

Металлургия и материаловедение

УДК 669.01

ОПЫТНО-ПРОМЫСЛОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ В СРЕДАХ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ H_2S И CO_2

Т.А. Борисенкова

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

Исследование проводилось с целью сравнения результатов лабораторных коррозионных испытаний по новой разработанной методике с данными опытно-промышленных испытаний в реальных условиях. Опытно-промышленные испытания проводились на Озексуатском месторождении ООО «РН-Ставропольнефтегаз». Данное месторождение характеризуется повышенным содержанием H_2S и CO_2 в транспортируемом флюиде. Сравнительный анализ показал корреляцию лабораторных и промышленных испытаний, что подтверждает корректность выбранных параметров разработанной лабораторной методики. Сравнение проводилось на сталях марок 20, 20ФА и 13ХФА по визуальным, морфологическим и химическим признакам.

Ключевые слова: CO_2+H_2S , нефтегазопроводные трубы, продукты коррозии, промышленные испытания, лабораторные испытания.

Введение

За последние 60 лет был достигнут значительный прогресс в понимании механизмов коррозии сталей нефтегазопроводных труб в средах с повышенным содержанием CO_2 и H_2S . Если до 1990 г. основное внимание уделялось защите от сульфидной коррозии (H_2S -коррозии), то далее наиболее остро встает вопрос карбонатной коррозии из-за технологий повышения нефтеотдачи пластов и эксплуатации глубоких залежей нефти и газа, содержащих оксид углерода CO_2 [1]. Последние несколько лет все чаще встречаются среды с совместным содержанием CO_2 и H_2S , влияние которых оказывается еще более разрушительным для нефтепромысловых трубопроводов.

Внутренняя коррозия нефтепромысловых трубопроводов зависит от множества факторов: температуры и химического состава среды, давления, содержания CO_2 и H_2S , скорости потока, состава и состояния поверхности стали. Небольшое изменение одного из параметров может в значительной степени уменьшить или ускорить скорость протекания коррозии. В присутствии CO_2 скорость коррозии может быть существенно уменьшена в условиях, когда на поверхности металла образуется карбонат железа ($FeCO_3$), который создает плотную защитную пленку продуктов коррозии, препятствующих проникновению среды к поверхности металла [2]. В случае, когда в транспортируемой среде присутствует как H_2S , так и CO_2 , на поверхности металла образуется слой осадков сульфидов железа (FeS),

Татьяна Александровна Борисенкова, аспирант.

которые имеют плохую адгезию к поверхности металла и весьма рыхлую структуру, что не препятствует проникновению агрессивной среды. Таким образом, незащищенный металл подвергается агрессивному воздействию сразу двух коррозионных факторов: H_2S и CO_2 . Исследователи называют этот вид коррозии «Локальная карбонатная коррозия в присутствии сульфидов» [2]. Это самый опасный тип коррозии нефте- и газопроводов. Существуют обширные исследования в области H_2S и CO_2 коррозии, но о совместном их влиянии известно немного.

Нами ранее была разработана методика ускоренных коррозионных испытаний сталей в среде с одновременным присутствием H_2S и CO_2 [4]. Целью данной работы является сопоставление результатов лабораторных и промышленных испытаний и оценка корректности новой разработанной методики с совместным влиянием H_2S и CO_2 .

Методы и объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны три стали как наиболее часто применяемые для строительства магистральных газо- и нефтепроводов: сталь 20 – конструкционная углеродистая качественная (ГОСТ 1050-88), стали 20ФА (ГОСТ 8732-78) и 13ХФА (ГОСТ 8731-74, 8732-78) – конструкционные легированные стали (см. таблицу).

Химический состав сталей 20, 20ФА, 13ХФА, % масс. (не более)

Сталь	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Al
20	0,17–0,24	0,35–0,65	0,17–0,37	0,035	0,04	0,25	0,3	0,3	–	–
20ФА	0,18–0,23	0,6–0,75	0,17–0,37	0,015	0,02	0,4	0,25	–	0,02–0,05	0,03–0,05
13ХФА	0,1	0,5	0,2	0,012	0,003	0,5	0,07	0,053	0,053	0,032

В данной работе для проведения исследований, определения морфологии и состава продуктов коррозии использовались следующие методы.

1. Опытно-промышленные (байпасные) испытания образцов нефтегазопроводных труб. Байпасный стенд представляет собой специальное инженерное сооружение в составе действующего трубопровода, конструктивно предназначенное для испытаний образцов нефтегазопроводных труб в реальных условиях эксплуатации на предмет их стойкости к воздействию факторов внутренних коррозионно-эрозийных процессов, возникающих при транспортировке перекачиваемой среды. Стенд состоит из основного трубопровода и обводной линии с последовательно соединенными испытываемыми катушками (образцами труб), включенными в линию сборного нефтепровода. Работа установки проводилась непрерывно, на всем периоде экспозиции образцов.

2. Рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов коррозии на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'tra.

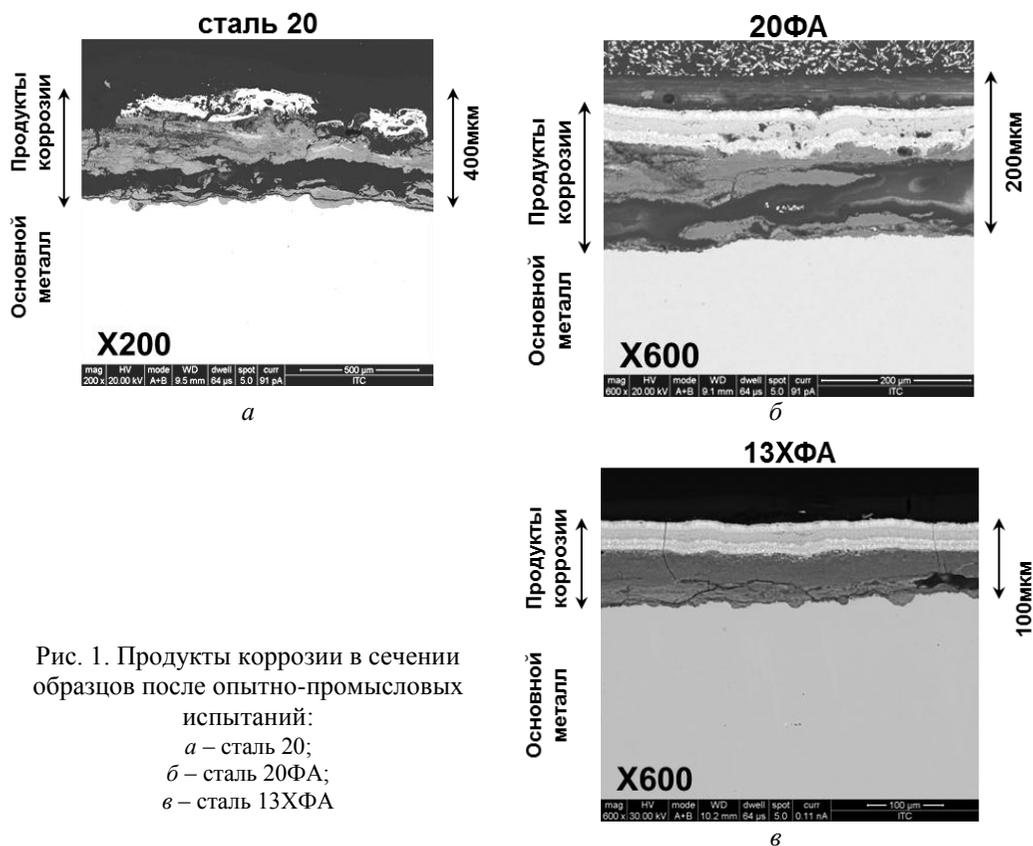
3. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Выполнялись на электронном микроскопе Inspect фирмы Fei с энергодисперсионной приставкой EDAX (качественный и полуколичественный, а также локальный рентгеноспектральный анализ в характеристическом рентгеновском излучении по отдельным химическим элементам) в сечении продуктов коррозии на металлографических шлифах, вырезанных из образцов труб.

Местом проведения опытно-промысловых испытаний было выбрано Озексуатское месторождение ООО «РН-Ставропольнефтегаз». Транспортируемая среда данного месторождения является характерной и содержит как H_2S , так и CO_2 , способные вызвать локальную карбонатную коррозию в присутствии сульфидов. Физико-химические характеристики попутной воды Озексуатского месторождения: H_2S – 0,64 мг/л, CO_2 – 75,9 мг/л, pH – 7,5, общая минерализация – 86,4 г/л, HCO_3^- – 0,171, SO_4^{2-} – 4,94, Cl – 48,27.

По окончании испытаний проводился демонтаж катушек с последующей их разрезкой, визуальным осмотром и инструментальным анализом.

Результаты

На рис. 1 представлены результаты исследования морфологии продуктов коррозии на образцах из сталей 20, 20ФА и 13ХФА после промысловых испытаний. Поверхность труб была покрыта слоем продуктов коррозии и отложений. Структура продуктов коррозии относительно плотная, на патрубках из стали 20ФА и стали 20 – более рыхлая.



На стали марки 13ХФА обнаружен слой карбонатов кальция ($CaCO_3$). Помимо карбонатов кальция ($CaCO_3$) на данном образце присутствует слой оксида железа (Fe_3O_4).

На стали марки 20ФА слой карбонатов кальция ($CaCO_3$) значительно толще, чем на стали 13ХФА с различным содержанием церия, особенно это заметно на рентгенограмме основного металла. Также на образце присутствуют оксиды железа (Fe_3O_4).

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа трубы из стали 20 показали, что слой продуктов коррозии состоит из оксидов железа (Fe_3O_4) и карбонатов кальция ($CaCO_3$).

Для более точного определения состава продуктов коррозии с внутренней поверхности исследуемых объектов был произведен анализ химического состава внутренней поверхности каждого из исследуемых объектов.

На рис. 1, *a* представлен вид сечения продуктов коррозии с нижней образующей образца трубы из стали 20ФА в упруго отраженном излучении электронов. Толщина слоя продуктов коррозии превышает 300 мкм. Продукты коррозии рыхлые, неоднородные по составу и плотности. В слое присутствуют многочисленные трещины. За прошедший срок испытаний (3 месяца) на исследуемых образцах наблюдается только общая коррозия, процесс язвообразования еще не начался.

Толщина слоя отложений на всех образцах визуально делится на две части; верхняя, светлая область представляет собой слой осадков, состоящих из сульфидов железа, под осадками располагается темный, более рыхлый слой, состоящий в основном из карбонатов и оксидов железа.

Между собой слои продуктов коррозии отличаются по морфологии и глубине коррозионного поражения. Наиболее рыхлый слой – на стали 20 (рис. 1, *б*), наиболее плотный – на стали 13ХФА (рис. 1, *в*). Это говорит о том, что в одинаковых условиях только на хромистой стали образуется плотный защитный слой продуктов коррозии.

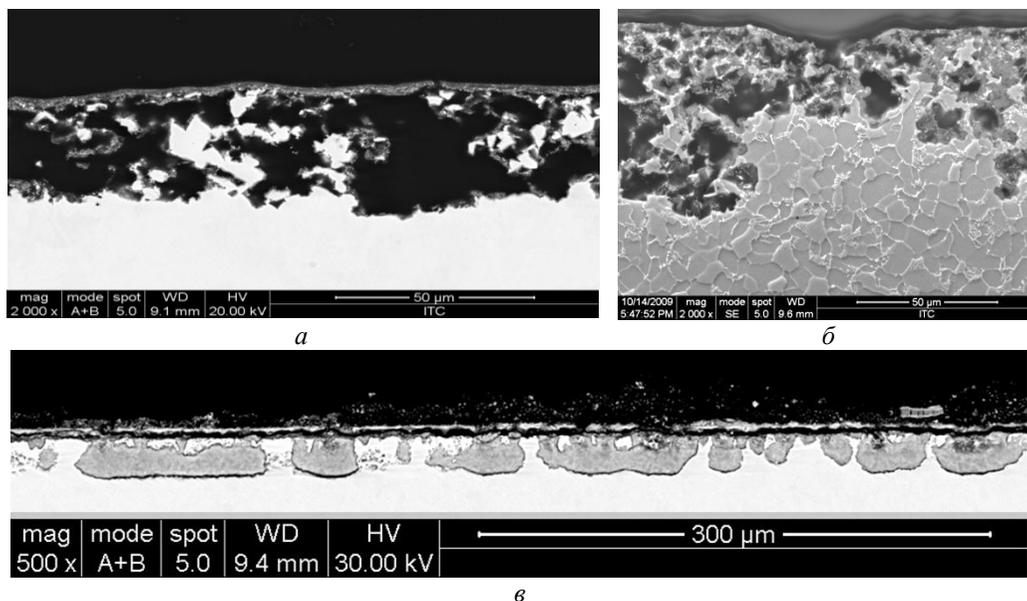


Рис. 2. Внешний вид продуктов коррозии после лабораторных испытаний в сечении образцов из сталей:
a – 20; *б* – 20ФА; *в* – 13ХФА

Схожие результаты были получены в лабораторных условиях. На рис. 2 представлены продукты коррозии в сечении образцов из стали 20, 20ФА и 13ХФА после лабораторных испытаний по разработанной ранее методике [4]. На стали 20 (рис. 2, *a*) видны незаполненные язвы под слоем сульфидов. Продукты

коррозии на стали 20ФА (рис. 2, б) представляют собой язвы под слоем сульфидов, но уже частично заполненные продуктами коррозии, в то время как на стали 13ХФА (рис. 2, в) также располагаются язвы под слоем сульфидов, но уже полностью заполненные продуктами коррозии.

Выводы

Результаты промышленных испытаний соответствуют результатам, полученным при применении разработанной лабораторной методики, т. е. параметры новой разработанной лабораторной методики являются корректными и данный вид испытаний может применяться для оценки стойкости сталей в средах с повышенным содержанием H_2S и CO_2 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Hunnik E., Pots B., and Hendriksen E.* The Formation of Protective $FeCO_3$ Corrosion Product Layers in CO_2 Corrosion. *Corrosion* // 96, 1996 (Paper No.6).
2. *Борисенкова Е.А., Борисенкова Т.А., Веревкин 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.Н., Низамов Р.Э.* CO_2 – коррозия нефтепромышленного оборудования. – М.: ВНИИО-ЭНГ, 2003. – 188 с.
4. *Борисенкова Т.А., Борисенкова Е.А.* Разработка новой методики ускоренных коррозионных испытаний сталей в смешанной среде с одновременным присутствием CO_2 и H_2S // *Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки* (в печати).

Статья поступила в редакцию 30 сентября 2016 г.

THE FIELD TESTS OF PIPE STEELS IN SOLUTION WITH HIGH CONTENT OF H_2S AND CO_2

T.A. Borisenkova

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

The object of this research is to compare the results of new laboratory corrosion tests and field tests under real conditions. The field tests were carried out on the Ozeksuat's field of LLC "RN-Stavropolneftegaz". The content of H_2S and CO_2 in this field is higher than in other fields of LLC "RN-Stavropolneftegaz". Comparative analysis showed a correlation of laboratory and field tests. It means the chosen laboratory parameters were correct. The comparison was carried out on low-alloyed steels. There were researched the visual, morphological and chemical characteristics.

Keywords: $CO_2 + H_2S$, oil and gas pipes, corrosion products, field tests, laboratory tests.

Tatiana A. Borisenkova, Postgraduate Student.

УДК 621.791.05 + 669

ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ХН45МВТЮБР-ИД ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКЕ

С.Л. Исаев

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

Определены оптимальные параметры электронно-лучевой сварки (ЭЛС) жаропрочного сплава марки ХН45МВТЮБР-ИД толщиной 4,5 мм, выполненной без технологической подкладки, исследовано влияние режимов ЭЛС на образование дефектов. Склонность сплава ХН45МВТЮБР-ИД к образованию дефектов исследовали на образце-имитаторе, поделенном на семь равных участков при скоростях сварки 7 и 11 мм/с. Для оценки качества сварки каждый из участков подвергался рентгенографическому контролю, разрезке и металлографическому исследованию сварных швов, определению микротвердости и наличия дефектов. Полученные значения параметров сварки для стыкового соединения обеспечивают требуемое качество и размеры сварного шва.

Ключевые слова: электронно-лучевая сварка, жаропрочный сплав, скорость сварки, микротвердость, оптимальный режим сварки.

Введение

За последние годы в авиационной технике заметно расширилось применение жаропрочных сплавов в тяжело нагруженных крупногабаритных силовых узлах и агрегатах, работающих главным образом в условиях малоцикловых нагрузок при высоком уровне напряжений. Наибольший интерес при этом представляют стали и сплавы с пределом прочности 1000...1200 МПа.

Одним из основных и наиболее эффективных методов соединения деталей в конструкциях ответственного назначения является сварка. Сварные соединения характеризуются определенным комплексом механических и эксплуатационных свойств, которые могут существенно отличаться от свойств основного металла. Надежность и долговечность сварных конструкций, как правило, определяются качеством и структурой металла шва и зоны термического влияния и конструктивным оформлением места соединения.

Для получения неразъемных соединений жаропрочного сплава ХН45МВТЮБР-ИД перспективно применение ЭЛС, которая обеспечивает минимальную ширину шва и высокое качество сварного соединения. Однако процесс ЭЛС имеет ряд трудностей и нерешенных проблем в получении бездефектных сварных соединений, к числу которых можно отнести возможность образования в металле сварных соединений трещин, пор, прожогов, вызывающих снижение надежности и эксплуатационных характеристик изделия.

Особенностями процесса ЭЛС являются надежная вакуумная защита расплавленного и разогретого металла от газов воздуха, возможность сварки за один

проход деталей больших толщин, малые размеры шва и зоны термического влияния. Все эти особенности определяют целесообразность применения ЭЛС [1, 2].

Целью данной работы является изучение и повышение стабильности формирования сварных соединений сплава ХН45МВТЮБР-ИД толщиной 4,5 мм за счет изменения различных энергетических и технологических параметров (тока луча, тока фокусировки, скорости сварки) и выбора оптимального режима электронно-лучевой сварки для данного сплава без технологического подкладного кольца [3].

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- изучался механизм проплавления сплава электронным пучком;
- выполнялись экспериментальные исследования влияния параметров режима сварки на качество и стабильность формирования сварных соединений при электронно-лучевой сварке;
- исследовалась структура и свойства сварных соединений.

