
6. Параллельно идет реакция взаимодействия фторводорода с активным натрием с образованием фторида натрия:



7. При достижении температуры горения смеси ($\sim 1100^\circ\text{C}$) титан реагирует с аммиаком и атомарным азотом с выделением тепла:



8. После этого элементный кремний вступает в реакцию с аммиаком и азотом, образуя нитрид кремния ($\sim 1200^\circ\text{C}$):



Суммарная реакция получения композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ имеет вид



Неполнота прохождения химических реакций, влияющая на параметры горения и синтеза, приводит к появлению в продуктах синтеза галоидной соли гексафтортитаната натрия состава Na_2TiF_6 , кремния и титана.

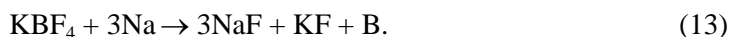
Для установления механизма образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ в системе $9\text{Si-3NaN}_3\text{-KBF}_4$ была произведена закалка и установлено, что температура горения данной смеси составляет 1200°C , скорость горения $0,70\text{ см/с}$ (см. таблицу). При закалке образцов исследуемой смеси в интервале температур $500\text{--}600^\circ\text{C}$ и $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ рентгенофазовый анализ показал, что продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: B, Si, BN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, NaF, KF, $\text{N}_2\uparrow$.

На основании полученных экспериментальных результатов была построена химическая стадийность образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ в системе $9\text{Si-3NaN}_3\text{-KBF}_4$.

1. Разложение азиды натрия NaN_3 происходит при $\sim 300^\circ\text{C}$:



2. В процессе горения при температуре разложения KBF_4 ($\sim 900^\circ\text{C}$) происходит реакция металлотермии с выделением тепла:

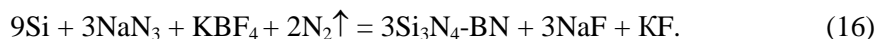


3. Далее элементный кремний и бор вступают в реакцию с азотом, образуя нитрид кремния и нитрид бора ($\sim 1200^\circ\text{C}$):





Суммарная реакция получения композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ имеет вид



Неполнота прохождения химических реакций, влияющая на параметры горения и синтеза, приводит к появлению в продуктах синтеза чистого непрозраченного кремния.

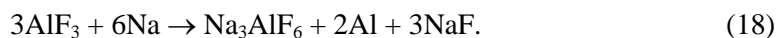
Для установления механизма образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ в системе $3\text{Si-9NaN}_3\text{-3AlF}_3$ была произведена закалка и установлено, что температура горения данной смеси составляет 1200°C , скорость горения $1,00\text{ см/с}$. При закалке образцов исследуемой смеси в интервале температур $500\text{--}600^\circ\text{C}$ и $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ рентгенофазовый анализ показал, что продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: Al, Si, AlN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Na_3AlF_6 , AlF_6 , AlF_4 , NaF, Na, $\text{F}\uparrow$, $\text{N}_2\uparrow$.

На основании полученных экспериментальных результатов была построена химическая стадийность образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ в системе $3\text{Si-9NaN}_3\text{-3AlF}_3$:

1. Разложение азиды натрия NaN_3 происходит при $\sim 300^\circ\text{C}$:



2. Повышение температуры приводит во взаимодействие фторид алюминия с натрием, образовавшимся при разложении азиды натрия:



3. Алюминий, образовавшийся по реакции (18), реагирует с аммиаком и атомарным азотом ($\sim 800^\circ\text{C}$) с выделением тепла:



4. При температуре 1000°C часть гексафторалюмината натрия диссоциирует с поглощением тепла:



5. Следом фторид алюминия при температуре $> 1000^\circ\text{C}$ начинает разлагаться:



6. Параллельно идут реакции разложения:



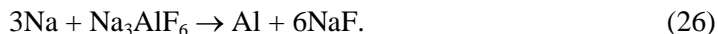
7. Фтор реагирует с натрием до образования фторида натрия с большим выделением тепла:



8. Алюминий, образовавшийся по реакциям (27) и (28), реагирует с атомарным азотом:



9. Часть оставшегося гексафторалюмината натрия вступает в реакцию восстановления с натрием при температуре разложения Na_3AlF_6 (~1200 °С) с образованием алюминия и дальнейшим его азотированием по реакциям (19) и (25):



10. После этого элементный кремний вступает в реакцию с азотом, образуя нитрид кремния (~1200 °С):



Суммарная реакция получения композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ имеет вид



Неполнота прохождения химических реакций, влияющая на параметры горения и синтеза, приводит к появлению в продуктах синтеза галоидной соли гексафторалюмината натрия состава Na_3AlF_6 и кремния.

В исследуемых системах «кремний – азид натрия – гексафтортитанат аммония», «кремний – азид натрия – тетрафторборат калия» и «кремний – азид натрия – фторид алюминия» образование нитрида титана, нитрида бора, нитрида алюминия становится возможным и при более низких температурах по сравнению с другими методами получения благодаря образованию активного титана, бора, алюминия по уравнениям химических реакций (4), (5), (13), (18), (22), (23) и их азотированию аммиаком и атомарным азотом по уравнениям (7), (8), (15), (19), (25). Все представленные химические реакции являются полуколичественной оценкой химической стадийности образования композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ в системах СВС-Аз и рассматриваются как наиболее вероятные.

В работе была построена химическая стадийность получения нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ из оптимальных систем. В процессе горения была произведена остановка фронта горения методом закалки, которая позволила установить, что перед получением конечного целевого продукта – нитридной композиции в смеси исходных компонентов в процессе горения проходит большое количество реакций по получению и разложению промежуточных продуктов синтеза. Получить конечный продукт, состоящий только из нитридов, без побочных продуктов удалось при синтезе нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$. Получить нитридную композицию, состоящую только из Si_3N_4 и AlN , не удалось, так как в конечном продукте присутствует незначительное количество побочных продуктов – Na_3AlF_6 и Si .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: Монография. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 526 с.
2. Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов с применением неорганических азидов и галоидных солей: Автореферат дис. ... докт. техн. наук. – Самара: СамГТУ, 2003. – 42 с.
3. Шиганова Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез микро- и нанопорошков нитридов титана, хрома, молибдена и вольфрама с применением азидов натрия и галогенидов: Дисс. ... канд. техн. наук. – Самара: СамГТУ, 2010. – 218 с.
4. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: Монография. – М.: Машиностроение, 2012. – 519 с.

5. Керсон И.А., Кондратьева Л.А., Бичуров Г.В., Амосов А.П. Обзор оптимальных систем для синтеза нитридных композитов на основе TiN, AlN, BN и Si₃N₄ в режиме СВС-Аз // Международный научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки и образования». – 2016. – № 8. – Т. 3. – С. 6–8.
6. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В. Химическая стадийность образования нитридной композиции Si₃N₄-TiN в режиме СВС-Аз // Международный научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки и образования». – 2016. – № 8. – Т. 3. – С. 76–77.

