

# Материаловедение

УДК 621.762

## СВС ПОРИСТОЙ МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ СИСТЕМЫ Тi-В-С С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ\*

*Д.И. Андриянов, А.Р. Самборук, В.С. Ищенко, Д.М. Давыдов*

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244  
E-mail: andriyanov14dim@yandex.ru

*Представлены результаты исследований пористой металлокерамики системы Ti-B-C, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием химической печи. Исследовано влияние количества титана в шихте, плотности заготовки на структурообразование, химический состав, пористость и предел прочности полученных образцов. Приведены результаты исследований на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A, дифрактометре ARL X'TRA и универсальной испытательной машине INSTRON 5988.*

**Ключевые слова:** химическая печь, титан, предел прочности, пористость, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

### Введение

Развитие научно-технического прогресса требует создания и применения новых керамических и композиционных материалов, обладающих заданными физико-механическими свойствами и обеспечивающих стойкость различных конструкций, оборудования и узлов к постоянно возрастающим нагрузкам и агрессивным воздействиям рабочих и окружающих сред. Пористые материалы на основе титана благодаря своим высоким физико-механическим и биологическим свойствам имеют широкое применение в машиностроении, авиационной, химической, пищевой, нефтяной, металлургической отраслях (фильтры, носители катализаторов), а также в медицине, используемые как для замещения утраченной костной ткани (имплантат), так и в качестве носителей клеточного материала [1-5]. Поровое пространство имеет сложное строение, и его свойства определяются совокупностью таких характеристик, как пористость, форма и размер пор, также большое значение имеют прочностные, физические, химические и эксплуатационные характеристики пористых изделий.

---

\* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, контракт 14.В37.21.0304.

*Дмитрий Игоревич Андриянов, аспирант.*  
*Анатолий Романович Самборук (д.т.н.), профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».*  
*Владимир Сергеевич Ищенко, аспирант.*  
*Денис Михайлович Давыдов, аспирант.*

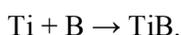
В работе авторов [6] исследовалось применение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения пористой композиционной керамики из тройной Ti-B-C. В результате исследований была получена керамика с пористостью более 50 % и прочностью на сжатие  $\sigma_{сж} = 69$  МПа.

Настоящая работа является продолжением работы [6], в ней для расширения пределов горения исходной системы Ti-B-C и повышения характеристик синтезируемой керамики используется нагрев исходной смеси порошков химической пещью [3].

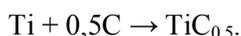
### Методика эксперимента

При проведении эксперимента использовались порошки следующих марок: титан ПТМ-2; бор аморфный коричневый; углерод технический (сажа) П804Т. Исследованию подвергалась тройная система Ti-B-C. Рецептúra шихты состояла из следующих частей.

Часть № 1: стехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ-2 и коричневого бора состава (Ti + B) в расчете на образование моноборида титана:



Часть № 2: нестехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ-2 и технического углерода П804Т в расчете на образование  $\text{TiC}_{0,5}$ , представляющего собой нижнюю границу области гомогенности системы Ti-C [7]:



Часть № 3: избыток порошка титана марки ПТМ.

Таким образом, рецептúra шихты состояла из стехиометрической смеси состава (Ti + B) и нестехиометрической смеси состава (Ti + 0,5C), взятых в соотношении 50 : 50, и добавки варьируемого избытка титана в количестве 30, 35, 40, 45, 50, 55 % от общей массы шихты.

Экспериментальные составы шихт для сжигания имели следующий вид:



где  $x$  – избыток титана.

Исходные компоненты подвергали предварительной сушке в вакуум-сушильных шкафах. Порошковые смеси шихт Ti + B и Ti + 0,5C готовились отдельно в шаровых мельницах объемом 1 л при соотношении масс шаров и шихты 3 : 1. Время смешивания – 4 часа. Экспериментальные составы экзотермических шихт (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi с заданным расчетным содержанием смесей № 1, № 2 и № 3 приготавливали вручную в фарфоровой ступке. Сжиганию подвергали отпрессованные заготовки. Формование заготовок осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице при давлении прессования  $P = 55, 110, 120, 130, 150, 215, 325$  МПа. Заготовка представляла собой цилиндр диаметром 23 мм и высотой 10-15 мм. Синтез проводился в оболочке из песка на воздухе. Инициирование реакции горения осуществлялось электрической спиралью.