Материалы и методы исследования

Отработку режима сварки производили на образце-имитаторе натурального узла (рис. 1). Образец-имитатор был разбит на 7 равных участков.

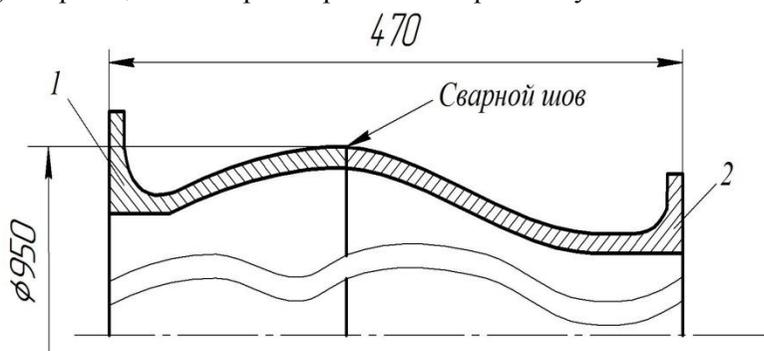


Рис. 1. Эскиз образца-имитатора:
1 – нижняя часть; 2 – верхняя часть

Материал свариваемого образца-имитатора – сплав ХН45МВТЮБР-ИД, поставляемый по ТУ 14-1-3905-85. Основные структурные составляющие данного сплава – твердый раствор + интерметаллидные соединения типа $(Ni, Me)_3$ (Al, Me) – γ' -фаза + карбиды типа $Me_{23}C_6$, карбид титана – TiC, нитрид титана – TiN [4, 5]. Химический состав сплава должен соответствовать ГОСТ 5632-72 (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав сплава ХН45МВТЮБР-ИД, % масс.

Хром	Никель	Молибден	Алюминий	Титан	Ниобий	Углерод
14,0–16,0	43,0–47,0	4,0–5,0	0,9–1,4	1,9–2,4	2,5–3,5	≤0,1

Электронно-лучевая сварка выполнялась на установке ЭЛУ-11 (рис. 2), укомплектованной универсальным сварочным манипулятором и электронно-лучевой аппаратурой ЭЛТА-60.15 мощностью 15 кВт, в которую входят электронная пушка с катодом косвенного подогрева и инверторный высоковольтный

источник питания. Контроль фокусировки электронного пучка производили на поверхности образца по наибольшей яркости пучка при токе луча 1 мА (I_0). Рабочее расстояние от пушки до образца составило 300 мм [6].

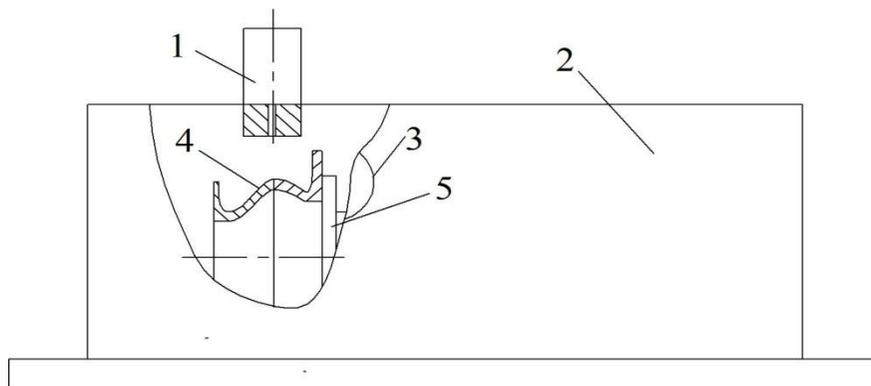


Рис. 2. Принципиальная схема установки для электронно-лучевой сварки:
1 – электронно-лучевая пушка; 2 – камера установки; 3 – смотровое окно; 4 – образец-имитатор;
5 – манипулятор

Установка предназначена для сварки электронным лучом в вакууме кольцевых швов на изделиях, расположенных в вертикальной и горизонтальной плоскостях, а также сварки изделий с продольными швами. Она позволяет производить сварку цилиндрических изделий под углом наклона планшайбы относительно горизонтальной оси вверх на 90° . Установка позволяет сваривать углеродистые стали толщиной до 45 мм, титан и его сплавы до 55 мм, алюминий и его сплавы толщиной до 60 мм при скоростях сварки 0,5–40 мм/с. Образец-имитатор для устранения остаточной намагниченности подвергали дополнительному размагничиванию, и он поступал на сварку с уровнем намагниченности не более 300 мкТл. Контроль производили микротеслометром МФ-24ФМ.

Рентгенографический контроль сварного шва производили на установке «Экстравольт 225/P3000» с рентгеновской трубкой ТНХ225. Рентгеновский аппарат предназначен для промышленной дефектоскопии и представляет собой стационарный аппарат для проведения анализа промышленных изделий методом рентгеновской дефектоскопии в промышленных и научных лабораториях, а также в цеховых условиях.

Для металлографического анализа микроструктуры образцов использовался оптический микроскоп Axio Vert A1 с анализатором микроструктуры поверхностных твердых тел Thixomet при различных увеличениях, а также электронный микроскоп JEOL-6390A. Исследованием производили с 600-кратным увеличением.

Микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3, нагрузка на индентор составляла 50 г. Измерения микротвердости проводились в поперечном сечении, начиная от верхнего края образца и до нижнего края.

Результаты исследования и их обсуждение

При исследовании замерялись геометрические параметры шва, полученного при различных значениях тока луча, тока фокусирующей линзы и скорости сварки. Результаты измерения геометрических параметров относительно каждого режима сварки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты ЭЛС

№ образца	Скорость сварки, мм/с	Ток луча, мА	Ток фокусировки, мА	Ускоряющее напряжение, кВ	Ширина верхней области сварного шва, мм	Глубина сварного шва, мм	Выявленные дефекты
1	7	28	765	60	4,95	2,5	Непровар
2		28	776		5,9	3,6	Непровар
3		28	780		5,95	4,3	Непровар, поры
4		30	783		4,8	4,5	Отсутствуют
5	11	34	776		5,85	4,5	Проплав
6		32	780		6,3	4,5	Проплав
7		32	783		5,55	4,5	Проплав

Из табл. 2 видно, что на образце № 1 из-за недостаточного тока луча и тока фокусировки образовались непровар и нехарактерная форма шва.

На образце № 2 ток фокусировки по сравнению с образцом № 1 увеличили на 11 мА, вследствие этого глубина проплавления увеличилась, но опять же образовался непровар, ширина шва увеличилась на 1 мм.

На образце № 3 по сравнению с образцами № 1 и № 2 получили более характерную для ЭЛС форму шва, а также большую глубину проплавления по сравнению с предыдущими образцами, но все равно с данными параметрами проварить на всю глубину не удалось, ширина шва осталась такой же.

На образце № 4 ток фокусировки по сравнению с предыдущими образцами был 783 мА, а ток луча – 30 мА. Этого оказалось достаточно для того, чтобы проварить образец на всю глубину и уменьшить ширину шва.

На образцах № 5, № 6 и № 7 по сравнению с предыдущими образцами шов имеет более правильную форму, кромки проварились на всю глубину, но на всех образцах имеется проплав, что обусловлено завышенным током луча [7].

Исследование физико-механической однородности сварного соединения на образцах в целом оценивали методом измерения микротвердости основных его составляющих: основного металла, сварного шва в трех уровнях (на поверхности, в середине и в корне шва) и околошовной зоны (ОШЗ). Результаты замера приведены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что характер распределения значений микротвердости по зонам сварного соединения качественно идентичен. Микротвердость ОШЗ имеет минимальные значения ввиду образования переходной зоны от сварного шва к основному металлу. Это обусловлено переходом карбидов и интерметаллидов из твердого раствора на границах зерен в результате изменения структуры от действия температуры [8].

Результаты замера микротвердости

№ образца	Материал основы, кгс/мм ²	ОШЗ, кгс/мм ²	Сварной шов, кгс/мм ²		
			На поверхности	В середине	В корне шва
1	337	276	286	311	310
2	353	302	262	299	317
3	364	278	288	314	322
4	349	306	291	307	306
5	304	281	314	306	300
6	366	289	311	290	302
7	334	299	296	295	316

Из полученных результатов следует, что бездефектное соединение получается при скорости сварки 7 мм/с на образце № 4. Оптимальные геометрические параметры сварного шва сплава ХН45МВТЮБР-ИД представлены в табл. 4.

Таблица 4

Оптимальные параметры для сварки

Ток сварки, мА	Ток фокусировки, мА	Параметры сварного шва	
		Ширина ванны, мм	Глубина провара, мм
30±1	783	4,8	4,0

Микроструктура с геометрическими параметрами сварного шва на режимах табл. 4 представлена на рис. 3.

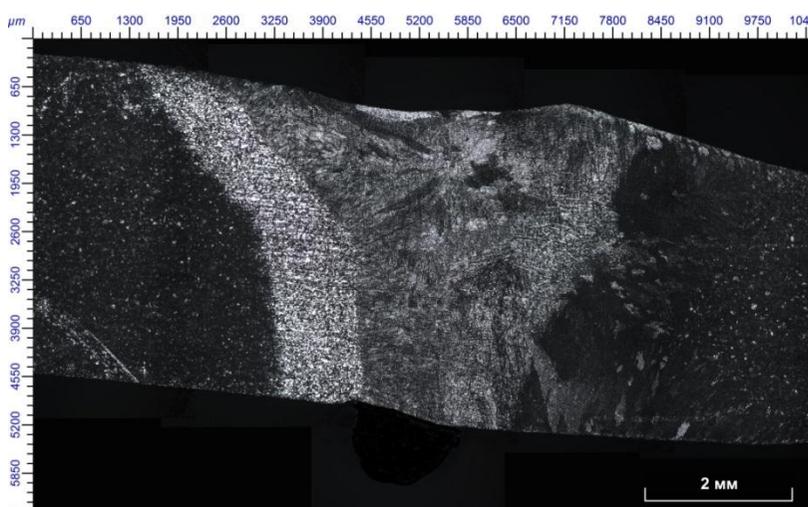


Рис. 3. Сварной шов

Данные параметры сварки обеспечивают необходимую глубину проплавления для полного провара с минимальной шириной ванны и исключают образование дефектов.

На электронном микроскопе была исследована микроструктура сварного шва образца № 4, представленная на рис. 4.

По центру сварного шва видна столбчатая дендритная структура литого сплава. В микроструктуре сварного шва наблюдается повышенная травимость в околошовной зоне и увеличенное до 7–8 баллов зерно по сравнению с основным материалом, где величина зерна соответствует 9-му баллу шкалы ГОСТ 5639-82.

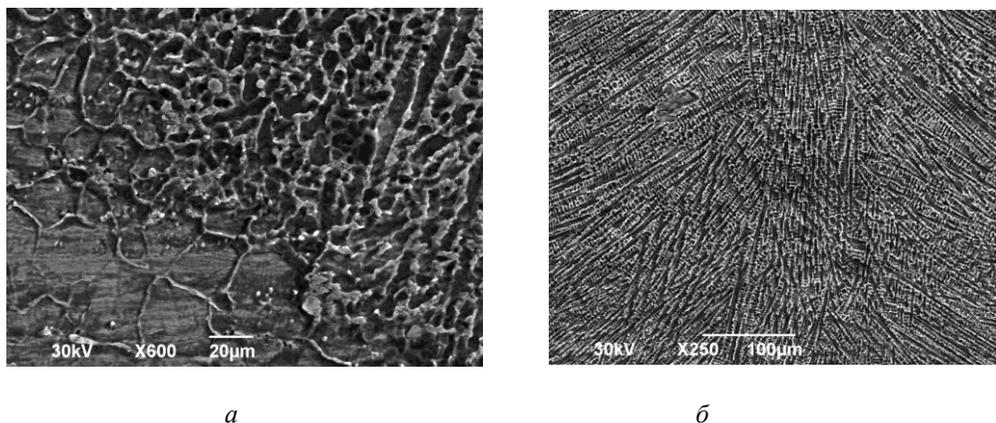


Рис. 4. Микроструктура образца № 4:
a – в околошовной зоне; *б* – в сварном шве

Заключение

В работе исследованы образцы сварных швов из жаропрочного сплава ХН45МВТЮБР-ИД, полученные электронно-лучевой сваркой на установке ЭЛУ-11. Определены геометрические размеры сварных швов, исследована макро- и микроструктура зон сварки и измерена микротвердость. Результаты комплексных исследований позволяют выбрать оптимальный режим электронно-лучевой сварки.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Сварные швы сформированы с мелкодисперсной дендритной структурой.
2. Исследование сварных швов на микроскопе позволило выявить такие дефекты, как непровар и поры.
3. Замеры микротвердости показали качественно одинаковые результаты по всем зонам сварного шва.
4. Глубина сварного шва увеличивается с возрастанием тока луча, который определяется мощностью в электронном пучке.
5. Оптимальным режимом электронно-лучевой сварки является режим с параметрами: скорость сварки 7 мм/с, ток луча 30 мА, ток фокусировки 783 мА, при котором образец № 4 проварился полностью и не было выявлено дефектов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Кайдалов А.А.* Электронно-лучевая сварка и смежные технологии. 2- изд., перераб. и доп. – Киев: Экотехнология, 2004. – 260 с.
2. *Dance V. G. I.* 'Welding the unweldable: electron beam welding of crack-sensitive alloys'. TWI Connect, 2000, 106 p.
3. Электронно-лучевая сварка со сквозным проплавлением жаропрочных сплавов на никелевой основе / Д.В. Клиновой, Б.А. Задерий, С.С. Котенко, М.В. Буньков, Ю.Д. Панфилов, С.Ф. Во-

- ловец // Электронно-лучевая сварка: материалы конференции. – М., 1993. – Сб. 2. – С. 110–115.
4. *Гуляев А.П., Гуляев А.А.* Металловедение. – М.: ИД Альянс, 2011. – 644 с.
 5. *Keehan E., Karlsson L., Andren H.O.* Influence of C, Mn and Ni on strong steel weld metals // Part 1, Effect of nickel. *Sci. Technol. Weld. Join.* 2006. Vol. 11. – P. 1–8.
 6. *Назаренко О.К., Загорников В.И.* Влияние рабочего расстояния сварочной электронной пушки на геометрию сварочного шва // Автоматическая сварка. – 2010. – № 5. – С. 32–35.
 7. *Беленький В.Я., Трушников Д.Н., Шварев А.В.* Некоторые аспекты контроля процесса формирования сварного шва при электронно-лучевой сварке со сквозным проплавлением // Сварка и диагностика. – 2010. – № 1. – С. 41–44.
 8. *Rai R., Burgardt P., Milewski J.O., Lienert T.J., DebRoy T.* Heat transfer and fluid flow during EBW of 21 Cr–6Ni–9Mn steel and Ti–6Al–4V alloy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, no. 2, pp. 1–12, Jan. 2009.

Статья поступила в редакцию 3 октября 2016 г.

STUDY OF WELDED JOINTS OF HIGH-TEMPERATURE ALLOYS CR15NI45MO5W1TI2AL1NB3P MADE BY ELECTRON-BEAM WELDING

S.L. Isaev

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

Optimal parameters of electron beam welding (EBW) of heat-resistant alloy of the Cr15Ni45Mo5W1Ti2Al1Nb3P brand with thickness of 4.5 mm made without lining technology were defined. The effect of the EBW mode on the formation of defects was studied. Propensity of Cr15Ni45Mo5W1Ti2Al1Nb3P alloy to the defects formation was investigated on the sample-simulator divided into seven equal portions at welding speeds of 7 mm/s and 11 mm/s. To evaluate the quality of welding, each of the samples was subjected to X-ray inspection, cutting and metallographic investigation with the definition of the parameters of welds, micro hardness and the defects presence. The obtained values of the welding parameters for a butt joint provide the required quality and the size of the weld.

Keywords: *electron-beam welding, heat-resistant alloy, welding speed, microhardness, optimal welding conditions.*

УДК 666.775-798.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОПОРОШКА НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4-TiN В СИСТЕМЕ «ГАЛОГЕНИД КРЕМНИЯ – АЗИД НАТРИЯ – ГАЛОГЕНИД ТИТАНА» ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС*

Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон, Г.В. Бичуров, А.П. Амосов

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

Рассмотрена возможность получения нитридной композиции Si_3N_4-TiN из азидных систем $Na_2SiF_6-NaN_3-Na_2TiF_6$, $(NH_4)_2SiF_6-NaN_3-(NH_4)_2TiF_6$, $Na_2SiF_6-NaN_3-(NH_4)_2TiF_6$, $(NH_4)_2SiF_6-NaN_3-Na_2TiF_6$ с разным соотношением компонентов в исходной шихте по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено, что полученный конечный продукт представляет собой тонкодисперсный (субмикрористаллический) порошок сферической и равноосной формы со средним размером частиц 150–250 нм. Конечный продукт состоит не только из Si_3N_4 , TiN и Ti_2N , в его составе присутствуют побочные продукты: кремний, титан, силицид титана $TiSi_2$ и галоидная соль – гексафтортитанат натрия Na_2TiF_6 . Наличие побочных продуктов связано с тем, что температуры горения исследуемых систем недостаточны для прохождения необходимых химических реакций азотирования и получения нитридной композиции Si_3N_4-TiN без примесей.

Ключевые слова: нитрид кремния, нитрид титана, нитридная композиция, азид натрия, галогенид, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, тонкодисперсный (субмикрористаллический) порошок.

В настоящее время уделяется большое внимание технологиям получения нитридов и композиций на их основе. Их номенклатура все больше расширяется при применении их для изготовления изделий, обладающих высокой термостойкостью, твердостью, износостойкостью, эрозийной стойкостью, стойкостью в агрессивных средах, стабильностью физических свойств в широких температурных диапазонах. Традиционные технологии получения (печной способ и плазмохимический синтез) порошков нитридов связаны с большим энергопотреблением, длительностью синтеза, использованием сложного крупногабарит-

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Государственного задания ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» на выполнение НИР (код 1583).

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

Ирина Александровна Керсон, ассистент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

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

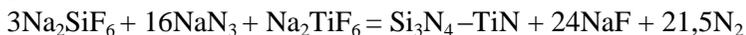
Александр Петрович Амосов (д.т.н., проф.), заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

ного оборудования и не всегда обеспечивают требуемые характеристики продукции.