Статья поступила в редакцию 28 августа 2016 г.

CHEMICAL STAGES FORMATION COMPOSITIONS NITRIDE Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-BN AND Si₃N₄-ALN IN THE MODE OF SHS-AZ

L.A. Kondratieva, G.V. Bichurov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

The paper presents the synthesis results of optimal systems for the synthesis of nitride composition «silicon nitride - titanium nitride», «silicon nitride – boron nitride», «silicon nitride - aluminum nitride». The end product is a nanostructured powder consisting of a mixture Si₃N₄ and TiN, in the case of obtaining nitride composition is «silicon nitride - titanium nitride», and Si₃N₄ and BN and, in the case of obtaining nitride composition «silicon nitride - boron nitride». Clean, without foreign impurities, nitride composition Si₃N₄-ALN could not be obtained. Chemical stages of formation of nitride of the composition Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-BN and Si₃N₄-ALN in the mode of self-propagating high-temperature synthesis using sodium azide are considered. It is established that to obtain the target nitrides of the starting materials (silica, sodium azide and halides of titanium (aluminum, boron)) in the combustion process must pass not only the nitriding reaction of elemental silicon and atomic titanium (aluminum or boron), but the decomposition, dissociation, metal-thermy etc.

Keywords: *chemical stages, nitrides, silicon, aluminum, boron, titanium, sodium azide, halide.*

УДК 536.46

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ
ПОРОШКОВ КОМПОЗИЦИЙ TiC-SiC И TiC-NbC****К.С. Криволицкий, А.П. Амосов, А.Р. Самборук**Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Разработана методика проведения эксперимента по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС) композиционных порошков карбидов титана и кремния или ниобия. Проведен синтез в режиме горения композиций порошков с различным процентным соотношением исходных реагентов. Произведен замер температуры горения методом термопар. Конечные продукты синтеза проанализированы методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Показано, что продукты СВС представляют собой композиции ультрадисперсных и наноразмерных частиц чистых целевых фаз TiC-SiC и TiC-NbC, объединенные в агломераты микронных размеров.

Ключевые слова: карбид кремния, карбид ниобия, карбид титана, СВС, композиционный материал, микро- и нанопорошки.

В наше время все большей популярностью пользуются композиционные материалы (КМ), свойства которых могут значительно превосходить свойства составляющих их индивидуальных компонентов. Быстрыми темпами идет развитие индустрии микро- и нанопорошковой металлургии с применением карбидов тугоплавких металлов. Они позволяют решать проблемы во многих областях техники и науки, например такие, как упрочнение высокоточного инструмента или изготовление керамики с высокой прочностью. Порошковые КМ могут использоваться в качестве армирующих элементов, покрытий с высокой износ- и термостойкостью. Было доказано, что композиционные материалы на основе двухкомпонентных карбидов позволяют компенсировать недостатки индивидуальных карбидов и что механические свойства КМ могут быть значительно выше свойств однокомпонентных аналогов [1–3].

Карбиды титана и кремния (TiC и SiC) являются достаточно распространенными материалами, используемыми в порошковой металлургии, в то время как карбид ниобия (NbC) используется значительно реже, в частности в качестве компонента композиционной смеси. Известны различные технологии получения порошков этих индивидуальных карбидов, важное место среди которых занимает энергосберегающая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4]. Технология СВС имеет большие возможности в регулировании размера синтезируемых порошков, в том числе в получении индивидуальных наноразмерных порошков TiC и SiC [5, 6]. Композиционные СВС-порошки

*Кирилл Сергеевич Криволицкий, аспирант,
Александр Петрович Амосов (д. ф-м. н., проф.), заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».*

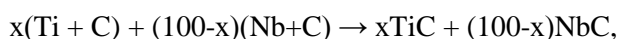
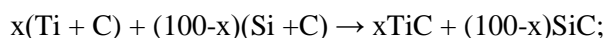
Анатолий Романович Самборук (д. т. н., проф.), профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

составляют особую группу [7]. Известны минералокерамические (тугоплавкое соединение + оксид алюминия или магния) и металлокерамические (тугоплавкое соединение + металл) композиционные порошки. Замечательной особенностью композиционных СВС-порошков является высокая степень перемешивания компонентов (реализуемая даже в пределах одной частицы) [8]. Это обеспечивает их хорошую спекаемость. Технологические свойства композиционных СВС-порошков лучше, чем у механических смесей этих же компонентов. Интересно, что металлокерамические СВС-порошки успешно конкурируют с аналогичными плакированными порошками, тугоплавкое зерно которых состоит из СВС-частицы [9]. Материалы из них, полученные горячим прессованием, обладают высокими значениями твердости и износостойкости и используются для изготовления деталей, работающих в условиях сильного износа (например элементов пескоструйного аппарата) [9]. Представляет несомненный интерес исследование возможности применения метода СВС для получения нано- и микроразмерных композиционных порошков TiC–SiC и TiC–NbC, что может стать основой промышленной технологии производства недорогих композиционных порошков высокой дисперсности.

В данной работе рассмотрен процесс получения композиционных порошков из смесей элементных порошков (Ti+C) и (Si+C) или (Nb+C) методом СВС с последующим исследованием полученного продукта.

Материалы и методы экспериментального исследования

В качестве смесей для синтеза использовались смеси порошков в стехиометрическом соотношении и в различном пропорциональном соотношении. Ниже представлены реакции синтеза, которые изучались:



где x – массовый (весовой) процент содержания смеси компонентов, в каждой из которых бралось стехиометрическое соотношение компонентов, тоже в массовых процентах:

$$(\text{Ti} + \text{C}) = (80 \% + 20 \%), (\text{Si} + \text{C}) = (70 \% + 30 \%), (\text{Nb} + \text{C}) = (88,5 \% + 11,5 \%).$$

На первом этапе производились вычисления количества каждого реагента по атомарной массе в стехиометрической пропорции в расчете на 30 г смеси с постепенным уменьшением количества Ti + C, то есть величины x . Для каждой композиции было рассчитано 7 смесей с различным содержанием исходных компонентов. В табл. 1 и 2 указаны эти смеси с массой каждого элемента.