Микроструктура синтезируемых пористых образцов изучалась на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A, а для проведения элементного анализа использовалась приставка энергодисперсионного анализа EDS.

В качестве основного параметра, характеризующего прочность синтезируемого материала, был выбран предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$ , исследования проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 5988.

Пористость синтезированного материала определялась методом гидростатического взвешивания.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов производился с помощью дифрактометра ARL X'trA-138 фирмы Termo Scientific.

### Результаты эксперимента и обсуждение

Ранее в работе [6] авторами было исследовано влияние избытка титана в шихте  $(Ti+B)+(Ti+0,5C)+x\%Ti$  (при  $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35\%$ ) на предел прочности при сжатии. Было установлено, что с увеличением избытка титана в шихте предел прочности при сжатии синтезированных пористых материалов растет. Материал из экзотермической шихты  $(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30\%Ti$  обладает наибольшим пределом прочности при сжатии и составляет 43 и 69 МПа при давлении прессования исходных образцов 55 и 130 МПа соответственно. Экспериментальные составы с более высоким содержанием титана (при  $x > 30$ ) в обычном режиме либо не инициировались, либо наблюдалось сильное недогорание полученных образцов.

Для повышения реакционной способности шихты  $(Ti+B)+(Ti+0,5C)+x\%Ti$  с более высоким содержанием титана (при  $x > 30$ ) с целью повышения эксплуатационных характеристик получаемого при синтезе материала была использована химическая печь. В качестве химической печи использовалась шихта стехиометрического состава  $Ti+C$ . Соотношение шихта : химическая печь = 1 : 0,5.

Результаты испытаний влияния количества титана в шихте на предел прочности при сжатии с использованием химической печи представлены в табл. 1 для образцов, отпрессованных при давлении  $P = 55$  МПа.

Таблица 1

**Предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из шихты состава  $(Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi$  с использованием химической печи**

Состав шихты	Предел прочности синтезированного материала $\sigma_{сж}$ , МПа
$(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 35\%Ti$	50
$(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 40\%Ti$	54
$(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45\%Ti$	57
$(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 50\%Ti$	61
$(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 55\%Ti$	Не инициируется

Из табл. 1 видно, что использование химической печи позволило увеличить избыток титана в шихте на 20 % и предел прочности на сжатие на 42 %. Материал из шихты  $(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 50\%Ti$  обладает наибольшим пределом прочности при сжатии и составляет  $\sigma_{сж} = 61$  МПа. Экспериментальные составы с более высоким содержанием титана (при  $x > 50$ ) не инициировались.

Также было исследовано влияние давления прессования порошковых заготовок на предел прочности синтезированных образцов, полученных с использованием химической печи. Для испытаний был выбран состав шихты  $(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45\%Ti$ , т. к. образцы из шихты с избытком титана 50 % при давлении выше  $P = 55$  МПа не инициировались. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что с увеличением давления прессования исходных заготовок предел прочности синтезированных образцов повышается. Использование химической печи позволило проводить синтез образцов, отпрессованных при более высоких давлениях, что значительно увеличило прочностные характеристики получаемого

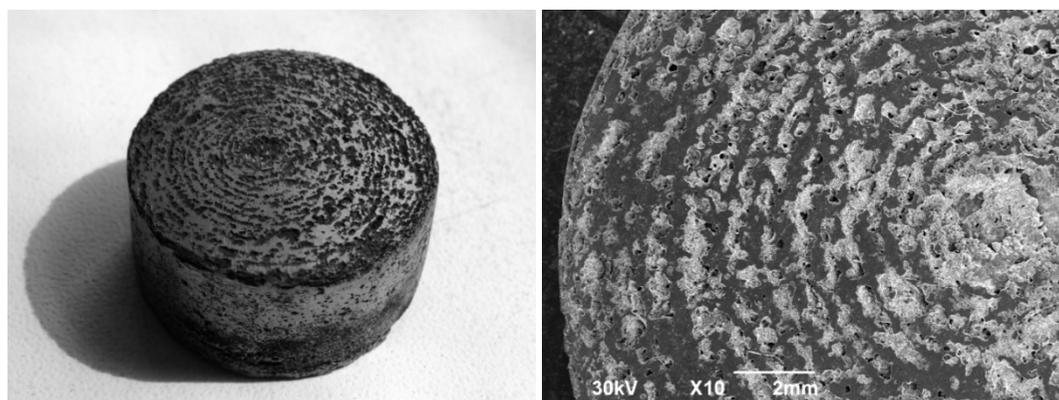
материала. Предел прочности при сжатии образца, синтезированного с использованием химической печи, составил  $\sigma_{сж} = 121$  МПа при давлении прессования  $P = 325$  МПа соответственно.