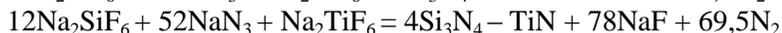
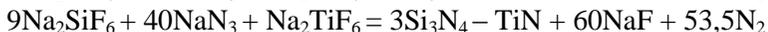
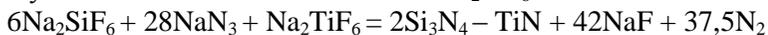
Открытый в 1967 г. российскими учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Широ способ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений, в том числе нитридов, позволил устранить основные недостатки традиционных технологий. В режиме классического СВС нитриды получают прямым синтезом по реакции «Элемент + азот (газ)». При горении элемента в газообразном азоте в зоне горения достигаются высокие температуры, что приводит к спеканию или расплавлению порошка элемента, а иногда и к диссоциации самого нитрида из-за высоких температур [1, 2]. Кроме этого имеют место фильтрационные затруднения, связанные с подводом внешнего азота в центр образца и препятствующие полному протеканию реакции. В результате конечный продукт может содержать в своем составе свободный непроазотированный исходный элемент, являющийся нежелательной примесью (например Ti, Si) [1, 3]. Для решения задачи получения микро- и нанопорошков нитридов перспективно использование одной из разновидностей СВС – азидной технологии СВС (СВС-Аз). Суть азидной технологии СВС состоит в том, что если в процессах СВС использовать не газообразный азот, а твердые азотсодержащие соединения (галогениды), то появляется возможность твердофазного смешивания горючего (азотируемого элемента) и окислителя (азида) до синтеза [3, 4]. В результате получается смесь исходных реагентов, при горении которой резко повышается концентрация реагирующих веществ в зоне синтеза и исчезают фильтрационные затруднения, а это говорит о том, что качество фазового и гранулометрического состава конечного продукта повышается. В конечном продукте отсутствуют побочные нежелательные примеси в виде исходных непроазотированных элементов или промежуточных продуктов реакции [5].

Материалы и методики. В качестве исходного сырья для проведения исследований по синтезу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ использовались: порошок гексафтортитаната аммония, представляющий собой соль в виде кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ белого цвета ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ не менее 99,0 мас. %), порошок гексафтортитаната натрия, представляющий собой соль в виде кристаллов Na_2TiF_6 белого цвета (Na_2TiF_6 не менее 98,0 мас. %), порошок гексафторсиликата аммония, представляющий собой соль в виде кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ белого цвета ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ не менее 99,1 мас. %), порошок гексафторсиликата калия, представляющий собой соль в виде бесцветных кристаллов K_2SiF_6 (K_2SiF_6 не менее 98,43 мас. %), порошок гексафторсиликата натрия, представляющий собой соль в виде кристаллов Na_2SiF_6 белого цвета (Na_2SiF_6 не менее 99,1 мас. %) [5]. Стехиометрические уравнения химических реакций получения нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ в режиме СВС-Аз в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте выглядят следующим образом:

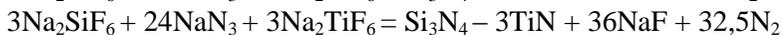
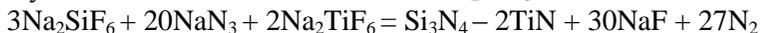
1.

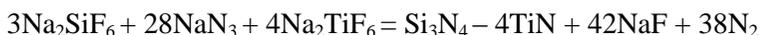


– увеличение в смеси компонента Na_2SiF_6 :

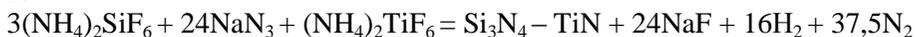


– увеличение в смеси компонента Na_2TiF_6 :

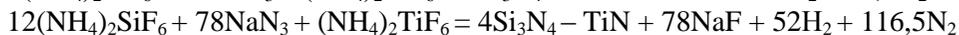
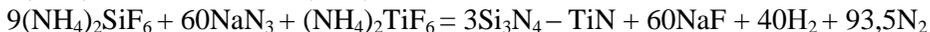
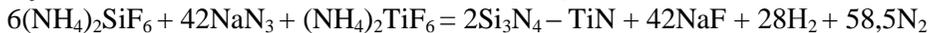




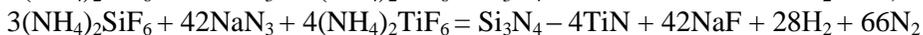
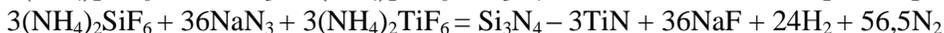
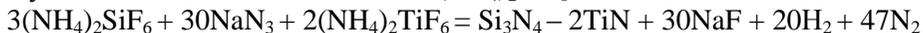
2.



– увеличение в смеси компонента $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:



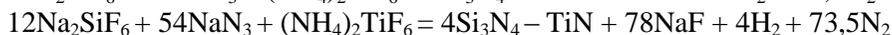
– увеличение в смеси компонента $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$:



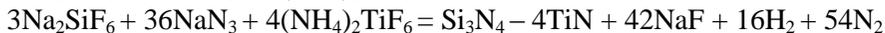
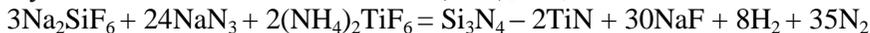
3.



– увеличение в смеси компонента Na_2SiF_6 :



– увеличение в смеси компонента $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$:



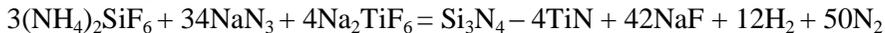
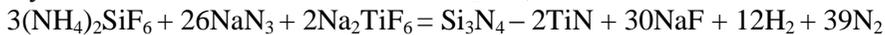
4.



– увеличение в смеси компонента $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:



– увеличение в смеси компонента Na_2TiF_6 :

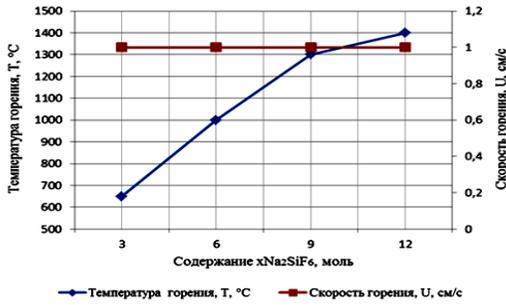


Синтез нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, измерение линейных скоростей и максимальных температур горения проводились в лабораторном реакторе СВС-Аз. Технологические характеристики процесса СВС-Аз: давление азота в реакторе $P = 4$ МПа, плотность исходной шихты – насыпная ($\delta = 0,34$), диаметр образца $D = 30$ мм [4]. Рентгенофазовый анализ и исследование морфологии и размера конечного продукта проводились на специализированном оборудовании – дифрактометре ARL X'tra и растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A.

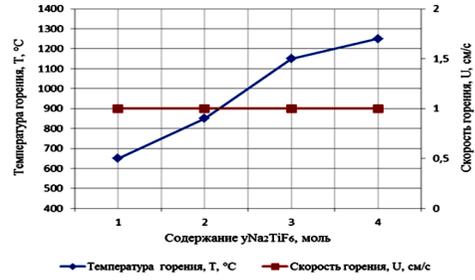
Результаты

Результаты по синтезу нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены на рис. 1.

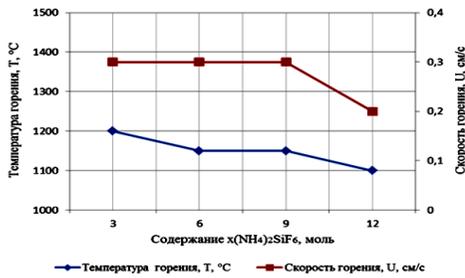
Из представленных на рис. 1, а и 1, б зависимостей видно, что с увеличением содержания Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в смеси $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ температура горения возрастает с 650 до 1400 °С и при увеличении содержания Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ температура горения возрастает с 650 до 1250 °С.



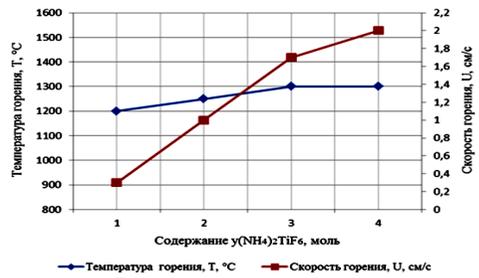
a



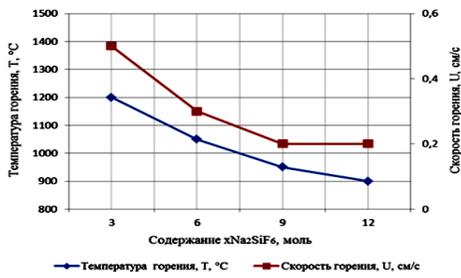
б



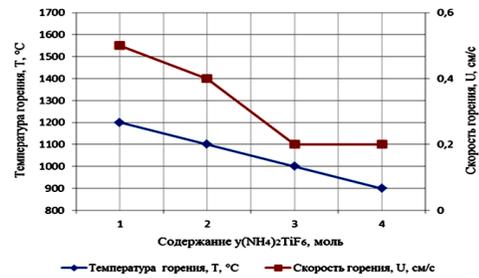
в



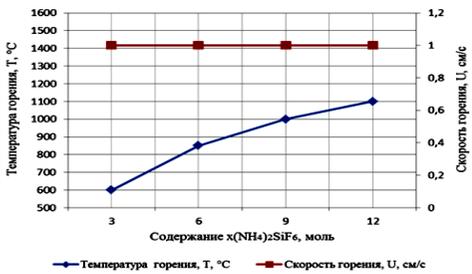
г



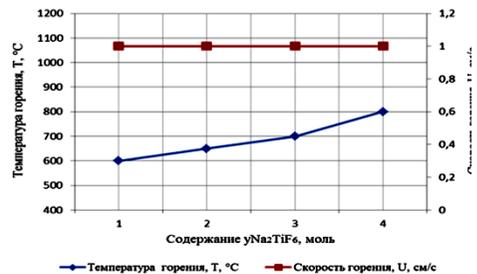
д



е



ж



з

Рис. 1. Зависимость температуры и скорости горения от соотношения компонентов в системах:

- a* – $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--Na}_2\text{TiF}_6$; *б* – $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$;
в – $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$; *г* – $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$;
д – $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$; *е* – $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$;
ж – $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--Na}_2\text{TiF}_6$; *з* – $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$

Скорость горения постоянна – 1,0 см/с, кислотно-щелочной баланс промывной воды (рН) постоянен и равен 8. Из представленных на рис. 1, в зависимостей видно, что с увеличением содержания $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (от 3 до 12 моль) в смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ скорость и температура горения снижаются с 1200 до 1100 °С и с 0,3 до 0,2 см/с (начиная с 3 до 4 моль $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) соответственно, рН постоянен и равен 8. Снижение температуры и скорости горения происходит за счет разложения галоидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и выделения газообразных продуктов NH_3 , HF , H_2 , N_2 в ходе реакции, которые, проходя между частицами, не позволяют им спекаться.

Из представленных на рис. 1, д и 1, е зависимостей видно, что с увеличением содержания Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) или $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ скорость и температура горения снижаются с 1200 до 900 °С и с 0,5 до 0,2 см/с соответственно, кислотно-щелочной баланс промывной воды рН = 6–7. Из представленных на рис. 1, ж и 1, з зависимостей видно, что с увеличением содержания $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (от 3 до 12 моль) в смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ температура горения возрастает с 600 до 1100 °С и при увеличении содержания Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ температура горения возрастает с 600 до 800 °С. Скорость горения постоянна и равна 1,0 см/с, рН промывной воды также постоянен и равен 8. Из представленных на рис. 1, з зависимостей видно, что с увеличением содержания $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ скорость и температура горения растут с 1200 до 1300 °С и с 0,3 до 2,0 см/с соответственно, рН постоянен и равен 8.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем представлены в таблице. Результаты рентгенофазового анализа системы № 1 говорят о том, что с увеличением Na_2SiF_6 в исходной шихте $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ уменьшается количество TiN (с 33 до 23 %) и TiSi_2 (с 30 до 11 %) и увеличивается количество элементного Si (с 37 до 66 %). Si_3N_4 в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (650–1200 °С) недостаточны для образования Si_3N_4 , а при температурах 1300–1400 °С образование Si_3N_4 затруднено из-за большого количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза и приводящих к разрыхлению и газификации продуктов в зоне реакции. С увеличением Na_2TiF_6 в исходной шихте $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ количество TiN (с 33 до 36 %) и TiSi_2 (с 30 до 32 %) практически не изменяется, уменьшается количество кремния (с 37 до 20 %) и образуется нитрид титана Ti_2N (12 %). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (650–1250 °С) недостаточны для образования Si_3N_4 .

Результаты рентгенофазового анализа системы № 2 говорят о том, что с увеличением $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в исходной шихте $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ уменьшается количество TiN (с 71 до 47 %) и увеличивается количество элементного кремния (с 29 до 53 %). А с увеличением $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ в исходной шихте $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ уменьшается количество элементного кремния (с 29 до 20 %) и увеличивается количество TiN (с 71 до 80 %). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (1200–1300 °С) недостаточны для образования нитрида кремния.

Результаты рентгенофазового анализа системы № 3 говорят о том, что с увеличением Na_2SiF_6 в исходной шихте $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ уменьшается количество TiN (с 48 до 26 %) и увеличивается количество нитрида титана Ti_2N (с 20 до 26 %), элементного кремния (с 32 до 43 %). А с увеличением $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

в исходной шихте $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ уменьшается количество кремния (с 32 до 23 %) и нитрида титана Ti_2N (с 26 до 0 %), но увеличивается количество TiN (с 48 до 77 %). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (900–1200 °С) недостаточны для образования нитрида кремния, а также повышение температуры синтеза ведет к переходу фазы Ti_2N в фазу TiN . Образование TiN при температурах 900–1200 °С, ниже температур, при которых проводят синтез нитрида титана азотированием в печах, связано с тем, что при разложении галоидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (~ 150 °С) образуется активный титан без оксидной пленки.

Результаты рентгенофазового анализа системы № 4 говорят о том, что с увеличением $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в исходной шихте $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ уменьшается количество TiN (с 44 до 25 %), элементного кремния (с 42 до 7 %), образуется небольшое количество Si_3N_4 (от 0 до 7 %) и увеличивается количество элементного титана (с 14 до 29 %) и побочного продукта – галоидной соли Na_2TiF_6 (с 0 до 22 %). Это связано с тем, что температуры горения (600–1100 °С) недостаточны для образования нитрида титана и нитрида кремния, однако в конечном продукте присутствуют фазы TiN и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Образование этих фаз происходит за счет протекания химических реакций взаимодействия Ti , Si с N_2 и NH_3 на атомарном уровне. С увеличением Na_2TiF_6 в исходной шихте $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ увеличивается количество TiN (с 44 до 80 %), но уменьшается количество элементного Si (с 42 до 10 %) и Ti (с 14 до 10 %). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (600–800 °С) недостаточны для образования нитрида кремния, а также нитрида титана, однако в конечном продукте присутствует TiN , который образуется из атомарного титана, образовавшегося при разложении в зоне горения исходного компонента – галоидной соли Na_2TiF_6 (~ 600 °С).

Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз

Количество галоидных солей (x и y) в системе, моль	Рентгенофазовый анализ, %
Система № 1 $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--yNa}_2\text{TiF}_6$	
$X_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3, Y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 33; \text{TiSi}_2 = 30; \text{Si} = 37; \text{Ti}_2\text{N} = 0$
$X_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 9, Y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 23; \text{TiSi}_2 = 11; \text{Si} = 66; \text{Ti}_2\text{N} = 0$
$X_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3, Y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 36; \text{TiSi}_2 = 32; \text{Si} = 20; \text{Ti}_2\text{N} = 12$
Система № 2 $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--y}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	
$X_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3, Y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 71; \text{Si} = 29$
$X_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 9, Y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 47; \text{Si} = 53$
$X_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3, Y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 80; \text{Si} = 20$
Система № 3 $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--y}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	
$X_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3, Y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 60; \text{Si} = 40$
$X_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 9, Y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 53; \text{Si} = 47$
$X_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3, Y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 77; \text{Si} = 23$
Система № 4 $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--yNa}_2\text{TiF}_6$	
$X_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3, Y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 44; \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 0; \text{Si} = 42; \text{Ti} = 14; \text{Na}_2\text{TiF}_6 = 0$
$X_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 9, Y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 25; \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 7; \text{Si} = 7; \text{Ti} = 39; \text{Na}_2\text{TiF}_6 = 22$
$X_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3, Y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 80; \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 0; \text{Si} = 10; \text{Ti} = 10; \text{Na}_2\text{TiF}_6 = 0$

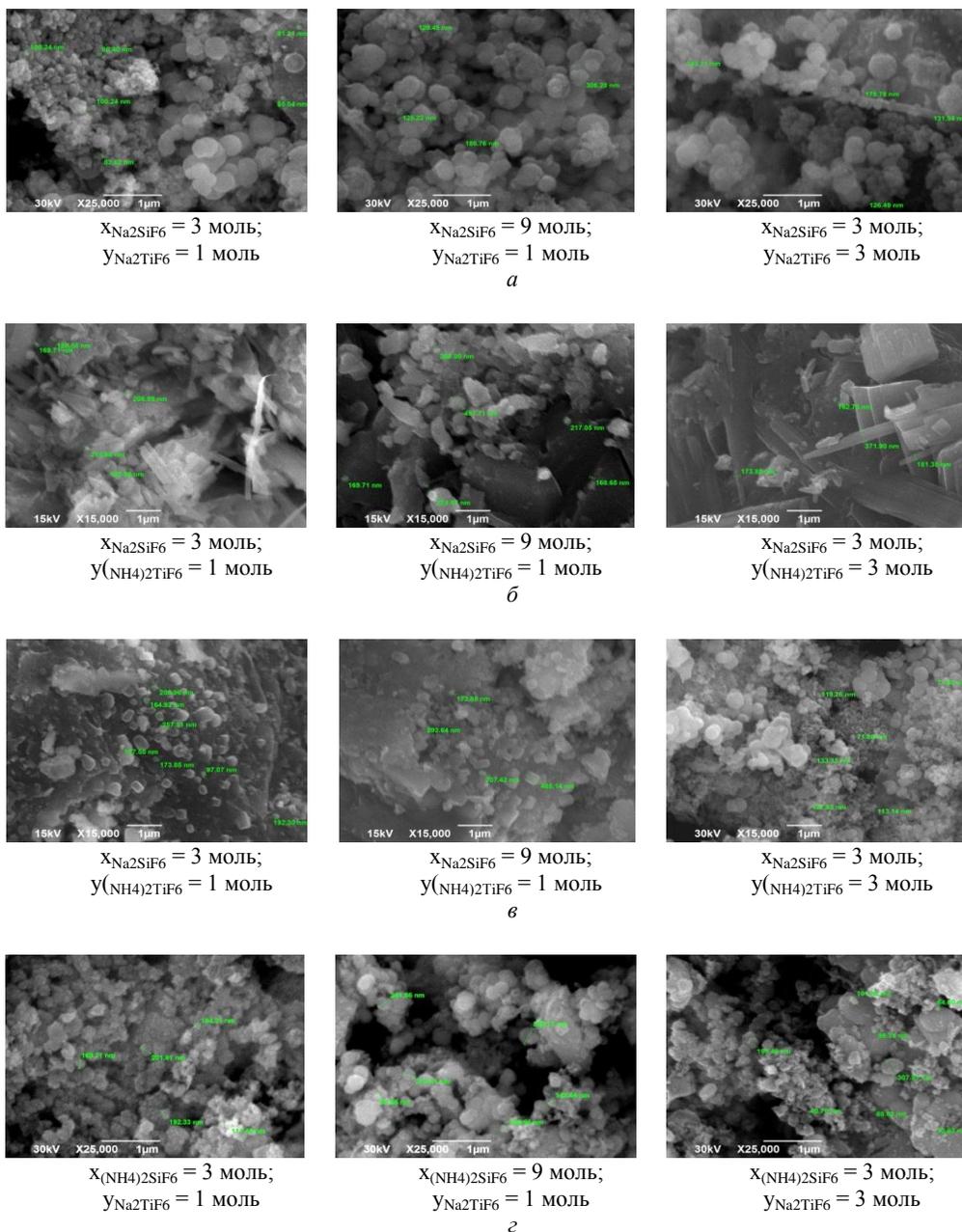


Рис. 2. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах:
a – $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$; *б* – $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$;
в – $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$; *г* – $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена на рис. 2. Из рис. 2, *a* видно, что форма частиц конечного продукта, синтезированного в системе $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ при $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$ моль и $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$ моль, имеет сферическую равноосную форму. Средний размер сферических частиц составляет 200–300 нм, а средний размер равноосных частиц – 80–100 нм. На рис. 2, *a* при $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 9$ моль и $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$ моль конечный

продукт имеет сферическую форму и средний размер частиц составляет 200–250 нм. На рис. 2, а при $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$ моль и $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 3$ моль конечный продукт имеет сферическую форму и средний размер частиц составляет 150–200 нм.