Таблица 1

Расчет массы компонентов для реакции синтеза композиции TiC–SiC

Элемент	Масса элемента в смеси, г ($x/100-x$, %)						
	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45	50/50
Ti	19,2	18	16,8	15,6	14,4	13,2	12
Si	4,2	5,25	6,3	7,35	8,4	9,45	10,5
C	6,6	6,75	6,8	7,05	7,2	7,35	7,5

Расчет массы компонентов для реакции синтеза композиции TiC-NbC

Элемент	Масса элемента в смеси, г (x/100-x, %)						
	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45	50/50
Ti	19,2	18	16,8	15,6	14,4	13,2	12
Nb	5,3	6,6	8	9,3	10,6	11,95	13,3
C	5,5	5,4	5,2	5,1	5	4,85	4,7

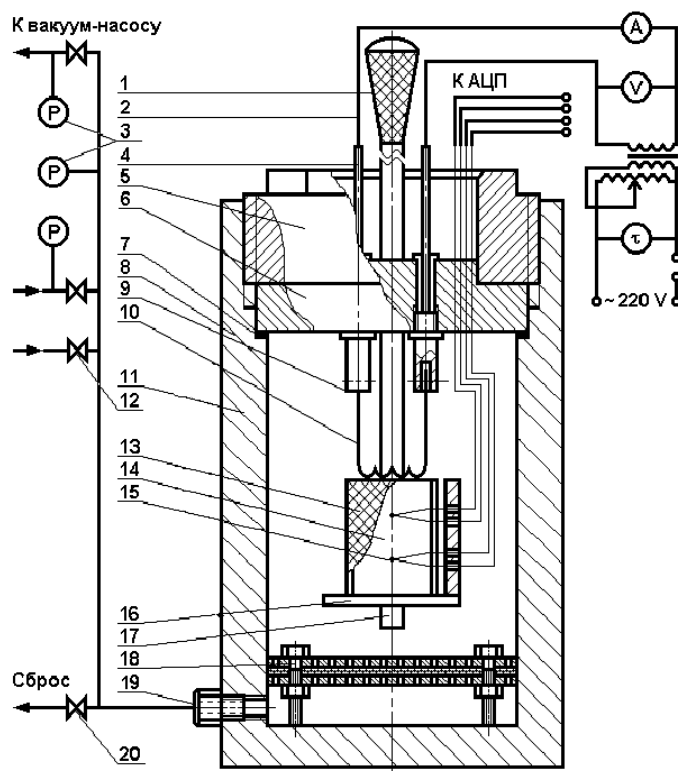


Рис. 1. Лабораторный СВС-реактор постоянного давления объемом 4,5 л:

- 1 – ручка; 2 – система воспламенения; 3 – приборы контроля (манометр, вакуумметр); 4 – электроконтакт; 5 – опорная гайка; 6 – грибовый затвор; 7 – уплотнительное резиновое кольцо; 8 – корпус; 9 – держатель спирали; 10 – инициирующая вольфрамовая спираль; 11 – корпус; 12 – вентиль М-14; 13 – фильтрующий стакан; 14 – образец исходной смеси; 15 – вольфрам-рениевая термопара; 16 – подвижная предметная полочка; 17 – направляющая стойка; 18 – фильтрующая сборка; 19 – штуцер М-24 (для ввода и сброса газа); 20 – вентиль М-24

Далее согласно расчету готовились смеси компонентов. Изучение процесса синтеза композиций карбидов титана, кремния и ниобия проводилось в лабораторном трубчатом реакторе постоянного давления с рабочим объемом 4,5 л (рис. 1). Внутренний диаметр рабочего пространства реактора составляет 0,147 м, высота – 0,255 м. Образец с насыпной плотностью исходной смеси имел диаметр 20 мм, высота образца составляла 50 мм. Он помещался в реактор на предметную подвижную полочку 16. В образец исходной смеси 14 вводились вольфрам-рениевые термопары 15 из проволоки ВР-5 и ВР-20 диаметром 138

200 мкм для измерения температуры горения. Глубина погружения термопар в образец соответствовала 5 мм, а база (расстояние между спаями горизонтально расположенных термопар) составляла 10 мм. Электрический сигнал от термопар регистрировался с помощью аналого-цифрового преобразователя, соединенного с персональным компьютером, и соответствующего программного обеспечения. К порошковому образцу подводилась вольфрамовая спираль накаливания 10 для инициирования химической реакции в форме горения.

После окончания горения и непродолжительной выдержки в течение 10–15 мин для охлаждения образец извлекался из реактора и легко разрушался до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке. Полученный порошок подвергался соответствующим методам анализа.

Проводился рентгенофазовый анализ (РФА) конечных продуктов синтеза. Съемку рентгеновских спектров осуществляли на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'tra (Thermo Scientific) с использованием Cu-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 20 до 80 град со скоростью 2 град/мин. Микроскопический и элементный анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390A с приставкой для микроанализа JED-2200.

Обсуждение полученных результатов

На рис. 2 приведены результаты рентгенофазового анализа продукта синтеза композиции TiC (50 %) + SiC (50 %). Согласно результатам РФА, в продукте содержатся только целевые фазы TiC и SiC, то есть исходные реагенты прореагировали полностью без остатка. Конечный продукт получился чистым, без каких-либо примесей, чему способствовало проведение синтеза в изолированном реакторе. На рис. 3 приведены результаты рентгенофазового анализа продукта синтеза композиции TiC (50 %) + NbC (50 %). Здесь схожая картина с предыдущим исследованием. Продукт получился в результате полного реагирования исходных компонентов и не содержит посторонних примесей.

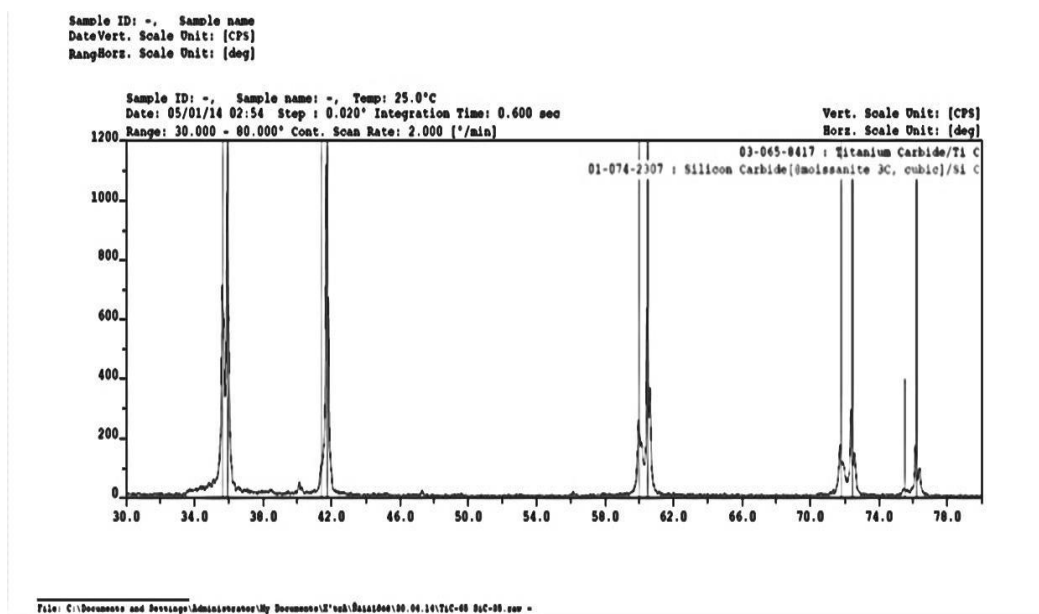


Рис. 2. Дифрактограмма конечного продукта синтеза TiC (50 %) + SiC (50 %)