Таким образом, полученный композиционный порошок можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрористаллический).

Из рис. 2, б видно, что форма частиц конечного продукта, синтезированного в системе $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ при $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$ моль и $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$ моль, имеет игольчатую осколочную форму и средний размер частиц (диаметр частиц и игл) составляет 180–200 нм. На рис. 2, б при $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 9$ моль и $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$ моль конечный продукт имеет осколочную форму и средний размер частиц составляет 200–250 нм. На рис. 2, б при $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$ моль и $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$ моль конечный продукт имеет пластинчатую форму и средний размер частиц (толщина) составляет 200–300 нм.

Таким образом, полученный композиционный порошок можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрористаллический).

Из рис. 2, в видно, что форма частиц конечного продукта, синтезированного в системе $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ при $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$ моль и $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$ моль, имеет равноосную осколочную форму и средний размер частиц составляет 150–200 нм. На рис. 2, в при $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 9$ моль и $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$ моль конечный продукт имеет равноосную осколочную форму и средний размер частиц составляет 250–300 нм. На рис. 2, в при $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$ моль и $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$ моль конечный продукт имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 80–130 нм, а также сферическую форму со средним размером частиц 300–500 нм.

Таким образом, полученный композиционный порошок можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрористаллический).

Из рис. 2, г видно, что форма частиц конечного продукта, синтезированного в системе $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ при $x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3$ моль и $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$ моль, имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 190–230 нм.

На рис. 2, г при $x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 9$ моль и $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$ моль конечный продукт имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 200–300 нм. На рис. 2, г при $x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3$ моль и $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 3$ моль конечный продукт имеет равноосную осколочную форму и средний размер частиц составляет 100–150 нм.

Таким образом, полученный композиционный порошок можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрористаллический).

Заключение

Было исследовано влияние соотношения исходных компонентов в системе «галогенид кремния – азид натрия – галогенид титана» на скорость и температуру горения, кислотно-щелочной баланс промывной воды, фазовый и гранулометрический состав конечного продукта. Установлено, что полученный из систем $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$, $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ при x от 3 до 12 моль и/или y от 1 до 4 моль конечный продукт представляет собой тонкодисперсный (субмикрористаллический) порошок сферической и равноосной формы. Чистую нитридную композицию, состоящую только из нитрида кремния и нитрида титана, получить не удалось, так как в конечном продукте присутствуют побочные непроазотированные продукты Ti, Si и промежуточные продукты реакций TiSi_2 , Na_2TiF_6 . Наличие побочных продуктов связано с тем, что температуры горения исследуе-

мых систем недостаточны для прохождения необходимых химических реакций азотирования и получения чистой нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 568 с.
2. Чухломин Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридосодержащих керамических материалов. – Новосибирск: Наука, 2012. – 260 с.
3. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: Монография. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 526 с.
4. Bichurov G. The Use of Halides in SHS Azide Technology // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2000. Vol. 9, No. 2. P. 247–268.
5. Бичуров Г.В., Шуганова Л.А., Тутова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: Монография. – М.: Машиностроение, 2012. – 519 с.

Статья поступила в редакцию 29 сентября 2016 г.

STUDY THE POSSIBILITY OF OBTAINING MICRO- AND NANOPOWDER NITRIDE COMPOSITION $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ IN SILICON HALIDE – SODIUM AZIDE – TITANIUM HALIDE SYSTEM BY SHS AZIDE TECHNOLOGY

L.A. Kondratieva, I.A. Kerson, G.V. Bichurov, A.P. Amosov

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

The possibility of obtaining a nitride of the composition $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ of assign systems $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ with different ratio of components in the starting material by technology of self-propagating high-temperature synthesis. It is established that the final product obtained is a fine (submicrocrystalline) powder of spherical and equiaxed shape with average particle size of 150–250 nm. The final product consists not only of Si_3N_4 , TiN and Ti_2N , but it includes by-products: silicon, titanium, titanium silicide TiSi_2 and halide salt – hexaferrite sodium Na_2TiF_6 . The presence of side products is due to the fact that the combustion temperature of the systems studied are not sufficient to undergo the necessary chemical reactions nitriding and obtain the nitride of the composition $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ without impurities.

Keywords: *silicon nitride, titanium nitride, nitride composition, sodium azide, halide, self-propagating high-temperature synthesis, fine (submicrocrystalline) powder.*

Lydmila A. Kondratieva (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

Irina A. Kerson, Assistant.

Georgy V. Bichurov (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.

Alexander P. Amosov (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.

УДК 620.1

СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЗАМКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ БУРИЛЬНЫХ ТРУБ ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАПЛАВКОЙ

Д.А. Михеев

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

Представлены результаты применения технологии ремонта бурильных труб методом наплавки. Произведен анализ требований к замковым соединениям после восстановления. Методом конечных элементов произведено моделирование напряженного состояния, аналитически обосновано проведение стендовых испытаний. Установлено, что разрушение испытательных образцов по области восстановления не происходило, что подтверждает целесообразность применения предложенной ранее технологии. Полученные в ходе стендовых испытаний сведения были использованы при разработке руководства по эксплуатации стальных бурильных труб с приваренными замками после ремонта в части восстановления замковых соединений методом наплавки.

Ключевые слова: замковое соединение, бурильная труба, стендовые испытания, осевая нагрузка, усталость.

Введение

В работах [1–3] были изучены варьируемые факторы, оказывающее влияние на качество восстановленных замковых соединений бурильных труб, а также подобран оптимальный технологический режим восстановления. В условиях центра по ремонту бурильных труб таковым является режим ремонта методом наплавки проволокой Нп-30ХГСА под слоем смеси флюсов ЭЛЗ-ФКН-1/55(Б) и 48 ОФ-10 в соотношении 1:1 после предварительного подогрева ремонтного изделия в индукторе до температуры 250 °С, а также предварительной прокалики флюса до 350 °С. Толщина единовременно наплавляемого слоя не должна превышать 3 мм. Соблюдение режима должно гарантировать качество ремонтного изделия.

С целью обеспечения эффективной эксплуатации восстановленных наплавкой замковых соединений бурильных труб была поставлена задача разработки нормативного документа, регламентирующего область применения и особенности работы с восстановленным бурильным инструментом, – руководства по эксплуатации. В этой связи весьма остро встал вопрос обоснованности требований к восстановленному инструменту, а именно: можно ли сравнить замковое соединение после ремонта с новым, каковы его ресурс и несущая способность. Одним из путей, позволяющих сделать соответствующие выводы, является проведение стендовых испытаний натуральных образцов замковых соединений после восстановления на осевую нагрузку и усталость. Для проведения испытаний были отобраны ниппельные и муфтовые концы с приваренными замками после восстановления наплавкой различных типоразмеров.

Целью испытаний является определение степени термического влияния наплавленного металла на возможное разупрочнение в зоне высадки и сварного шва по отношению к прочности металла основного тела трубы. Также исключительное значение имело определение области разрушения (по трубе или по восстановленному замковому соединению) при воздействии нагрузки, превышающей пределы прочности и выносливости, в случае испытаний на осевую нагрузку и на усталость соответственно.

Объекты и методы исследований

Для испытаний на осевую нагрузку были отобраны три ниппельных конца (с приваренными замками ЗП 162-95-2) от бурильных труб ПК 127×9 мм группы прочности «Д» и три муфтовых конца (с приваренными замками ЗП 121-68) с идентификационными номерами 1М, 2М и 3М от бурильных труб ПН 89×9 мм группы прочности «Д». Подготовка образцов к испытаниям и сами испытания проводились в соответствии с разработанной ЗАО ВНИИТнефть «Программой и методикой проведения стендовых испытаний бурильных труб с приваренными замками после ремонта в части восстановления замковых деталей методом наплавки на растяжение». Испытание образцов на растяжение проводилось на универсальном стенде для испытания труб и спускоподъемного инструмента на растяжение и сжатие УС-600.

Для испытаний на усталость были отобраны семь образцов от бурильных труб ПК 127×9 мм группы прочности «Д» в виде компоновок ниппельного и муфтового конца, свинчиваемых в дальнейшем между собой в процессе испытаний. Испытаниям подвергались компоновки образцов со следующими идентификационными номерами: 1Н – 3М, 9Н – 10М, 13М – 14Н, 6М – 11Н, 16М – 12Н, 17М – 4Н, 19М – 14Н, в которых первым указывается испытываемый конец (Н – ниппельный, М – муфтовый). Подготовка образцов к испытаниям и сами испытания проводились в соответствии с разработанной ЗАО ВНИИТнефть «Программой и методикой проведения стендовых испытаний бурильных труб с приваренными замками после ремонта в части восстановления замковых деталей методом наплавки на знакопеременный изгиб». Испытание образцов проводилось на стенде для определения предела выносливости образцов бурильных труб при знакопеременном изгибе на стенде СТ-20. Внешний вид стендов представлен на рис. 1.



Рис. 1. Стенды: а – УС-600; б – СТ-20

Результаты испытаний на осевую нагрузку

Результаты испытаний на растяжение буровых труб ПК 127×9 приведены на рис. 2 и в табл. 1; буровых труб ПН 89×9 – на рис. 3 и в табл. 2.

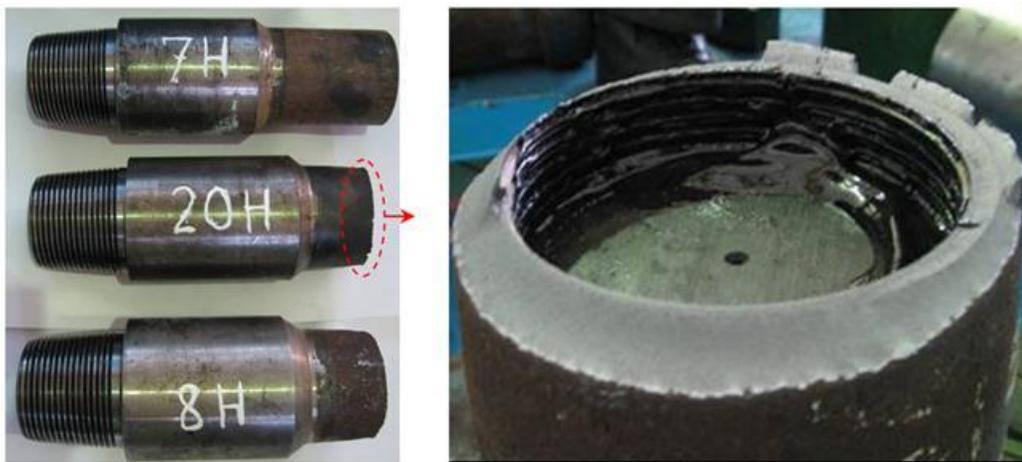


Рис. 2. Образцы труб ПК 127×9 после испытаний на растяжение и характерный вид слома

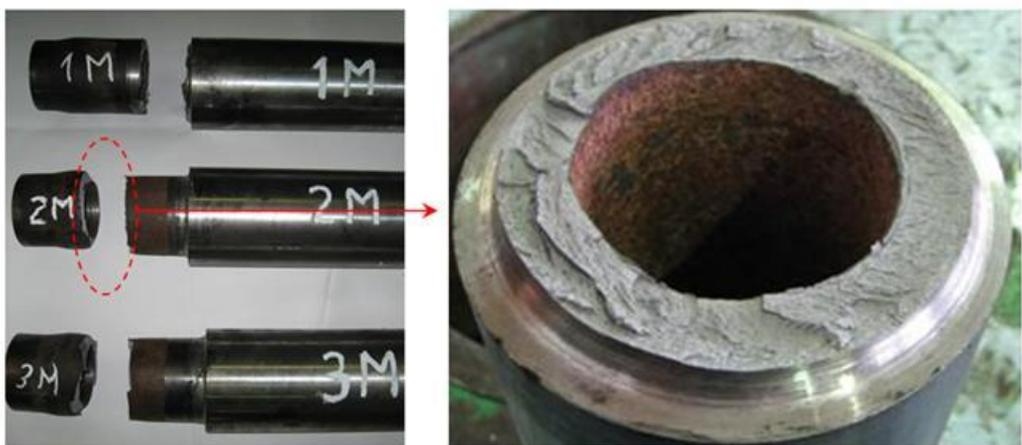


Рис. 3. Образцы труб ПН 89×9 после испытаний на растяжение и характерный вид слома

По результатам испытаний натуральных образцов на растяжение на испытательном стенде УС-600 было установлено, что все испытуемые образцы испытания выдержали.

Разрушений образцов от труб ПК 127×9 по зоне влияния наплавки не происходило. Первый образец разрушился при нагрузке $P_s = 298$ т, второй – 313 т, третий – 301 т.

Разрушений образцов от труб ПН 89×9 по зоне влияния наплавки не происходило. Первый образец разрушился при нагрузке 210 т, второй – 204 т, третий – 196 т.

Экспериментальные и расчетные значения нагрузки растяжением образцов бурильных труб для достижения пределов текучести и прочности

№ образца	Значения прочностных характеристик, т				Экспериментальные	Соблюдение критерия достаточности прочности для труб с приварными замками, $\sigma_{\tau \text{ тела}} \leq \sigma_{\tau \text{ с.ш.}}$
	Расчетные					
	Сварной шов		Тело трубы			
	Предел текучести $P(\sigma_{\tau})$	Предел прочности $P(\sigma_{\nu})$	Предел текучести $P(\sigma_{\tau})$	Предел прочности $P(\sigma_{\nu})$		
Значения прочностных характеристик образцов бурильных труб ПК 127×9 мм "Д"						
8Н	299,5	423,5	155,1	238,8	298	$155,1 \leq 299,5$
7Н	290,6	425,6	143,5	210,4	303	$143,5 \leq 290,6$
20Н	291,7	426,8	146,2	217,3	301	$146,2 \leq 291,7$
Значения прочностных характеристик образцов бурильных труб ПН 89×9 мм "Д"						
2М	145,8	265,8	89,6	167,5	210	$89,6 \leq 145,8$
1М	167,5	268,9	95,5	173,2	196	$95,5 \leq 167,5$
3М	194,2	273,8	107,5	178,1	204	$107,5 \leq 194,2$

Результаты испытаний на усталость

Аналитическое обоснование проведения стендовых испытаний на усталость было выполнено методом конечных элементов по стандартной методике [4]. В конструкции испытательного образца выделяются два опасных сечения, по которым предположительно может произойти разрушение: ОС1 – расположено под корнем первого витка ниппеля, находящегося в зацеплении $\varnothing 94,91 \times 14,905$, ОС2 – расположено в точке перехода высадки трубы к регулярному телу трубы $\varnothing 88,9 \times 13,65$. Схема нагружения испытуемого образца представлена на рис. 4.



Рис. 4. Схема нагружения испытуемого образца

Предел текучести замка 828 МПа. Предел текучести трубы 931 МПа. Без учета предварительного нагружения сечения при силовой сборке получаем:

$$\sigma_{oc1} = 124,2 \text{ (МПа)}; \sigma_{oc2} = 139,7 \text{ (МПа)}.$$

Изгибающий момент для получения такого уровня напряжений:

$$M_{oc1} = 8117095 \text{ (Н·мм)}; M_{oc2} = 5904849 \text{ (Н·мм)}.$$

Необходимая величина поперечной силы:

$$P_{oc1} = 5300 \text{ (Н)}; P_{oc2} = 5235 \text{ (Н)}.$$

Для оценки влияния предварительного нагружения замка кручением, а также для определения фактической величины прогиба от рассчитанной величины нагрузки методом конечных элементов [5] был произведен расчет модели образца. Схема распределения напряжений представлена на рис. 5 (а–б).

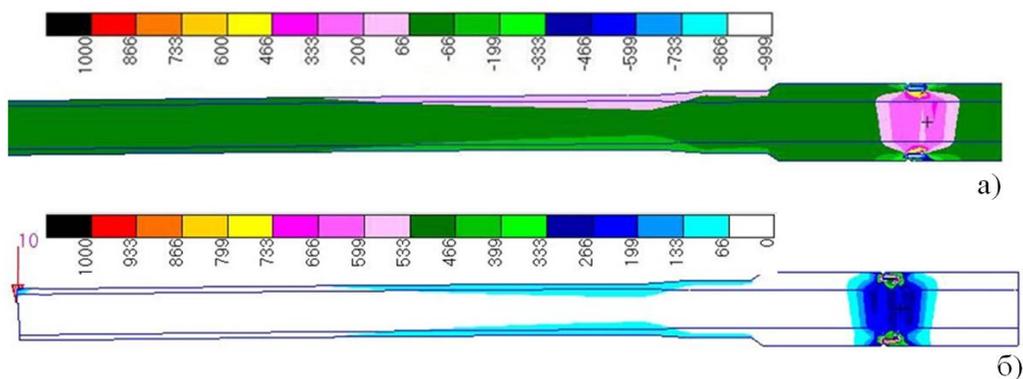


Рис. 5. Напряжения, МПа: а – осевые; б – эквивалентные

Схемы распределения осевых напряжений по внутреннему и наружному диаметрам представлены на рис. 6 и 7 соответственно.

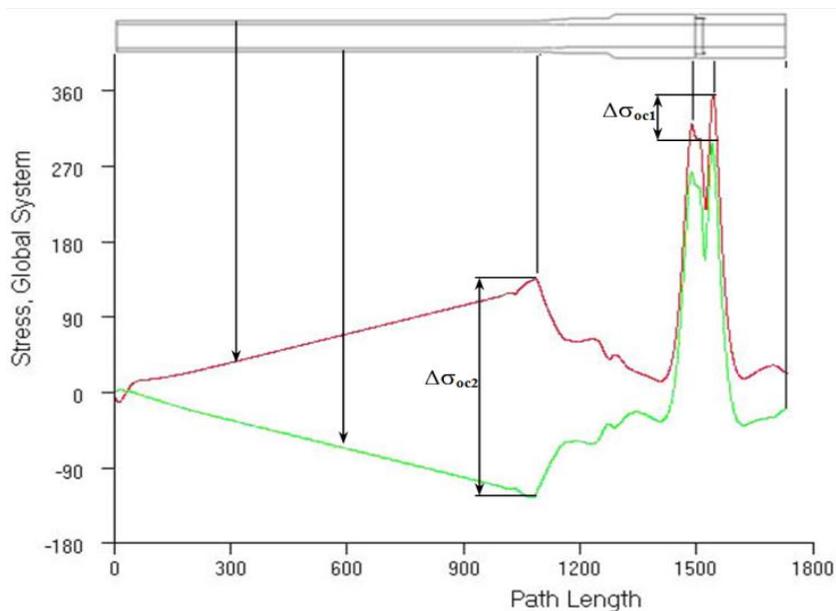


Рис. 6. Схемы распределения осевых напряжений по внутреннему диаметру

Несмотря на повышенные напряжения в области ОС1, амплитуда напряжений по сечению ОС2 значительно превышает амплитуду по ОС1. По полученным результатам можно сделать вывод, что вероятнее всего при указанной схеме нагружения усталостное разрушение образца произойдет в районе сечения ОС2. Результаты стендовых испытаний на знакопеременный изгиб бурильных труб ПК 127×9 приведены в табл. 2 и на рис. 8–10.

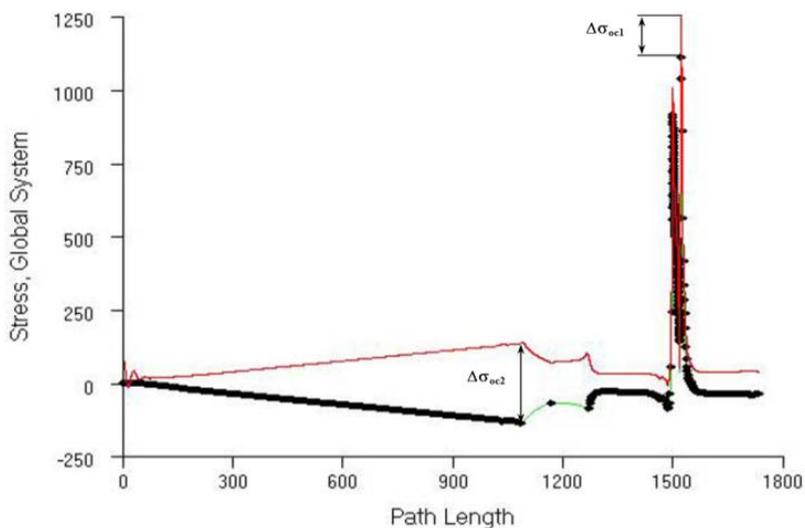


Рис. 7. Схемы распределения осевых напряжений по наружному диаметру

Таблица 2

Результаты стендовых испытаний образцов бурильных труб ПК 127×9 мм группы прочности "Д" на знакопеременный изгиб (усталость)

№ п/п	Компоновка образцов	Приложенное напряжение изгиба σ_{-1} , кг/мм ²	Число циклов, которое выдержал образец	Результат испытаний
1	1Н–3М	16	$0,8 \times 10^6$	Слом по дефекту (трещине) в стенке трубы на расстоянии 250 мм от замковой детали
2	9Н–10М	15	$1,3 \times 10^6$	Слом по дефекту (трещине) в стенке трубы на расстоянии 190 мм от замковой детали
3	13М–14Н	10	10×10^6	Испытания выдержал
4	6М–11Н	12	10×10^6	Испытания выдержал
5	16М–12Н	13	$0,9 \times 10^6$	Слом трубы по телу в зоне контакта токо-съемы наплавочной машины с телом трубы
6	17М–4Н	13	$0,5 \times 10^6$	Слом трубы по телу в зоне контакта токо-съемы наплавочной машины с телом трубы
7	19М–14Н	13	10×10^6	Испытания выдержал



Рис. 8. Разрушение образцов 16М и 17М по зоне контакта токосъема наплавочной машины



Рис. 9. Разрушение образца 1Н буровой трубы ПК 127×9 «Д» с приваренным замком ЗП-162-95-2 по дефекту в теле трубы



Рис. 10. Разрушение образца 9Н буровой трубы ПК 127×9 «Д» с приваренным замком ЗП-162-95-2 по дефекту в теле трубы при испытании на усталость на стенде СТ-20

В результате испытаний на знакопеременный изгиб было установлено, что три образца (13М-14Н, 6М-11Н и 19М – 14Н) из семи выдержали базовое число циклов нагружения для стали (10×10^6 циклов) при приложении напряжений знакопеременного изгиба в диапазоне $10 \dots 13$ кг/мм². Четыре образца разрушились досрочно по основному телу (вне зоны наплавки) вследствие наличия дефектов в виде скрытых трещин (два образца), зон нагрева в месте контакта токосъема наплавочной машины с телом трубы (два образца). Разрушений образцов по зоне влияния наплавки не происходило.

Выводы

Проведение стендовых испытаний на образцах, восстановленных по разработанной ранее технологии, предполагающей применение смеси флюсов, предварительный подогрев и ограничение по толщине наплавки, позволило оценить их эксплуатационный ресурс и стойкость к знакопеременным циклическим

нагрузкам после проведения ремонта. По итогам работы было установлено, что исследуемые образцы выдержали стендовые испытания. Разрушений замковых соединений по месту нанесения наплавки, а также в зонах термического влияния не произошло. Полученные в ходе стендовых испытаний сведения были использованы при разработке руководства по эксплуатации стальных буровых труб с приваренными замками после ремонта в части восстановления замковых соединений методом наплавки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Амосов А.П., Михеев Д.А.* Оптимизация восстановления замковых соединений буровых труб методом наплавки // Научные технологии в машиностроении. – 2015. – № 1.
2. *Амосов А.П., Михеев Д.А.* Оптимизация режима предварительного подогрева при восстановлении замковых соединений буровых труб методом наплавки // Экспозиция нефти, газ. – 2015. – № 4 (43).
3. *Амосов А.П., Михеев Д.А., Самсонов М.С.* Подбор оптимальной толщины наплавочного слоя при восстановлении замковых соединений буровых труб // Научные технологии в машиностроении. – 2015. – № 12.
4. *Александров А.В., Потапов В.Д.* Основы теории упругости и пластичности. – Мн.: Высшая школа, 1990. – 400 с.
5. *Зенкевич О.К.* Метод конечных элементов в технике. – М.: Металлургия, 1975. – 544 с.

Статья поступила в редакцию 20 октября 2016 г.

BENCH TEST TOOL JOINTS DRILL PIPE AFTER RE-SURFACING

D.A. Miheev

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

The paper is devoted to the results of the application of repair technology of drill pipes by surfacing. The analysis of the requirements for the tool joints after a recovery is made. Modeling of the stress state by finite elements is produced, bench testing is analytically explained. It is established that the destruction of the test samples on recovery did not occur, which confirms the feasibility of the previously proposed technology. Obtained bench tests data were used to develop the guidance manual for steel drill pipes with welded locks after repair in terms of restoration tool joints by surfacing method.

Keywords: tool joint, drill pipe, bench tests, axial load, fatigue.

УДК 691.43

РЕОЛОГИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКУЧЕСТИ ГЛИН РОССИЙСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИКИ**М.Г. Мошняков¹, Т.А. Орлова²**¹ Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244² ООО «Самарский СтройФарфор»
Россия, 443528, Самарская область, Волжский район, пос. Стройкерамика

Приводятся общие сведения о глинах отечественных месторождений, в том числе рассматриваемых как сырье для производства керамического гранита. Описываются некоторые особенности распускания глин и проблемы разжижаемости глин с использованием распространенных электролитов. Приводятся примеры наиболее распространенных вискозиметров с краткими методиками проведения замеров текучести (вязкости). В экспериментальной части приводятся графики зависимости разжижаемости глин от концентраций электролитов глины Латненского и Дружковского месторождений. Сделан вывод о высоких реологических свойствах глины Латненского месторождения. Описаны результаты эксперимента по определению количества добавления электролита в глины различных месторождений для получения заданных параметров вязкости. Сделано заключение о возможности использования отечественных глин в качестве сырья для производства керамического гранита.

Ключевые слова: глина, керамогранит, вязкость, текучесть, разжижаемость, вискозиметр, электролиты.

Введение

Керамика находит широкое применение в любой сфере деятельности человека – от производства строительных материалов до искусства и микроэлектроники. В производстве керамических изделий, в том числе керамического гранита, выбор используемых сырьевых материалов играет важную роль. При выборе сырья необходимо учитывать не только химический, минералогический состав, но и реологические свойства глин, в первую очередь их текучесть.

Исторически под керамикой понимается материал, полученный обжигом глин и материалов на их основе. Глина – мелкозернистая осадочная горная порода, пылевидная в сухом состоянии, пластичная при увлажнении. Глины состоят из одного или нескольких минералов группы каолинита (происходит от названия местности Каолин в Китае), монтмориллонита или других слоистых алюмосиликатов (глинистые минералы), но может содержать и песчаные и карбонатные частицы. Наиболее важными реологическими свойствами глин являются набухаемость, пластичность и связующая способность. Набухаемостью называется свойство некоторых веществ поглощать жидкости и при этом заметно увеличиваться в объеме и весе [1]. Глины и каолины от природы являются гигроскопическими телами, адсорбируют воду из воздуха, смачиваются водой. При этом образуют пластичные массы или суспензии, связывая различное количество воды. Суспен-

Михаил Георгиевич Мошняков, аспирант.

Татьяна Александровна Орлова, старший инженер-технолог.

зиями называются коллоидные системы с размерами частиц 10^{-4} – 10^{-3} см, имеющие твердую дисперсную фазу и жидкую дисперсионную среду. Суспензии чрезвычайно распространены в природе и занимают важное место в практической деятельности человека [2].

Реология (от греч. $\rho\epsilon\omicron\varsigma$ – течение, поток) – раздел физики, изучающий деформации и текучесть вещества. Изучая деформационные свойства реальных тел, реология занимает промежуточное положение между теорией упругости и гидродинамикой [3]. Вязкость – внутреннее трение, свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Текучесть – способность тел течь, изменять форму и двигаться под действием нагрузок; является величиной, обратной вязкости [3]. Реологические свойства двухфазных дисперсных систем определяют их технологические характеристики. Именно поэтому проблемам реологии суспензий уделено внимание многих исследователей. В работе Г.С. Ходакова предложена теория, описывающая физико-химический механизм установившегося ламинарного течения суспензий. Согласно предложенной гипотезе текучесть этих двухфазных сред в основном определяется вязкостью и количеством дисперсионной среды [4].

Разжижаемость – это свойство глин и каолинов образовывать при добавлении воды подвижные устойчивые суспензии. Говорят, что глина разжижается, когда она переходит в текучее состояние при сравнительно малом количестве воды. Количество воды, необходимой для разжижения, определяется минералогическим составом глин и регулируется добавлением электролитов. Это преимущественно карбонаты и силикаты щелочных металлов, которые диссоциируют, освобождая значительное количество гидроксильных ионов. Однако значительное увеличение концентрации щелочей вследствие перезарядки глинистых частиц вызывает коагуляцию глины и загустевание глиняной суспензии. Разжижение шликеров при обогащении каолинов позволяет интенсифицировать процесс, снизить расход воды, более полно выделить механические примеси из первичного каолина. Глинистые минералы обладают свойствами сорбировать некоторые катионы и анионы и превращать их в обменные, т. е. в ионы, способные обмениваться на другие катионы или анионы при взаимодействии в водном растворе. Обменные реакции являются стехиометрическими [5]. Разрабатываются упрощенные методики измерения вязкости [6] и ведутся исследования реологических свойств глин отечественными и зарубежными исследователями. В частности, Л.А. Вудворд, Дж. Янничелли, Н. Миллман в своих работах рассматривают вязкость водных суспензий глин, добываемых в штате Джорджия США [7, 8]. В работе В.Н. Матвеевко и Е.А. Кирсанова приводятся основные концепции и теоретические модели течения дисперсных систем – растворов и суспензий, показаны их недостатки и возможности применения структурных моделей [9].

Изучение способности глинистых суспензий к разжижению имеет принципиальное и практическое значение во всех областях, где используют глины. Электролиты вводят в керамические суспензии в небольших количествах – 0,02–0,50 %. Их назначение – при минимальном содержании воды повысить текучесть шликера (текучесть – величина, обратная вязкости). В качестве электролитов используются вещества, легко диссоциирующие в воде. Взаимодействие электролитов с компонентами системы «глина – вода» сопровождается сложными физико-химическими и адсорбционными процессами [10]. Обменные реакции являются стехиометрическими. При наблюдении процесса оводнения глины установ-

лено, что вначале частицы связаны между собой в агрегаты, при добавлении воды связь между частицами нарушается и суспензия становится текучей. Данный распад нередко идет до диспергированных частиц [11, 12]. Распавшись, частицы опять слипаются вместе и частично коагулируют. Установлено, что данное свойство связывания воды глинами и каолинами обусловлено их дисперсностью, природой поглощенных катионов, обменной поглотительной способностью и минералогическим составом [4].

Многие заводы – производители керамических изделий подвергают глины технологической стадии роспуска, т. е. получения глинистой суспензии. При этом процесс водного диспергирования глины ускоряют различными способами. Обычно это механические и электролитические (ввод растворов электролитов) способы воздействия на глины. Под механическим воздействием понимается интенсивное размешивание воды с глиной в различных устройствах. В работе Е.Г. Антошкина и В.А. Смолко исследовалась возможность улучшения текучести глин при ультразвуковом воздействии [13].

Добавление электролитов ускоряет процесс распускания глины, однако использование данного метода требует подбора одного или нескольких электролитов под конкретное производство с учетом минералогических, химических и дисперсных свойств используемых глин. Наиболее часто применяемыми электролитами являются: сода, углещелочной реагент (УЩР), жидкое стекло, триполифосфат натрия. Комбинирование двух или более электролитов обуславливается дороговизной использования наиболее эффективных электролитов. В работе Н.А. Кидалова, А.С. Князева исследовалось влияние УЩР на условную вязкость суспензий и на технологические и физико-механические свойства формовочных смесей, в составе которых присутствовали суспензии с добавлением УЩР. Важным фактором при выборе электролита является время его действия, а также пределы эффективных концентраций, определяемых по кривой текучести. Наличие в составе глин ионов магния, кальция или минералов гипса и монтмориллонита ухудшает реологические свойства массы. Наличие в массе угля положительно сказывается на текучести глин и их способности к образованию суспензий, однако приводит к образованию дефектов типа «выгорка», что является крайне нежелательным [14].

В настоящее время керамика получает все более широкое применение, а следовательно, растет роль исследования свойств сырья, используемого в производстве керамики. В связи с высоким темпом роста производства и повышением качества керамики, необходимостью использования российского сырья вместо импортного актуальность исследования и сравнения реологических свойств глин российских месторождений и влияния электролитов на их разжижаемость не вызывает сомнения.

Материалы и методы исследования

Компания UMG-group занимается разработкой глин на Андреевском и Новорайском месторождениях на территории Украины. Является одним из мировых лидеров по добыче высококачественного сырья для производства керамики различного назначения. В настоящее время во всем мире заметно возросли требования, предъявляемые потребителями к качеству продукции. Ужесточение требований сопровождается осознанной необходимостью постоянного повышения качества продукции, без которого невозможна эффективная экономическая деятельность. Обычно в структуру по контролю производства входят проборазделе-

лочная и химическая лаборатории, которые занимаются проведением испытаний и измерений показателей образцов продукции, определением химического, физико-механического состава сырья с целью установления соответствия их нормам и стандартам. Для подготовки товарного продукта, соответствующего требованиям потребителей, служит технологический комплекс, позволяющий шихтовать, измельчать, смешивать и усреднять глины по заказу потребителя.

На Новорайском месторождении добычу производит ОАО «Дружковское рудоуправление». Основной продукцией предприятия являются глины, которые добываются открытым способом и разрабатываются селективно роторными экскаваторами. В зависимости от химического состава (Al_2O_3 и Fe_2O_3) глины подразделяются на основные и полуокислые и обозначаются пятью марками: ДН-0, ДН-1, ДН-2, ДН-3 и ДНПК.