Для реакций синтеза с использованием SiC производились замеры температуры горения. На рис. 4 показано влияние количества (Si + C) в исходной смеси на температуру реакции. При увеличении доли (Si + C) в исходной смеси порошков уменьшаются температуры горения, что связано с уменьшением суммарного теплового эффекта реакций $x(\text{Ti} + \text{C}) + (100 - x)(\text{Si} + \text{C})$, который максимален у смеси (Ti+C). Соответственно это должно приводить к уменьшению размера синтезируемых порошков [10].

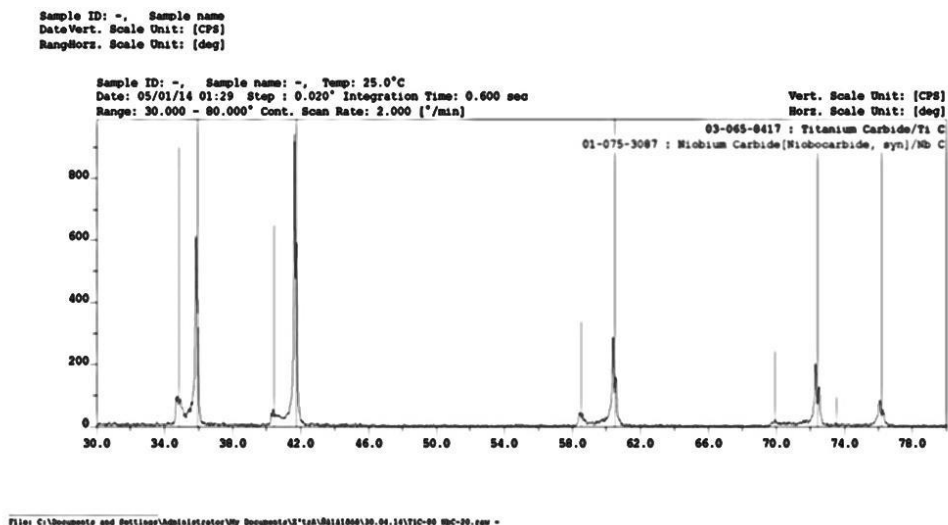


Рис. 3. Дифрактограмма конечного продукта синтеза TiC (50 %) + NbC (50 %)

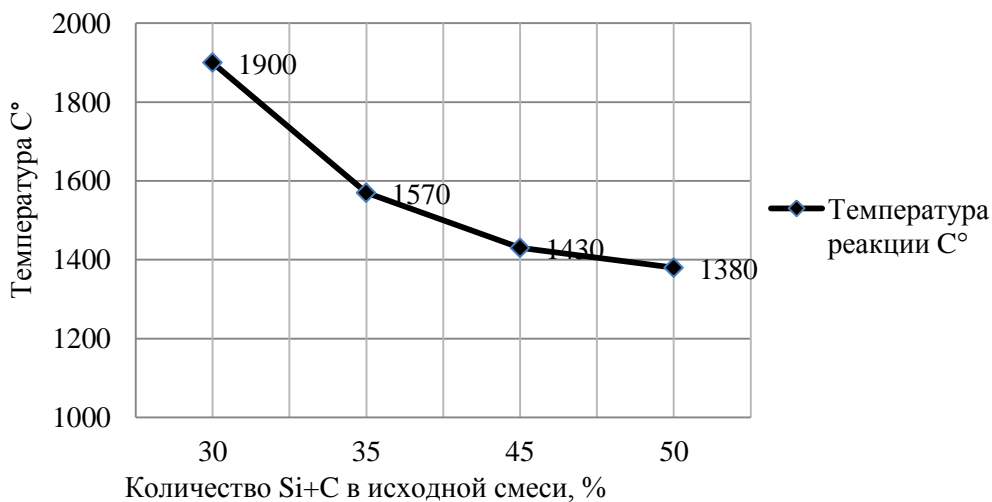


Рис. 4. Зависимость фактической температуры реакции от процентного содержания (Si + C)

На рис. 5 показаны микрофотографии конечного продукта синтеза композиций порошков, полученные с использованием сканирующей микроскопии. На рис. 5, *а* и 5, *б* показаны результаты синтеза композиции TiC–SiC с минимальным и максимальным содержанием (Si + C) в исходной смеси. У композиции с 20 % Si + C размер отдельных частиц порошка находится в диапазоне от 280 до 1130 нм, а у композиции с 50 % Si + C – в диапазоне 70–284 нм, то есть синтезированный композиционный порошок можно считать ультрадисперсным. Видно, что с увеличением количества (Si + C) уменьшается размер частиц, что, как отмечалось выше, объясняется уменьшением температуры горения. Похожий эффект наблюдается по результатам исследования системы $x(\text{Ti} + \text{C}) + (100 - x)(\text{Nb} + \text{C})$, у которой синтезированный композиционный порошок TiC–NbC получился заметно более мелким: 100–200 нм у композиции с 20% Nb + C и 60–350 нм у композиции с 50 % Nb + C. В последнем случае получилась смесь наноразмерных и ультрадисперсных частиц. Прямая зависимость размера частиц от количества Si + C и Nb + C указана на рис. 6 и 7 соответственно. Из рис. 5 видно, что полученные ультрадисперсные и наноразмерные частицы объединены в агломераты микронных размеров, что является типичным для высокодисперсных порошков, полученных методом СВС.

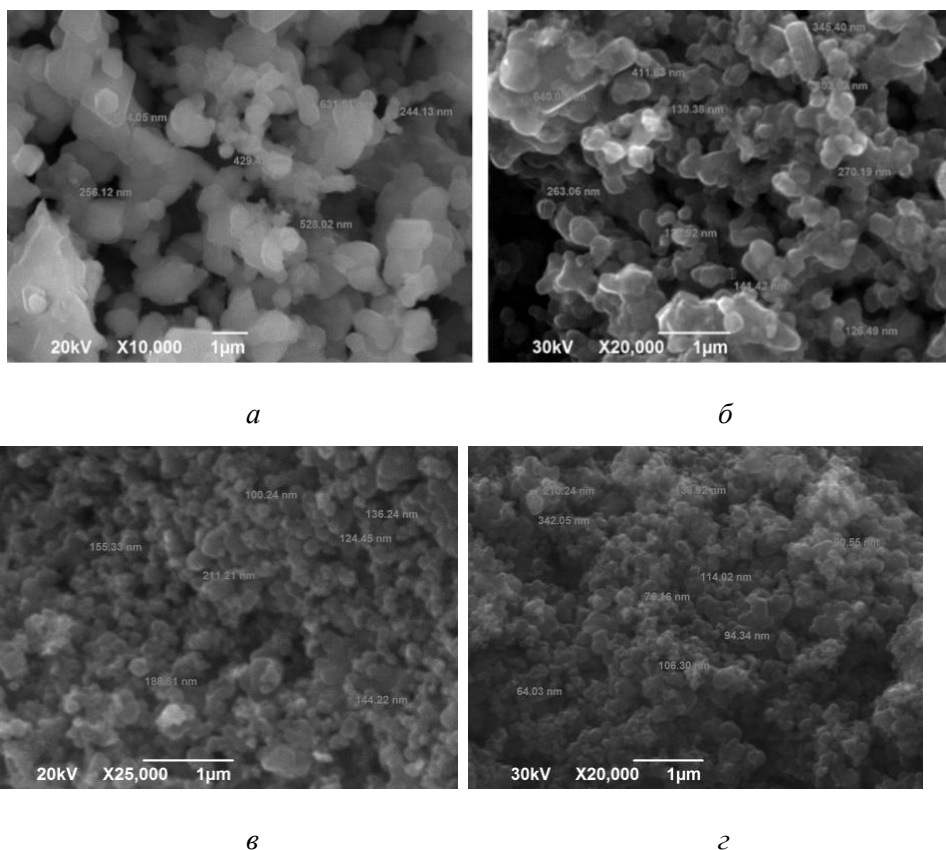


Рис. 5. Микрофотографии конечного продукта синтеза смеси порошков:
а – TiC (80 %) + SiC (20 %); *б* – TiC (50 %) + SiC (50 %);
в – TiC (80 %) + NbC (20 %); *г* – TiC (50 %) + NbC (50 %)

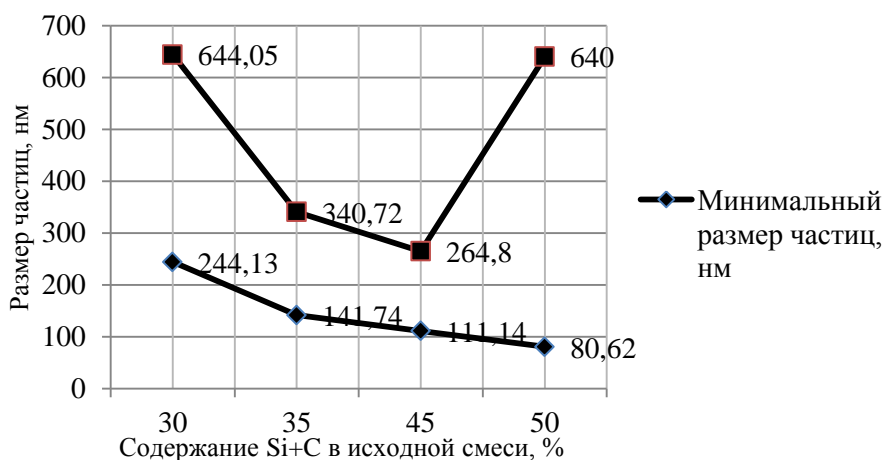


Рис. 6. Зависимость размера частиц конечного продукта от содержания (Si+C) в исходной смеси

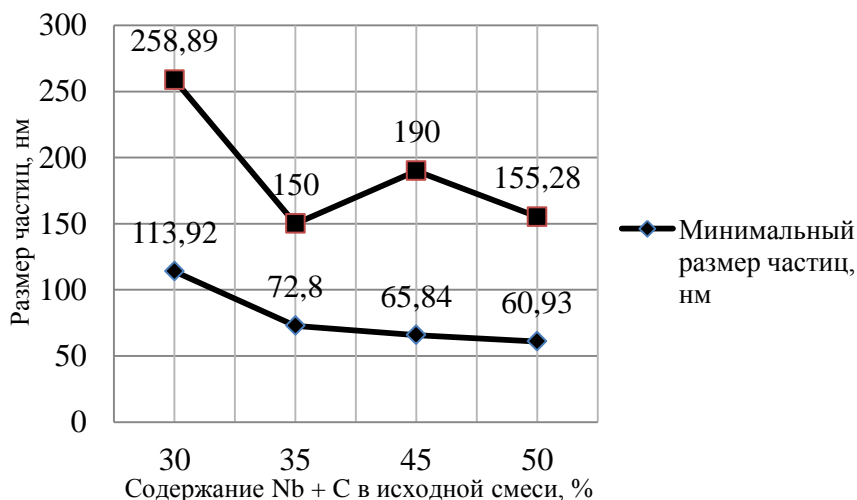


Рис. 7. Зависимость размера частиц конечного продукта от содержания (Nb+C) в исходной смеси

Выводы

1. Проведение процесса СВС композиций карбидов TiC-SiC и TiC-NbC из смесей элементных порошков в изолированном реакторе обеспечивает полные реакции между исходными компонентами и позволяет на выходе получить чистые целевые композиции без каких-либо посторонних примесей.

2. При увеличении доли (Si+C) либо (Nb+C) в исходной смеси порошков уменьшаются температуры горения, что приводит к уменьшению размера синтезируемых порошков.

3. Полученные ультрадисперсные и наноразмерные частицы порошков целевых композиций TiC-SiC и TiC-NbC объединены в агломераты микронных размеров, что является типичным для высокодисперсных порошков, полученных методом СВС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Yongming Luo, Shuqin Li, Wei Pan, Liu Li.* Fabrication and mechanical evaluation of SiC–TiC nanocomposites by SPS // *Materials Letters.* – 2003. – № 58. – С. 150–153.
2. *Jing Chen, Wen Jun Li, Wan Jiang.* Characterization of sintered TiC–SiC composites // *Ceramics International.* – 2009. – № 35. – С. 3125–3129.
3. *Официрова Н.В., Савина В.И., Шабанов Ш.Ш., Сафаралиев Г.К.* Исследование структур карбидкремниевой керамики с добавлением карбида ниобия // *Вестник Дагестанского государственного университета.* – 2008. – Вып. 6. – С. 34–36.
4. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
5. *Амосов А.П., Самборук А.Р., Самборук А.А., Ермошкин А.А., Закамов Д.В., Криволюцкий К.С.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошка карбида титана из гранулированной шихты // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* – 2013. – № 4. – С. 31–38.
6. *Московских Д.О., Мукасян А.С., Рогачев А.С.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков карбида кремния // *ДАН.* – 2013. – Т. 449. – № 2. – С. 176–179.
7. *Merzhanov A.G.* Advanced SHS ceramics: Today and tomorrow morning. In *Ceramics: Toward the 21st Century: Proc. of Symp. On Ceram. Commemorating the Centennial of the Ceram. Soc. Of Japan, 16–18 Oct., 1991.* Yokohama, Japan / Eds S Siga, A. Kato. Tokyo: Ceram. Soc. Jap. Publ., 1991, p. 378–403
8. *Мамян С.С.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез с восстановительной стадией порошкообразных неорганических материалов: Дисс. ... докт. техн. наук. – Черноголовка, 1993.
9. *Вершинников В.А., Мамян С.С., Георгиев В.В.* Синтез некоторых композиционных порошков и керамических материалов на их основе // *X Нац.-техн. конф. с междунар. участием «Стекло и керамика», 18-20 окт., 1990, Варна. Тез. докл. – Варна, 1990.* – С. 54–55.
10. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е.* Принципы и методы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристаллов до наночастиц // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* – 2005. – № 5. – С. 9–22.