Андреевское месторождение располагает глинами марок «Приме-Веско», «Гранитик-Веско», «Керамик-Веско», преимущественно применяющимися для производства керамических изделий. Глины имеют достаточное и не всегда стабильное содержание водорастворимых солей, влияющих на степень разжижения.

Латненское месторождение глин расположено в 25 км к юго-западу от Воронежа в Центральном регионе России и занимает площадь 20 км². Разрабатывается предприятием ОАО «Воронежское рудоуправление» открытым способом, объем среднегодовой добычи составляет 0,4 млн т, общие запасы глин – 50,8 млн т, поставка по ТУ 1512-047-73399783-2008. Главный минерал – каолинит; второстепенные – гидрослюда и монтмориллонит; тонкодисперсные (0,001 мм 50–70 %), цвет светло- и темно-серый до черного (углистого). Огнеупорные глины представляют собой две крупные пластообразные залежи, мощность глин меняется от долей метра до 8,4 м на правобережной и до 16,3 м на левобережной залежах, составляя в среднем соответственно 2,8 и 2,7 м. Огнеупорные глины подразделяются на пластичные, малопластичные и углистые разновидности; преобладают пластичные глины. Предприятие осуществляет добычу огнеупорных глин следующих сортов: ЛТ-0, ЛТ-1, ЛТ-2, ЛТ-3, ЛТПК-1. Добываемые глины пригодны для изготовления шамотных изделий, керамики, санитарно-технических изделий, высококачественных диэлектриков.

Новоорское месторождение светложгущихся каолиновых глин находится в Новоорском районе Оренбургской области. С 2010 г. разработкой занимается ОАО «Новоорская керамика». Объем запасов Новоорского месторождения составляет 23,5 млн м³. Для выемки сырья применяется открытый круглогодичный способ добычи.

Талалаевское месторождение тугоплавких глин расположено в Стерлитамакском районе Республики Башкортостан, в 20 километрах севернее г. Стерлитамак. Геологоразведочные работы на Талалаевском месторождении выполнялись в 1946–1947 и 1957–1958 годах. В начале 70-х годов была выполнена эксплуатационная разведка и начата разработка карьера нефтедобывающим предприятием. С марта 2013 г. ООО «Белая глина» является держателем лицензии на добычу тугоплавких глин на восточном участке Талалаевского месторождения. В том же году с целью снабжения производителей керамических материалов качественным сырьем были проведены рекогносцировочные работы по оценке глин для керамического производства. В ходе данных работ было выявлено, что в строении залежи участвуют плотные, жирные на ощупь пестроцветные (ТЛ-1), серые (ТЛ-2) и светло-серые (ТЛ-3) глины. Прогнозируемые ре-

сурсы данных глин составляют более 2080 тыс. т с мощностью полезной толщи залежи глин от 5,0 до 32,5 м.

Кумакское месторождение расположено в Новоорском районе Оренбургской области, в 2 км к юго-западу от разъезда Куманский и в 2 км к югу от п. Кумак. Рудник связан железной и шоссейной дорогами с городами Орском и Новотроицком. Полезная толща представлена серыми, светло-серыми, белыми и пестро-окрашенными глинами мощностью 2,0–18,0 м. Тонкодисперсные пластичные глины темно-серой, серой и белой окраски содержат более 34,0 % Al_2O_3 , менее 2,5 % Fe_2O_3 ; относятся к основным глинам КУ-1 (отборные).

Месторождение «Большая Карповка» расположено в 4 км от районного центра п. Кшенский Курской области (железнодорожная станция Кшень Московской ж/д). Месторождение детально разведано в 1980–1982 гг. Юго-Западной ГРЭ. Обнаружены запасы глин для лицевого кирпича, облицовочной и фасадной керамических плиток, плиток для полов, кислотоупорных изделий. В 2001 г. земля и лицензия на недропользование были выкуплены ЗАО «Железногорский кирпичный завод» и образовано ООО «Пласт-Импульс». С 2002 г. начата разработка месторождения в интересах ЗАО «Железногорский кирпичный завод», с 2006 г. в круг потребителей вошло ООО «Тербунский гончар», ОАО «Сокол» и другие. Разработка месторождения приобрела промышленный характер. Появление новых потребителей потребовало кардинального изменения подхода к добыче и отгрузке сырья. В 2010–2011 гг. была начата селективная добыча глин по 11 сортам с последующим дроблением в глинорыхлителе и шихтовкой в составе, согласованные с потребителями.

В лаборатории для проведения исследований подготавливается суспензия. Для этого из средней пробы глинистого сырья методом квартования выделяется навеска массой около 500 г. Высушивается до постоянного веса в лабораторном сушильном шкафу при температуре 105–110 °С. Измельчается в фарфоровой ступке. Взвешивается навеска в количестве 250 г на электронных весах. В фарфоровый стакан $V=600$ мл наливается дистиллированная вода, затем в стакан опускается винт электрической мешалки с установленной скоростью вращения 800 об/мин. При непрерывном перемешивании в воду постепенно добавляют отмеренное глинистое сырье. Если в процессе добавления глинистого сырья мешалка замедляет обороты, в стакан дополнительно добавляют дистиллированную воду с шагом 5 мл. Готовая суспензия должна быть такой консистенции, чтобы она стекала со стеклянной палочки (не менее 3 капель).

Для измерения текучести используются специальные приборы различных конструкций – вискозиметры. Наиболее часто используемые из них – Форда, Брукфильда и Галленкампа (рис. 1).

Вискозиметр Галленкампа – торсионный, универсальный. Приводится в действие вручную, имеет систему поднимания чашки с образцом. Состоит из вертикальной торсионной нити, диска, установленного сверху от градуированной шкалы, и цилиндра, подвешенного под шкалой. Значение вязкости определяется измерением тормозящего воздействия измеряемой жидкости на внешнюю часть цилиндра, когда диск поворачивается на 360 градусов и отпускается.

Вискозиметр Брукфильда использует стандартный принцип ротационной вискозиметрии: измерение вязкости осуществляется посредством пересчета крутящего момента, необходимого для вращения шпинделя прибора с постоянной скоростью при погружении его в исследуемую пробу. После 5 оборотов шпинделя определяется значение вязкости. Значение высвечивается на дисплее прибора

в Р (Пузах). Вискозиметр Брукфильда – достаточно сложный и дорогостоящий прибор, позволяющий проводить точные измерения вязкости и отслеживать их изменения с течением времени.

Вискозиметр Форда представляет собой резервуар, имеющий форму воронки объемом 100 мл с тремя сменными соплами с внутренним диаметром выходного отверстия 2,4 и 6 мм. Принцип действия вискозиметра основан на определении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости через отверстие сопла. Время истечения жидкости из вискозиметра измеряется секундомером.

Текучесть вычисляется по формуле

$$\eta = \frac{t_1}{t}, ^\circ E,$$

где t_1 – время истечения суспензии, с;

t – время истечения воды, с.

Каждое предприятие разрабатывает методики для лабораторных измерений текучности на дистиллированной воде и с теми электролитами, которые используются в производстве. При нахождении необходимых концентраций электролита для доведения параметров вязкости до нормативных в нашей работе используется жидкое стекло, так как это один из наиболее распространенных и доступных электролитов. Текучесть измеряется на вискозиметре Форда объемом 100 см³ с отверстием диаметром 4 мм.

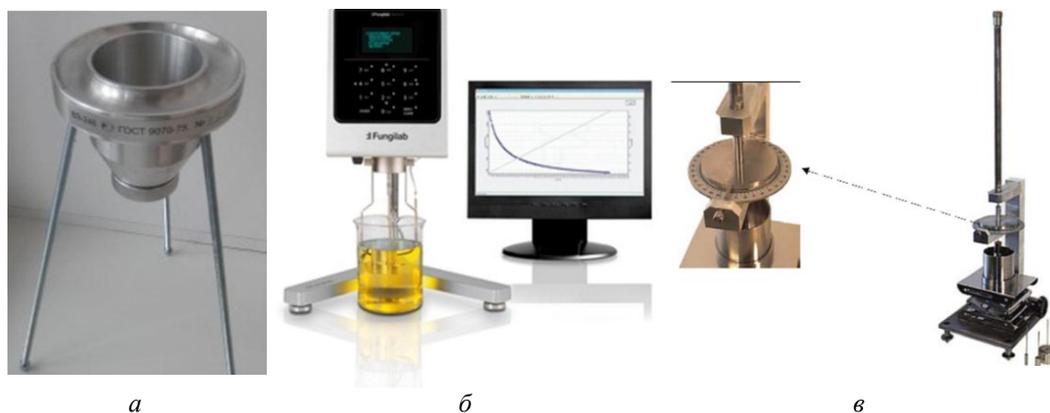


Рис. 1. Примеры вискозиметров: а – Форда; б – Брукфильда; в – Галленкампа

Области оптимальных концентраций химических добавок в шликер определяют экспериментально с помощью построения кривых разжижения. Кривые разжижения строят по значению вязкости или по значениям скорости истечения шликера (текучности). Рабочими концентрациями электролита называются концентрации, на которых действие электролита наиболее значительно, обычно на графике это отображается пологой частью кривой разжижения. Эффективным можно считать тот электролит, который позволяет значительно снизить вязкость суспензии при низких концентрациях и имеет наибольшую эффективную зону действия, вплоть до высоких концентраций. Это необходимо для избегания кри-

тических ошибок в производстве при отклонении от рецептуры массы, чтобы в случае превышения концентраций электролитов суспензия не коагулировала.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 приводятся кривые разжижаемости глин ЛТ-0 и ДН-0 при добавлении жидкого стекла и углещелочного реагента, полученные экспериментально. Как видно из графиков, глина ЛТ-0 хорошо разжижается даже при низких концентрациях электролитов, но при использовании углещелочного реагента вязкость незначительно растет до концентраций порядка 4 %. В тоже время при добавлении жидкого стекла вязкость начинает возрастать при достижении концентраций электролитов порядка 1,5 %. Из вышесказанного следует, что для глины ЛТ-0 использование УЩР может быть предпочтительнее, однако может привести к образованию дефекта «выгорка».

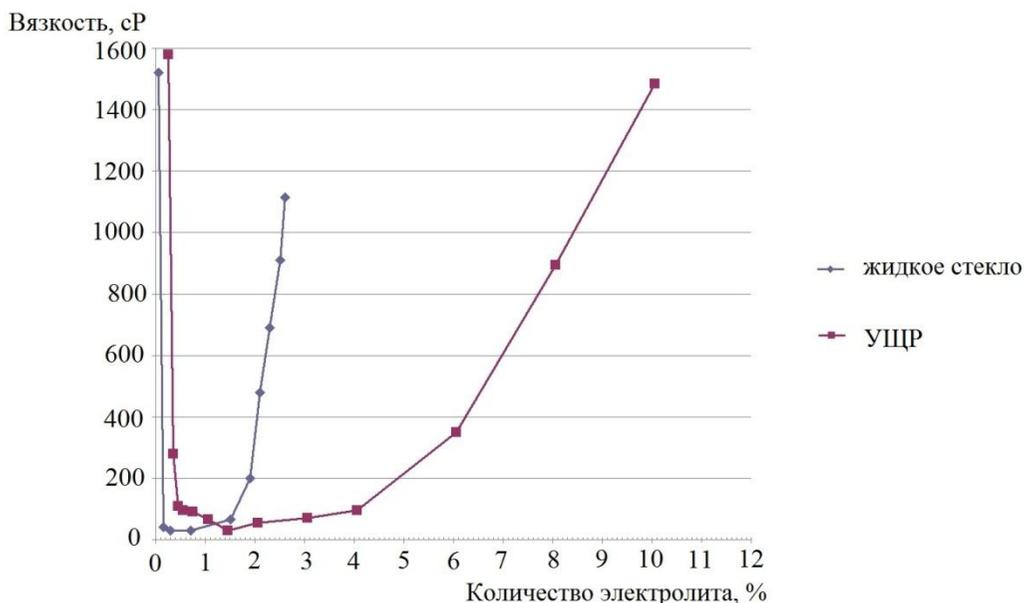


Рис. 2. Кривые разжижаемости глины ЛТ-0 при добавлении жидкого стекла и углещелочного реагента

При рассмотрении кривой разжижаемости глины ДН-0 видно, что вязкость глины начинает падать при добавлении большего количества электролитов, чем в случае глины ЛТ-0, причем максимум текучести достигается на гораздо больших количествах добавленных электролитов и рабочая зона электролита при минимальной текучести весьма незначительна. Из вышесказанного можно сделать вывод, что глина ЛТ-0 является предпочтительнее в производстве керамических изделий, так как требует добавления меньшего количества электролитов для получения нормативных значений вязкости, а также имеет более широкую площадку текучести при добавлении электролитов, что является немаловажным фактором в реальном производстве. При рассмотрении кривых разжижаемости Кировоградского каолина (рис. 4) под воздействием жидкого стекла, углещелочного реагента и соды можно отметить, что сода имеет наименьшие значения рабочих концентраций электролита.

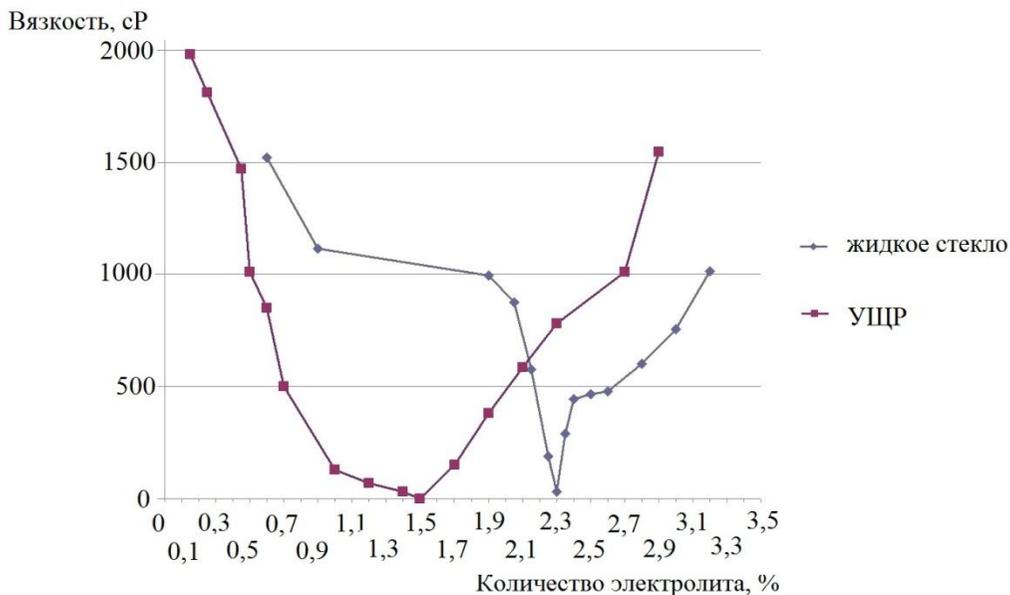


Рис. 3. Кривые разжижаемости глины ДН-0 при добавлении жидкого стекла и углекислого реагента

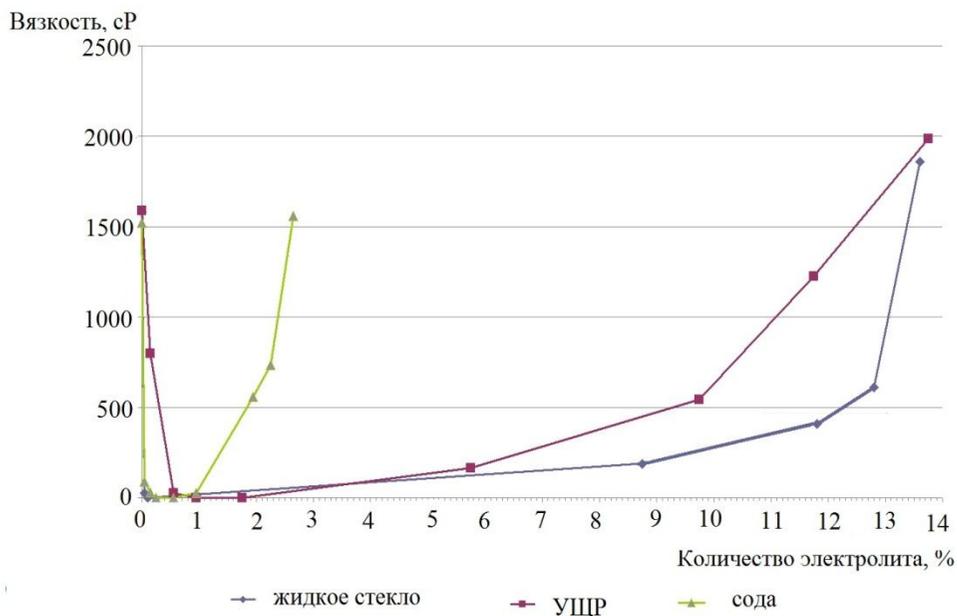


Рис. 4. Кривые разжижаемости кировоградского каолина при добавлении жидкого стекла, углекислого реагента и соды

В таблице приводятся экспериментально полученные значения количества электролитов, добавленных в суспензию, выраженные в процентах от массы глинистой суспензии, при которых распущенная глина имеет нормативные значения текучести (до 25 с).

Разжижаемость глин

Марка глины	Месторождение	Количество добавленного электролита (жидкое стекло), %
ЛТ-0	Латненское	0–0,28
ЛТ-1		0–0,28
ЛТ-2		0–0,30
Веско-Гранитик	Андреевское	0,31–0,46
ДН-0	Дружковское	0,28–0,64
ДН-2		0,28–0,64
ДН-3		0,26–0,64
НКО	Новоорское	0,10–0,18
НКУ1		0,12
НКУ2		0,06
НКО-1		0,12
ТЛ-2	Талалаевское	Не разжижается, коагулирует
ТЛ-3		
Кумакская	Кумакское	0,48–0,88
БКШП-4	Большая Карповка	0,16
БК-8		0,28

Глины Андреевского и Дружковского месторождений – основные импортируемые из Украины глины для производства керамического гранита, они начинают течь при добавлении порядка 0,25–0,3 % жидкого стекла.

Глины Талалаевского месторождения не разжижаются, при добавлении жидкого стекла активно коагулируют. Вероятно, необходимо менять электролит с жидкого стекла на триполифосфат натрия, а так как большинство предприятий по производству керамического гранита используют в качестве электролита жидкое стекло, возможность использования данной глины в качестве сырья ограничивается. Глина Кумакского месторождения разжижается при добавлении порядка 0,5 % электролита, что означает повышение затрат на разжижение глины и ставит под сомнение рентабельность ее использования. Глины месторождения Большая Карповка имеют хорошую разжижаемость и могут применяться в производстве глазурованного керамогранита.

Глины Новоорского и Латненского месторождений превосходят импортные по разжижаемости и достигают нормативной текучести 25 с при малых количествах добавленного жидкого стекла; рассматриваются как перспективные в производстве керамического гранита.

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы по глинам российских месторождений. Глины Талалаевского месторождения требуют более тщательного подбора электролитов, возможно использование комплекса из двух или более электролитов, что делает возможность их использования в качестве сырья для керамического гранита затруднительной. Причина коагуляции глинистой суспензии талалаевских глин, вероятно, заключается в том, что добываемые

глины различны по минералогическому составу и в процессе добычи перемешиваются. При отдельной добыче и вводе сортировки глин по минералогии возможно получение качественного сырья для производства строительной керамики различных направлений, в том числе керамического гранита. Следует отметить, что политика добывающих компаний направлена в сторону совершенствования способов добычи и получения качественной отдельной добычи глин по минеральному составу, а также повышения качества продукта. Глины Талалаевского месторождения, возможно, станут перспективным сырьем в ближайшее время.

Глины Кумакского, Новоорского, Латненского месторождений и месторождения Большая Карповка показали высокие реологические свойства даже при низких концентрациях электролитов и могут рассматриваться как перспективные альтернативные отечественные сырьевые базы в производстве керамического гранита.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Соколов В.Н.* Микромир глинистых пород // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 3. – С. 56–64.
2. *Крупин С.В., Трофимова Ф.А.* Коллоидно-химические основы создания глинистых суспензий для нефтепромыслового дела: Монография. – Казань: КГТУ, 2010.
3. Общедоступная универсальная интернет-энциклопедия Википедия [Электронный ресурс]. – URL://www.wikipedia.org
4. *Иванова А.В., Михайлова Н.А.* Технологические испытания глин: Учеб. пособие [Электронное издание] // Науч. ред. Л.В. Иванова. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005.
5. *Ходаков Г.С.* Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2003. – Т. XLVII. – № 2.
6. *Петров А.В.* Исследование вязкости суглинков при керамзитобразовании // Известия Томского политехнического института имени С.М. Кирова. – 1975. – Т. 197. – С. 115–119.
7. *Leroy A. Woodward.* Variations in viscosity of clay-water suspensions of Georgia kaolins. – Georgia Institute of Technolog. – 1989. – P. 246–259.
8. *Iannicelli J., Millman N.* Relation of viscosity of kaolin-water suspensions to montmorillonite content of certain Georgia clays. Fourteenth national conference on clay minerals, 1966. – P. 347–354.
9. *Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А.* Вязкость и структура дисперсных систем // Вестник Московского университета. Сер. 2 Химия. – 2011. – Т. 52. – № 4. – С. 243–276.
10. Грунтоведение / Под ред. Е.М. Сергеева. – М.: Изд-во МГУ, 1983. – 389 с.
11. *Королев В.А.* Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 79–85.
12. *Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А.* Микроструктура глинистых пород. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
13. *Антошкина Е.Г., Смолко В.А.* Влияние ультразвуковой обработки на вязкость водно-глинистых суспензий для песчано-глинистых смесей // Вестник ЮУрГУ. Сер. Metallurgy. – 2015. – Т. 15. – № 1. – С. 11–16.
14. *Кидалов Н.А., Князева А.С.* Исследование влияния понизителя вязкости – углещелочного реагента на бентонитовые водно-глинистые суспензии и свойства формовочных смесей на их основе // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. – 2014. – № 1(103). – С. 205–211.

Статья поступила в редакцию 2 октября 2016 г.

RHEOLOGY AND FLOW RESEARCH OF CLAYS OF RUSSIAN DEPOSITS FOR CERAMICS PRODUCTION

M.G. Moshnyakov, T.A. Orlova

¹Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russian Federation

²ООО «Samara Stroyfarfor»
Volga region, Stroykeramika village, Samara Region, 443528, Russian Federation

The paper provides the overview of domestic clays considered as raw materials for production of porcelain stoneware. Some features of dissolving clay and problems of clay dilution using common electrolytes are described. Examples of the most common viscometers with concise methods of measurement of fluidity (viscosity) are given. The experimental part provides graphs of dependence of clay dilution on concentrations of electrolytes for clays of Latnenskiy and Druzhkovskiy deposits. The conclusion of high rheological properties of clay of Latnenskiy field was made. The results of the experiment allowed to determine the amount of added electrolyte in the various clay to obtain the desired viscosity are described. The conclusions about the possibility of using domestic clays as raw material for the production of porcelain stoneware is done.

Keywords: *clay, porcelain, viscosity, flow, dilution, viscometer, electrolytes.*

УДК 620.1

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИН ВЫХОДА ИЗ СТРОЯ ЛЕГКОСПЛАВНОЙ БУРИЛЬНОЙ ТРУБЫ

А.А. Суслина, К.И. Кощев, Т.М. Пугачева

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

Приведены область применения, основные преимущества и недостатки легкосплавных бурильных труб, а также результаты металловедческого анализа фрагмента разрушенной трубы для выявления причин ее чрезвычайно низкой долговечности в процессе эксплуатации. В ходе экспертизы были определены химический состав металла, характеристики прочности и пластичности, твердость, а также был выполнен визуальный осмотр мест разрушения и анализ микроструктуры поврежденных областей металла бурильной трубы. По результатам экспертизы были сделаны соответствующие выводы о соответствии качества трубы требованиям нормативно-технической документации и приведены основные причины ускоренного износа данной трубы в процессе эксплуатации.

Ключевые слова: *легкосплавная бурильная труба, химический состав, механические свойства, микроструктура, металлургическое качество, причины износа.*

Легкосплавные бурильные трубы (ЛБТ) применяются для бурения сверхглубоких и наклонно направленных скважин, а также для подземного и капитального ремонта и геологоразведочного бурения. ЛБТ были созданы для сокращения продолжительности спускоподъемных операций, которая интенсивно возрастает с ростом глубины скважин, и предназначены для турбинного и роторного способов бурения.

Отечественной промышленностью ЛБТ изготавливаются из алюминиевых сплавов Д16 (наиболее распространенный), АК4-1Т1 (термостойкий) и 1953Т1 (высокопрочный коррозионно-стойкий) [1].

Главное преимущество их использования в том, что буровая колонна из ЛБТ более чем в 2,5 раза легче, чем колонна из стальных труб. Вместе с тем по износостойкости и прочности эти трубы не уступают стальным и имеют удовлетворительную коррозионную стойкость, в первую очередь трубы из сплава 1953Т1, используемые при бурении морских скважин и скважин с пластовыми флюидами, содержащими растворенные сероводород и диоксид углерода. Кроме того, ЛБТ имеют гладкую внутреннюю поверхность (снижается гидравлическое сопротивление примерно на 20 %), характеризуются диамагнитностью (что позволяет использовать для замеров инклинометры), обладают высокими виброгасящими свойствами (что позволяет избежать резонанса в системе «долото – буровая колонна») [2–5 и др.].

Анастасия Алексеевна Суслина, магистр.

Кирилл Игоревич Кощев, бакалавр.

Татьяна Михайловна Пугачева (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Однако ЛБТ имеют и ряд недостатков: во-первых, они существенно дороже стальных труб; во-вторых, их нельзя эксплуатировать при температурах выше 120–150 °С, так как их прочностные свойства начинают снижаться; и, наконец, они недолговечны в агрессивной кислотной или щелочной среде.

В настоящей работе изучали фрагмент разрушенной ЛБТ с целью выявления причин столь катастрофического ее разрушения.

Методика исследования

Химический состав стали определяли методом спектрального анализа на атомно-эмиссионных спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 и SA-2000.

Испытания на растяжение проводили на разрывной машине Р-10М-авто на 5 мм образцах с продольным расположением волокна в соответствии с ГОСТ 10006-80.

Замер твердости производили методом Виккерса на твердомере ПМТ-3 по шкале HV с последующим переводом в шкалу HB.

Анализ микроструктуры металла выполняли с использованием оптического микроскопа Leitz MM6 на микрошлифах с поперечным расположением волокна после травления 10%-м раствором едкого натра.

Фотосъемку микроструктуры выполняли на микрорентгеноспектральном анализаторе Jeol Superprobe 733 (Япония).

Результаты исследования

Результаты анализа химического состава металла трубы (табл. 1) показали, что сплав соответствует марке Д16 (1160) по ГОСТ 4784-97, в том числе по соотношению $Fe/Si > 1$.

Таблица 1

Химический состав объекта исследования

Объект	Содержание элементов, %				
	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
ЛБТ	4,82	1,62	0,68	0,40	0,27
ГОСТ 4784-97	3,8-4,9	1,2-1,8	0,3-0,9	≤0,50	≤0,50

Значения механических свойств (табл. 2) соответствуют закаленному и естественно состаренному состоянию сплава Д16 по ГОСТ 23786-79.

Разрушение исследуемых образцов после испытаний на одноосное растяжение произошло под углом 45–48° практически без образования шейки, что характерно для вязкого разрушения.

Анализ фрактограмм поверхности разрушения выявил следы интенсивного скольжения с образованием грубых полос деформации. Кроме того, были обнаружены небольшие неметаллические включения, предположительно на основе кремния, что, однако, не могло послужить причиной катастрофически быстрого разрушения трубы ввиду их небольшого количества и малого размера.

Микроструктура объекта исследования имеет характерную для сплава Д16 основную структурную составляющую – α -твердый раствор на основе алюминия. Неравновесные фазы $\theta(CuAl_2)$, $S(Al_2CuMg)$ эвтектического происхождения имеют расположение, характерное для вырожденной эвтектики, и располагаются по границам дендритных ячеек твердого раствора.

Механические характеристики объекта исследования

Объект	На одноосное растяжение				Твердость, НВ
	Временное сопротивление, $\sigma_{в}$, МПа	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение δ , %	Относительное сужение ψ , %	
ЛБТ	484	283	26	27,2	128
ГОСТ 23786-79	≥ 421	≥ 274	≥ 10	–	–

Примесь кремния и железа образуют с магнием соединения Mg_2Si (силицид магния) и фазы $(Mn, Fe) Al_6$, $(Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$ в виде иероглифов или частиц неправильной формы, которые выделяются также по границам дендритных ячеек и зерен твердого раствора на основе алюминия.

Визуальный осмотр мест повреждения показал, что кроме продольного разрушения имеют место и поперечные надрывы по концентрическим траекториям (рис. 1, *а*). Это свидетельствует о том, что уровень приложенных при эксплуатации нагрузок был существенно выше прочностных характеристик трубы. На наружной поверхности имеются следы существенного износа и интенсивной пластической деформации (см. рис. 1, *а*). Повреждения наружной поверхности связаны с геологическими особенностями разбуриваемой породы и способом бурения.

Внутренняя поверхность объекта исследования имеет масштабные повреждения в виде расслоений (рис. 1, *б*), образовавшихся под воздействием агрессивной среды.



Рис. 1. Области разрушения ЛБТ, $\times 0,3$:
а – наружная поверхность; *б* – внутренняя поверхность

Визуальным осмотром было также установлено, что наименьшая толщина стенки трубы в зоне разрушения составляет 1,5 мм. Однако в соответствии с ГОСТ 23786-79 первоначальная толщина стенки основного сечения должна составлять $13^{\pm 0,9}$ мм. С учетом степени износа и наработки трубы можно предположить, что по геометрическим параметрам она не соответствовала 3-му классу.

Микроструктурным анализом области разрушения установлено:
 – разрушение имеет вязкий характер;

- в зонах разрушения наблюдаются следы вырыва металла;
- разрушение происходило в наиболее поврежденных местах ЛБТ, с максимальной глубиной залегания повреждений;
- на внутренней поверхности ЛБТ наблюдаются множественные коррозионные расслоения (рис. 2);
- под расслоениями имеются микротрещины, распространяющиеся на достаточно большую глубину;
- в резьбовой части ЛБТ, под впадиной резьбы имеются многочисленные трещины коррозионно-усталостного характера (рис. 3).

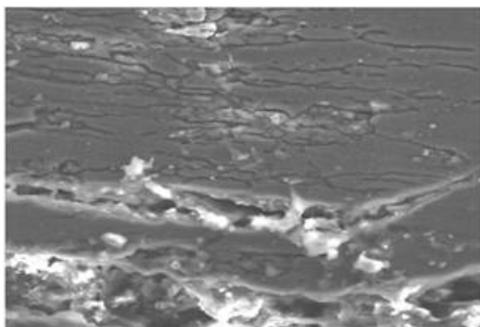


Рис. 2. Коррозионное растрескивание в области повреждения объекта исследования, х1000

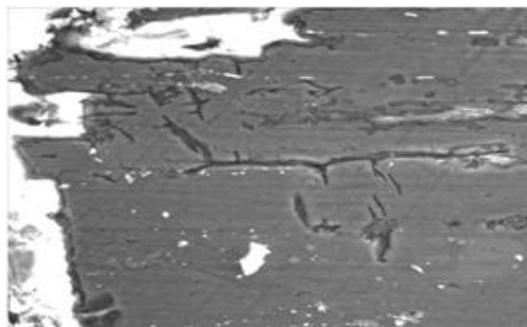


Рис. 3. Коррозионно-усталостное растрескивание резьбовой части ЛБТ, х1000

Выводы

1. Металл ЛБТ по химическому составу и механическим свойствам соответствует закаленному и естественно состаренному сплаву Д16, что отвечает требованиям НТД.
2. Металл объекта исследования характеризуется высоким металлургическим качеством и не содержит дефектов и аномалий, видимых при оценочном увеличении, которые могли бы привести к его ускоренному разрушению.
3. Основной причиной разрушения является образование коррозионно-усталостных трещин в резьбовой части ЛБТ вследствие длительного срока эксплуатации.
4. Коррозионные растрескивания и расслоения ускорили выход трубы из строя, чего можно было бы избежать, используя трубы с антикоррозионным покрытием.
5. Причиной предельного износа трубы вследствие воздействия разбуриваемой породы было также несоответствие выбранной толщины стенки требованиям ГОСТ 23786-79.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Абубакиров В.Ф.* Оборудование буровое, противовыбросовое и устьевое: В 2 т. Т. 2. – М.: ИРЦ, Газпром, 2007. – 650 с.
2. *Калинин А.Г., Григорян Н.А., Султанов Б.З.* Бурение наклонных скважин: справочник. – М.: Недра, 1990. – 348 с.
3. *Ежов И.В.* Бурение наклонных и горизонтальных скважин: Учеб. пособие. – М.: Феникс, 2016. – 288 с.
4. *Штамбург В.Ф., Фаин Г.М., Данелянц С.М., Шеина А.А.* Бурильные трубы из алюминиевых сплавов. – М.: Недра, 1980. – 240 с.

5. Коррозионно-усталостная прочность бурильных труб из алюминиевых сплавов / А.В. Карлашов, А.Н. Яров, К.М. Гильман и др. – М.: Недра, 1977. – 183 с.

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2016 г.

ANALYSIS OF THE POSSIBLE CAUSES OF FAILURE OF GOOD SMOOTH DRILL PIPE

A.A. Suslina, K.I. Koshcheev, T.M. Pugacheva

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

The analysis of reasons for emergency destruction of light alloy drill pipes is given. During the examination the studied macro - and microstructure of damaged structural areas of the metal drill pipe and the chemical composition of the metal, characteristics of strength, ductility and hardness are defined. The conclusions on drill pipe quality were made. The main reasons of quick drill pipe wear during operation were named.

Key words: *aluminum drilling pipe, chemical composition, mechanical properties, microstructure, metallurgical quality, causes of wear.*

Anastasiya A. Suslina, Graduate Student.

Kirill I. Koshcheev, Bachelor.

Tatiana M. Pugacheva, Ph.D. (Techn.), Associate Professor.

УДК 621.762.2+536.46+621.74

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА AL-ALN НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ МАРКИ СВС-АЗ

А.В. Шоломова, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.В. Болоцкая

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

Метод азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), использующий азид натрия в качестве азотирующего реагента, применен для получения нанопорошка нитрида алюминия из прекурсора – гексафторалюмината натрия. Продукт горения смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ после водной промывки состоял из микро- и наночастиц AlN (65 %), а также остатков соли Na_3AlF_6 (35 %). Из этого продукта СВС-Аз путем смешивания с порошком меди и прессования была приготовлена нанопорошковая псевдолигатура $\text{Cu-4\% (AlN + 35\% Na}_3\text{AlF}_6)$, которая была успешно введена в расплав алюминия при температуре 850 °С. При этом соль Na_3AlF_6 в продукте горения сыграла роль флюса при вводе в расплав алюминия и в конечный состав композиционного сплава не вошла. Микроструктура полученного литого композиционного алюминиевого сплава расчетного состава $\text{Al-1,2\%Cu-0,035\%AlN}$ показала, что армирующие частицы AlN разного размера, в том числе и наночастицы, распределены в основном по границам зерен алюминиевого сплава.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, нитрид алюминия, нанопорошок, псевдолигатура, композит.

В настоящее время большим спросом пользуется ультрадисперсный порошок нитрида алюминия, который нашел широкое применение в различных отраслях промышленности, включая изготовление подложек для микроэлектроники, теплопоглотителей в светодиодной технике и высокомошной электронике, а также в качестве армирующего материала в легких алюмоматричных композициях Al-AlN , обладающих повышенной жаропрочностью [1, 2]. AlN обладает исключительными механическими, термическими, химическими, оптическими и диэлектрическими свойствами, такими как высокая теплопроводность (319 В/м·К), высокое удельное электросопротивление ($>10^{13}$ Ом), низкий коэффициент теплового расширения ($4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), низкая диэлектрическая проницаемость, высокая прочность, ширина запрещенной зоны (6,2 эВ) [3–5].

Известные технологии получения нитрида алюминия (печной способ, плазмохимический синтез, электровзрыв алюминиевой проволоки, карботермический синтез и др.) характеризуются большим энергопотреблением, сложным оборудо-

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-08-00826.

Анна Владимировна Шоломова, аспирант.

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

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

Анастасия Вадимовна Болоцкая, студент.