Статья поступила в редакцию 20 августа 2016 г.

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS ULTRADISPERSED AND NANOSIZED THE POWDER COMPOSITION TiC-SiC AND TiC-NbC

K.S. Krivolutsky, A.P. Amosov, A.R. Samboruk

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russian Federation

The experimental technique on self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of composite titanium carbide and silicon or niobium powders was developed. The synthesis in a mode of burning powder compositions with different percentages of initial reagents was made. The combustion temperature measurement was given. The final products of synthesis were analyzed by electron microscopy and X-ray diffractometry. As is shown SHS products are compositions of ultrafine and nanosized particles of pure target phases TiC-SiC and TiC-NbC, combined into micron size agglomerates.

Keywords: *silicon carbide, niobium carbide, titanium carbide, SHS, composite material, micro- and nano-powders.*

*Kirill S. Krivolutsky, a postgraduate student.
Alexander P. Amosov (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.
Anatoly R. Samboruk (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.*

УДК 669.01

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТВЕРДОСТИ ЛЕНТЫ ИЗ СТАЛИ 60С2А ОТ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Е.М. Фомичева

ОАО «Гидроавтоматика»
Россия, 443052, г. Самара, Заводское шоссе, 53

Основное внимание уделено исследованию влияния режимов термической обработки на механические свойства и микроструктуру деталей из стальной ленты 60С2А толщиной 0,3 мм с целью установления их соответствия требованиям производственной инструкции по термической обработке. Проанализированы значения твердости по Виккерсу, установлено их несоответствие требуемым значениям. Методами металлографического анализа изучена микроструктура сплава детали. Исследована зависимость между микроструктурой и значениями твердости. Описаны режимы термической обработки материала деталей и дефекты, вызванные несоблюдением технологического процесса. Даны рекомендации по предотвращению несоответствия значений твердости требованиям нормативных документов.

Ключевые слова: *конструкционная рессорно-пружинная сталь 60С2А, закалка, отпуск, микроструктура, мартенсит, троостит, твердость по Виккерсу.*

Введение

В процессе эксплуатации гидравлической системы самолета возможны следующие неисправности: внешняя негерметичность агрегатов и трубопроводов из-за потери эластичности и усадки материала уплотнительных колец, неточного изготовления уплотнений и поверхностей под уплотнения; внутренняя негерметичность агрегатов по причине износа уплотнителей [1].

Наиболее распространенный материал для изготовления уплотнительных колец гидравлической системы самолета – лента из конструкционной рессорно-пружинной стали 60С2А.

Данная марка относится к высококачественным легированным сталям. Марке 60С2А свойственны отличные способности к сопротивлению знакопеременным и ударным нагрузкам, хорошие пружинящие способности, повышенная склонность к обезуглероживанию; при нагреве этой стали не происходит увеличения зерна материала [2, 3].

После штамповочной операции детали подвергаются термической обработке: закалка ($850^{\pm 10}$ °С с выдержкой 6 мин и охлаждением в масле) + отпуск ($430^{\pm 10}$ °С с выдержкой 40 мин и охлаждением в воде).

Марка 60С2А распространена в производстве не только в России, но и в зарубежных странах. В табл. 1 представлены точные и ближайшие зарубежные аналоги материала 60С2А.

В настоящее время процесс в зарубежной литературе большое внимание уделяется деформационным режимам изготовления ленты (прокатка) [4, 5]. Процесс термической обработки стали марки 60С2А практически

Екатерина Михайловна Фомичева, начальник металлографической и механической лаборатории.

не рассматривается, так как большее внимание и распространение получила марка стали 60Si2MnA, по химическому составу практически схожая с маркой стали 60C2A, но отличающаяся химическим составом: повышенным содержанием марганца и присутствием ванадия.

Таблица 1

Зарубежные аналоги материала 60C2A

США	Германия	Япония	Франция	Англия	Китай	Болгария
–	DIN, WNr	JIS	AFNOR	BS	GB	BDS
9260 G92600	60MnSiCr4 60SiCr7 65Si7	SUP6 SUP7	61SiCr7	251H60	60Si2Mn	60S2A

В табл. 2 указан химический состав пружинной стали марки 60Si2MnA.

Таблица 2

Химический состав стали марки 60Si2MnA

Элемент	C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	V
Массовая доля элемента, %	0,52–0,6	1,5–2	1–1,3	до 0,35	до 0,35	до 0,25	0,08–0,16

В зарубежной литературе рассматривается влияние режимов прокатки, штамповки и дисперсности перлитного зерна в исходной микроструктуре на механические свойства готовой продукции [6, 7, 8].

На производстве при изготовлении деталей возникает вопрос появления их пониженной твердости. Для решения вопроса улучшения механических характеристик необходимо изучить влияние термической обработки данного сплава на твердость по Виккерсу и микроструктуру.

Целью данного исследования является изучение процесса термической обработки деталей из данного сплава для получения требуемой микроструктуры и механических свойств, соответствующих нормативно-технической документации.

Материалы и методики

Химический состав данной марки стали по ГОСТ 14959-79 указан в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля элементов в стали марки 60C2A по ГОСТ 14959-79 – прокат из рессорно-пружинной углеродистой и легированной стали

Элемент	C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu
Массовая доля элемента, %	0,58–0,63	1,6–2	0,6–0,9	до 0,25	до 0,35	до 0,35

После поступления закупленной ленты из стали марки 60C2A на склад производится входной контроль. В процедуру входного контроля входит спектраль-

ный анализ на спектрометре МФС-8. После подтверждения соответствия химического состава нормативно-технической документации ленты отправляют на изготовление деталей – колец уплотнителей с последующей термической обработкой в виде закалки и отпуска. Из одной и той же ленты делаются различные партии деталей с разрывом по времени. Процесс закалки деталей и образцов-свидетелей проводится при температуре $850^{\pm 10}$ °С, отпуск – при температуре $430^{\pm 10}$ °С.

По окончании цикла термической обработки образцы-свидетели в количестве 10 штук отправляются на контроль твердости по Виккерсу и исследование микроструктуры. Для изготовления образцов вырезается часть уплотнителя и шлифуется с обеих сторон с соблюдением параллельности поверхностей. Проводится испытание на твердость, после чего образец травится в 5%-м растворе азотной кислоты в воде и исследуется микроструктура с помощью анализатора фрагментов микроструктуры твердых тел Siams 700.

Результаты

Спектральный анализ показал соответствие химического состава ленты требованиям ГОСТ 14959-79. Химический состав исследованного образца указан в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля элементов в образце из стали марки 60С2А

Элемент	C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu
Массовая доля элемента, %	0,612	1,8	0,734	0,115	0,223	0,146

Начальные данные по параметрам и режимам технологии производства деталей из ленты стали марки 60С2А взяты из технологического процесса предприятия изготовителя.

В ходе исследования для выявления связи твердости и микроструктуры взято 6 проб по двум термическим садкам. Значения твердости по Виккерсу после термической обработки указаны в табл. 5.

Таблица 5

Твердость по Виккерсу

№ термической садки (т/с)	№ образца	Значение твердости по Виккерсу, HV
1	238	336
	239	349
	243	509
2	244	309
	260	238
	264	286

На рис. 1 показана микроструктура исходного материала до проведения термической обработки. В микроструктуре наблюдается эвтектоид – перлит, состоящий феррита и цементита.



Рис. 1. Микроструктура исходного материала – феррит + перлит, увеличение X1000

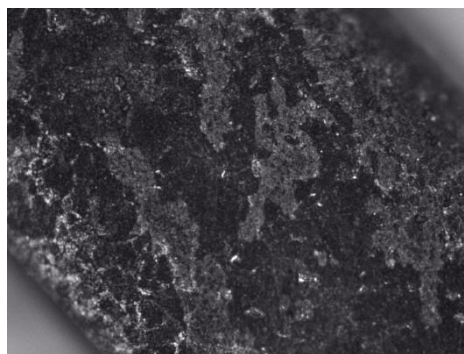


Рис. 2. Микроструктура образца № 49 – игольчатый мартенсит, остаточный аустенит, увеличение X1000

На рис. 2 показана микроструктура образца № 49. Данный образец взят из предыдущей партии уплотнительных колец и имеет микроструктуру, которая соответствует указанным режимам термической обработки, – игольчатый мартенсит, остаточный аустенит, карбидные выделения в ферритной матрице.

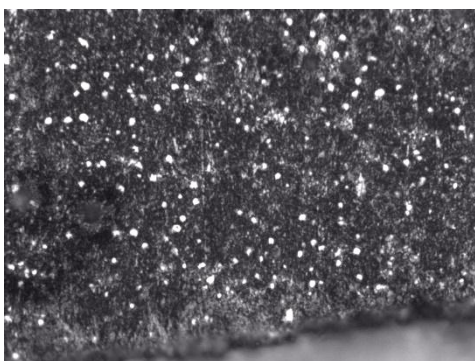


Рис. 3. Микроструктура образца № 238 т/с 1 (отпущенный мартенсит – остаточный аустенит), увеличение X1000

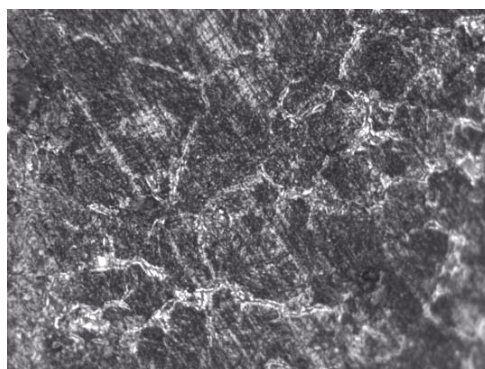


Рис. 4. Микроструктура образца № 244 т/с 2 (мартенсит отпуска, феррит), увеличение X1000

На рис. 3, 4 показаны микроструктуры образцов № 238, 244: отпущенный мартенсит и частицы карбидов на образце № 238 и мартенсит отпуска с прожилками цементита на образце № 244.

На рис. 5, 6 показана микроструктура образца № 243 – троостит отпуска с обезуглероженным слоем.

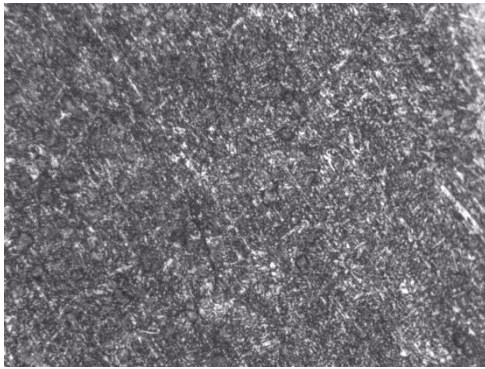


Рис. 5. Микроструктура образца № 243 (троостит отпуска), увеличение X1000

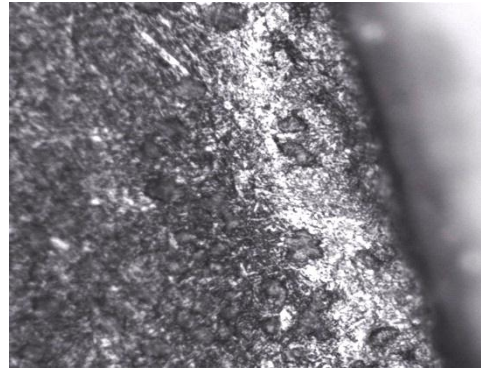


Рис. 6. Микроструктура образца № 243 с обезуглероженным слоем (троостит отпуска), увеличение X1000

Обсуждение результатов

По требованиям технологического процесса твердость уплотнительных колец должна находиться в диапазоне 440–510 HV, но из табл. 5 видно, что у исследованных образцов твердость не соответствует требуемым значениям. Причины несоответствия можно выяснить путем анализа микроструктуры.

Для обеспечения оптимальных механических свойств сталь 60С2А должна иметь однородную структуру, для данных температур термической обработки годная микроструктура соответствует мартенситу отпуска по всему сечению детали [9].

В ходе исследования сделан микрошлиф исходного образца до термической обработки. Следует учесть, что, согласно данным выписки из сертификата на ленту марки материала 60С2А, с деталями ранних партий из данной ленты никаких несоответствий при проведении производственного цикла изготовления деталей не возникало.