ванием и не всегда обеспечивают наноразмерность порошка AlN [6–10]. Основные недостатки известных технологий могут быть устранены с использованием открытого в 1967 г. российскими учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро способа самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который протекает за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени [11].

С 1970 г. в СамГТУ разрабатывается азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), которая позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов, карбидов и композиций на их основе при использовании порошка азиды натрия в качестве азотирующего реагента и галоидных солей [12]. Если в процессах СВС использовать не газообразный азот, а твердый азотирующий реагент в виде конденсированного азотсодержащего соединения, то появляется возможность твердофазного смешивания горючего и окислителя (азота) до синтеза. В результате получается смесь исходных реагентов, при горении которой резко повышается концентрация реагирующих веществ в зоне синтеза и исчезают фильтрационные затруднения. Замена металлического алюминия на галоидную соль, содержащую в своем составе азотируемый элемент (Al), приводит к снижению температуры горения, создавая возможность получения наноразмерного продукта горения [13].

Целью данной работы является исследование возможности получения нанопорошка AlN по азидной технологии СВС из смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ для применения в различных отраслях промышленности, в том числе и в качестве армирующей фазы литого алюмоматричного нанокompозита Al–AlN.

В работе для получения нитрида алюминия изучалась реакция

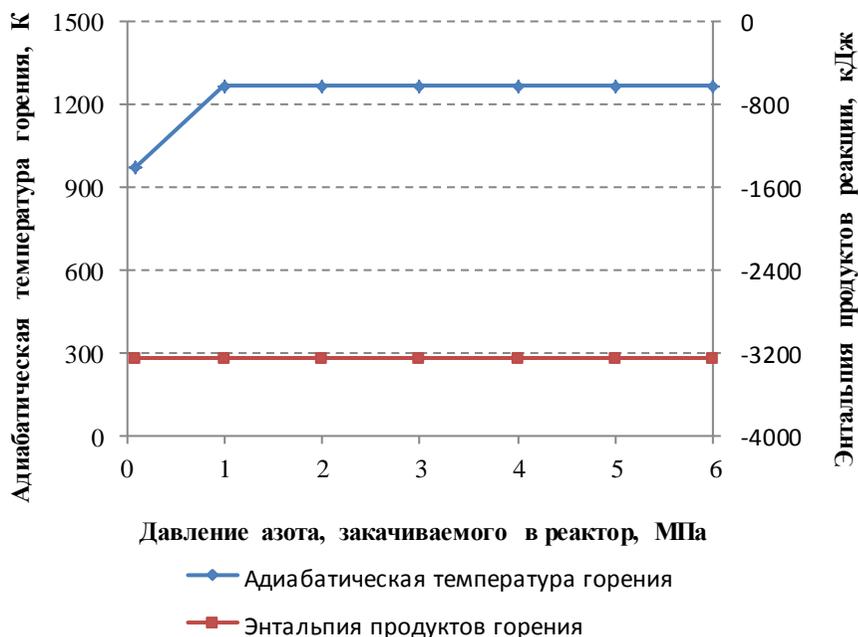
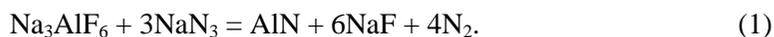


Рис. 1. Результаты термодинамических расчетов

Для оценки возможности образования нитрида алюминия при горении реакции (1) проводился термодинамический анализ с помощью компьютерной программы Thermo, разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН). Расчет адиабатической температуры реакции проводился в предположении отсутствия потерь тепла из зоны химической реакции и с учетом полного превращения реагентов в системах. Графическая зависимость адиабатической температуры горения и энтальпии продуктов реакции от давления азота, закачиваемого в реактор, представлена на рис. 1.

Увеличение адиабатической температуры горения при давлениях от 0 до 6 МПа составляет 269 К. Энтальпия реакции не зависит от давления азота, закачиваемого в реактор, ее значение составляет 3259 кДж в интервале давлений от 0 до 6 МПа.

Изучение процесса синтеза AlN по азидной технологии СВС, измерение линейных скоростей и температур горения проводились на лабораторной установке СВС-Аз, основным элементом которой являлся лабораторный реактор СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 л. Температура и скорость горения определялись термопарным методом с использованием вольфрам-рениевых термопар ВР 5/20. Регистрация температуры и скорости горения осуществлялась с помощью аналого-цифрового преобразователя, подсоединенного к компьютеру. Устройство реактора и методика работы на нем описаны в [12].

Зависимость температуры и скорости горения от давления азота, закачиваемого в реактор, исследовалась на образцах смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ диаметром 30 мм при насыпной плотности исходной смеси ($\delta = 0,34$) (рис. 2).

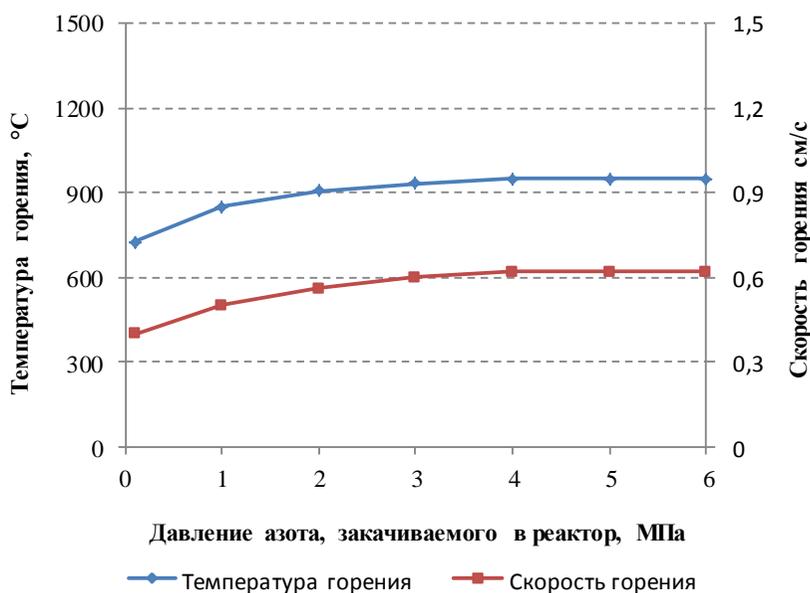


Рис. 2. Результаты экспериментального исследования параметров горения

Полученные экспериментальные зависимости температуры (T_r) и скорости горения (U_r) смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ от давления азота (P), закачиваемого в реактор, аппроксимируются функциями следующего вида:

$$T_{\Gamma}(P) = -11,611P^2 + 103,55P + 733,83 \quad \text{при } R^2 = 0,9603;$$

$$U_{\Gamma}(P) = -0,0105P^2 + 0,0983P + 0,4002 \quad \text{при } R^2 = 0,9892.$$

Установлено, что с повышением давления азота в реакторе увеличение температуры и скорости горения наблюдаются до 4 МПа. Максимальная температура горения составляет 950 °С, максимальная скорость горения – 0,62 см/с. Из представленных результатов можно сделать вывод о том, что исходя из температуры и скорости горения оптимальным давлением является значение 4 МПа.

Методы исследования продуктов синтеза включали рентгенофазовый (дифрактометр ARL X'trA-138, программы PDXL 1.8.1.0 с использованием открытой кристаллографической базы данных COD) и микроскопический (растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6390A с приставкой Jeol JED-2200) анализы.

На рис. 3 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ при давлении $P = 4$ МПа после операции промывки в дистиллированной воде.

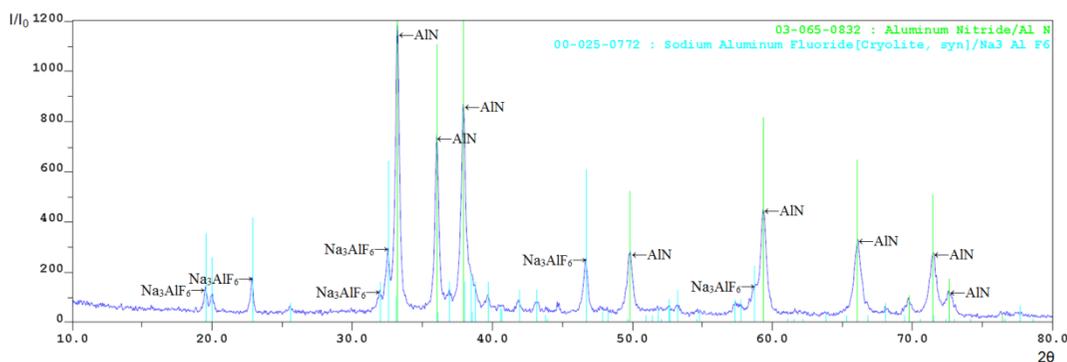


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов горения смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$

Видно, что наряду с целевым продуктом реакции – нитридом алюминия – в продуктах реакции присутствует побочный продукт – гексафторалюминат натрия. Na_3AlF_6 представляет собой типичный флюс для рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов и применяется для улучшения смачивания армирующих керамических частиц при жидкофазном изготовлении алюмоматричных композиционных материалов (АМКМ) [15]. Поэтому при использовании продукта СВС-Аз для жидкофазного армирования алюминиевых сплавов этот продукт не следует отмывать от побочных солей, что было показано на примере модифицирования алюминиевых сплавов с использованием нанопорошковой композиции $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ [15].

На рис. 4 представлены микрофотографии порошка, синтезированного из смеси « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ » при давлении азота, закачиваемого в реактор, 4 МПа.

Видно, что продукты горения смеси « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ » представляют собой равноосные частицы неправильной формы нитрида алюминия и гексафторалюмината натрия. AlN представлен смесью частиц микронного размера (до нескольких мкм) и большого числа наночастиц с размером от 50 до 100 нм.

Для определения перспективности применения синтезированного нанопорошка AlN для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов изготавливали нанопорошковую псевдолигатуру – механическую смесь нанопорошка AlN с пластичным порошком-носителем (Cu), которая подвергалась механоактивации и прессовалась в брикеты [14, 15]. Псевдолигатура состава $\text{Cu-4\%(AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6)$ в виде брикета цилиндрической формы массой 2,5 г, диа-

метром 18,1 мм и высотой 1,5 мм вводилась в расплав первичного алюминия технической чистоты А7 (99,70 %) при температуре 850 °С. Применение нанопорошковой псевдолигатуры позволило ввести армирующие частицы AlN в алюминиевый сплав, подтверждением чему может служить рентгенограмма образца после кристаллизации (рис. 5).

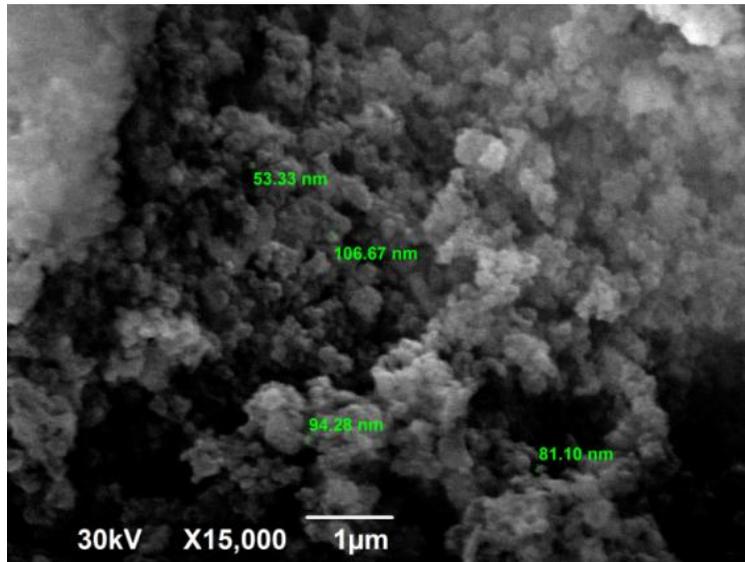


Рис. 4. Морфология частиц продуктов горения смеси « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ »

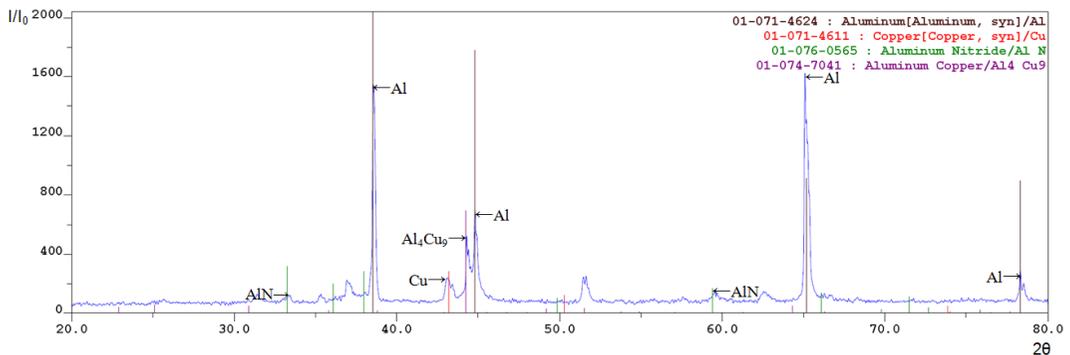


Рис. 5. Рентгенограмма литого композиционного алюминиевого сплава

Рентгенофазовый анализ литого образца показывает наличие алюминия (основа сплава), алюминида меди Al_4Cu_9 , меди и нитрида алюминия, что свидетельствует об усвоении расплавом алюминия порошка нитрида алюминия марки СВС-Аз в составе нанопорошковой псевдолигатуры $\text{Cu-4\%(AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6)$. Рис. 5 также показывает отсутствие линий галоидной соли Na_3AlF_6 , то есть эта соль сыграла роль флюса в расплаве алюминия, но в состав затвердевшего сплава не вошла. Полученный литой композиционный сплав имеет расчетный состав $\text{Al-1,2\%Cu-0,035\%AlN}$.

В заключении отметим, что использование системы « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ » в процессе СВС-Аз позволило получить смесь частиц микронного размера (до

нескольких мкм) и большого числа наночастиц с размером от 50 до 100 нм. Исследование зависимостей температуры и скорости горения от давления азота, закачиваемого в реактор, позволило установить оптимальное значение этого параметра – 4 МПа. Показано, что продукт горения в составе прессованной нанопорошковой псевдолигатуры Cu-4%(AlN+35%Na₃AlF₆) удалось ввести в расплав алюминия и получить литой композиционный алюминиевый сплав расчетного состава Al-1,2%Cu-0,035%AlN.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Непечатов Ю., Земницкая А., Муль П.* Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники // Современная электроника. – 2011. – № 9. – С. 14–16.
2. *Крушенко Г.Г.* Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов // Металлургия машиностроения. – 2011. – № 1. – С. 20–24.
3. *Иваненко Е.М.* Прогноз отраслевой структуры потребления российского рынка нанопорошков // Вестник КРАУНЦ. Сер. Физ.-мат. науки. – 2013. – № 1(6). – С. 67.
4. *Хабас Т.А.* Нанопорошки металлов в технологии керамики: учеб. пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 230 с.
5. *Jia L., Kondoh K., Imai H., Onishi M., Chen B., Li S.* Nano-scale AlN powders and AlN/Al composites by full and partial direct nitridation of aluminum in solid-state // J. Alloys Comp. – 2015. – Vol. 629. – P. 184–187.
6. *Kim K.* Plasma synthesis and characterization of nanocrystalline aluminum nitride particles by aluminum plasma jet discharge // J. Crystal Growth. – 2005. – Vol. 283. – P. 540–546.
7. *Shinji H., Tetsuya M., Tsutomu I.* The formation of AlN during carbothermic reduction of Al₂O₃ in a stream of nitrogen // J. Jap. Inst. Metals. – 1989. – Vol. 30. – No. 10. – P. 1035–1040.
8. *Wu N., Tsai M., Wang M., Liu H.* The morphology and formation mechanism of aluminum nitride nanocrystals synthesized by chemical vapor deposition // J. Crystal Growth. – 2000. – Vol. 208. – P. 189–196.
9. *Бекетов И.В., Котов Ю.А., Азаркевич Е.И.* Получение нанопорошка нитрида алюминия методом электрического взрыва проволоки // НАНО 2007: Вторая всероссийская конференция по наноматериалам, 13–16 марта 2007, Новосибирск. – С. 109.
10. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
11. *Закоржевский В.В., Боровинская И.П., Сачкова Н.В.* Синтез нитрида алюминия в режиме горения смеси Al+AlN // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 11. – С. 1340–1350.
12. *Амосов А.П., Бичуров Г.В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 526 с.
13. *Титова Ю.В., Шиганова Л.А., Майдан Д.А., Бичуров Г.В.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида алюминия с использованием фторида алюминия и азидна натрия // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. – 2012. – № 3. – С. 25–29.
14. *Напалков В.И., Махов С.В.* Легирование и модифицирование алюминия и магния. – М.: МИСИС, 2002. – 376 с.
15. *Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Ермошкин А.А., Тимошкин И.Ю.* О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. – 2015. – № 1. – С. 68–74.

Статья поступила в редакцию 20 августа 2016 г.

OBTAINING OF AL-ALN NANOCOMPOSITE BASED ON SHS-AZ ALUMINUM NITRIDE NANOPOWDER

A.V. Sholomova, Y.V. Titova, D.A. Maydan, A.V. Bolotskaya

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

Method of azide self-propagating high-temperature synthesis (SHS-Az), using sodium azide as a nitrating reagent, was used for obtaining the nanopowder of aluminum nitride from precursor – sodium hexafluoroaluminate. The product of burning the mixture of $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ after water rinsing consisted of micro - and nanoparticles of AlN (65%), as well as any salt Na_3AlF_6 (35%). This product of SHS-Az was mixed with copper powder and pressed into a briquette of nanopowder master alloy Cu-4%(AlN+35% Na_3AlF_6), which was successfully introduced into aluminium melt at a temperature 850°C. The salt Na_3AlF_6 in the product of combustion played a role of flux during introducing into the aluminum melt and was not included in the final composition of the composite alloy. The microstructure of the obtained cast composite aluminum alloy with the calculated composition of Al-1.2%Cu-0.035%AlN showed that the reinforcing particles of AlN of different sizes, including nanoparticles, are distributed mainly along the grain boundaries of the aluminum alloy.

Keywords: *self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, aluminum nitride, nanopowder, master alloy, composite.*

*Anna V. Sholomova, Postgraduate Student.
Yulia V. Titova (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.
Dmitry A. Maydan (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.
Anastasyia V. Bolotskaya, Student.*