Пружинно-рессорная сталь марки 60С2А относится к перлитному классу сталей, соответственно исходная равновесная структура – феррит+перлит (см. рис. 1).

В процессе отпуска микроструктура стали 60С2А претерпевает три стадии превращений.

Первая стадия протекает в диапазоне температур 80–200 °С – формируется структура отпущенного мартенсита [10], данную структуру наблюдаем на образце № 238 т/с 1, где твердость по Виккерсу составляет 336 единиц, что не соответствует заложенным требованиям технологического процесса термической обработки завода изготовителя (см. рис. 3).

Второе превращение при отпуске развивается в интервале температур 200–300 °С и состоит из превращения остаточного аустенита в отпущенный мартенсит и распада отпущенного мартенсита [10] (данная структура наблюдается на образце № 244 т/с 2, где твердость по Виккерсу составляет 309 единиц, что также не соответствует требуемым значениям твердости) (см. рис. 4).

Третья стадия, или превращение, происходит при 300–450 °С. При этом заканчивается распад отпущенного мартенсита [10]. Структура стали после среднего отпуска (350–500 °С) – троостит отпуска (высокодисперсный перлит) с остаточным аустенитом. Данная структура наблюдается на образце № 243

с твердостью по Виккерсу 509 единиц, что соответствует требованиям технологического процесса (рис. 5). Но в данной окончательной структуре по краям образца наблюдается обезуглероженный слой (рис. 6), который сигнализирует об отступлениях от корректного технологического процесса и может повлиять на работоспособность детали из-за своих пониженных физико-механических свойств.

Для сравнения в исследовании изготовили поперечный микрошлиф образца № 49 от той же партии материала, где значение твердости по Виккерсу – 480 единиц, что соответствовало требованиям технологического процесса. В данной структуре наблюдаем несколько составляющих: игольчатый мартенсит отпуска, остаточный аустенит и феррит (см. рис. 2).

Отличие микроструктур годных образцов № 243 и протокола № 49 объясняется повышенной дисперсностью исходной структуры образца № 243. Чем выше дисперсность, тем больше центров зарождения аустенита, следовательно, возрастает дисперсность продуктов его распада. Этим же и объясняется, что твердость образца протокола № 243 выше твердости образца протокола № 49. Так как троостит отпуска мелкодисперсный, его твердость выше твердости более крупного мартенсита с остаточным аустенитом. Обе структуры появляются после среднего отпуска и обеспечивают заложенную технологией твердость (являются допустимыми структурами для данных режимов термической обработки и марки стали) [9].

Структуры образцов № 238 и 244 являются промежуточными структурами при режиме отпуска, полное превращение игольчатого мартенсита не произошло. Данные структуры не обеспечивают заложенные требования к твердости и не могут быть рекомендованы для стали 60С2А.

Возникшие дефекты микроструктуры и пониженное значение твердости являются результатом нарушения режимов технологического процесса термической обработки, сокращения времени выдержки во время отпуска.

Исходя из исследования можно сделать вывод, что в случае изготовления уплотнителя из ленты марки стали 60С2А желание сократить время производственного процесса приводит к браку готовой продукции.

Заключение

Пониженное значение твердости детали вызвано нарушением режимов технологического процесса термической обработки. Данный вывод сделан после проведения ряда исследований образцов с анализом микроструктуры, который наглядно свидетельствует о нарушениях в проведении стадий термической обработки. Микроструктура с пониженной твердостью не соответствует требованиям к микроструктуре (троостит отпуска) закаленного и отпущенного сплава 60С2А.

С целью исключения подобных дефектов необходимо производить термическую обработку четко в соответствии с требованиями технологического процесса с регистрацией всех параметров и термических садок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Системы самолета-истребителя типа МиГ-29: Учеб. пособие / В.И. Дубинский, Л.М. Кунбутаев, С.Я. Пелешанко и др.; Под ред. В.И. Дубинского. – М.: Изд-во МАИ, 1997. – 88 с.
2. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Альянс, 2012. – 644 с.
3. Термическая обработка в машиностроении: Справочник / Под. ред. Ю.М. Лахтина, А.Г. Рахштадта. – М.: Машиностроение, 1980. – 783 с.

4. *Renbo Song, Yonglin Kang, Aimin Zhao.* Semi-solid rolling process of steel strips *Journal of Materials Processing Technology* Volume 198, Issues 1–3, 3 March 2008, Pages 291–299.
5. *Yang Li, Yu-peng Lu, Chong Wang, Shi-tong Li, Lu-bin Chen.* Phase Stability of Residual Austenite in 60Si2Mn Steels Treated by Quenching and Partitioning *Journal of Iron and Steel Research, International* Volume 18, Issue 2, February 2011, Pages 70–74.
6. *Podgornik B., Leskovšek V., Godec M., Senčič B.* Microstructure refinement and its effect on properties of spring steel *Materials Science and Engineering: A* Volume 599, 2 April 2014, Pages 81–86.
7. *Chao-lei Zhang, Xiang Liu, Le-yu Zhou, Ya-zheng Liu.* Influence of Pearlite Interlamellar Spacing on Strain Hardening Behaviour in Spring Steel 60Si2MnA *Procedia Engineering* Volume 81, 2014, Pages 1283–1287. 11th International Conference on Technology of Plasticity ICTP 2014, 19–24 October 2014, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan.
8. *Chaolei Zhang, Leyu Zhou, Yazheng Liu.* Heredity in the Microstructure and Mechanical Properties of Hot-rolled Spring Steel Wire 60Si2MnA during Heat Treatment Process *Journal of Materials Science & Technology* Volume 29, Issue 1, January 2013, Pages 82–88.
9. *Рахитадт А.Г.* Пружинные стали и сплавы: 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1982. – 400 с.
10. *Фургер И.В.* Термическая обработка сплавов: Справочник. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд., 1982. – 304 с.

Статья поступила в редакцию 9 июня 2016 г.

REASERCH OF DEPENDENTS BETWEEN HARDNESS OF RIBBON FROM STEEL 60C2A AND HEAT TREATMENT CONDITIONS

E.M. Fomicheva

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

The paper focuses on the investigation of the effect of heat treatment on reception quality of the mechanical properties and microstructure of the details steel grade 60S2A ribbon with thickness of 0.3 mm conforming to the production instructions heat treatment. For this purpose on the first phase the results of Vickers hardness are analyzed. The microstructure of the alloy parts is studied by metallographic analysis. The dependence between the microstructure and hardness values is investigated. Modes of heat treatment of the parts and defects caused by the technological process disturbance are described. The recommendations to prevent inconsistencies of hardness values of the technological process are given.

Keywords: structural steel 60S2A, hardening, tempering, microstructure, martensite, troostite, Vickers hardness.

Ekaterina M. Fomicheva, Head of Department.