Таблица 2

**Влияние давления прессования заготовок на предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из шихты состава (Ti+V) + (Ti+0,5C) + 45%Ti с использованием химической печи Ti+C**

Давление прессования P, МПа	Предел прочности $\sigma_{сж}$ , МПа
55	57
110	75
120	78
130	82
150	87
215	105
325	121

На рис. 1 представлены фотографии образца, синтезированного с использованием химической печи.



*a*

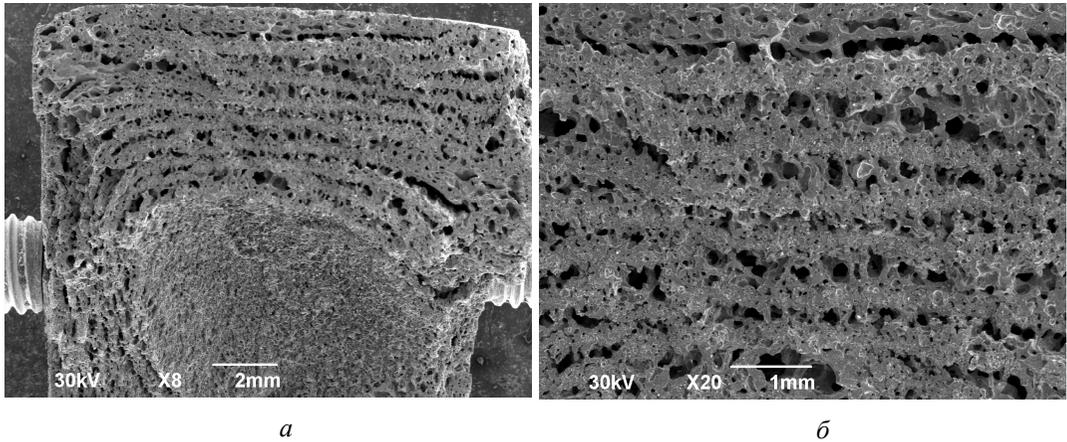
*б*

Р и с. 1. Фотографии образцов, синтезированных из шихты состава (Ti+V) + (Ti+0,5C) + 45%Ti с использованием химической печи

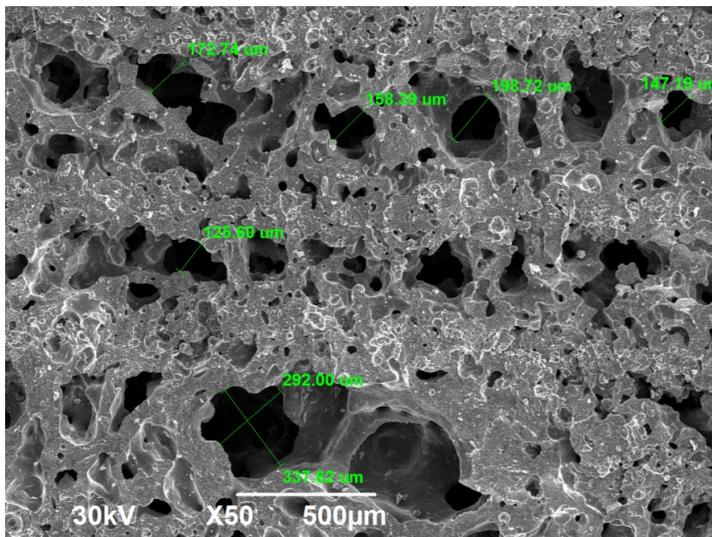
На рис. 2 представлены фотографии микроструктуры скола (поверхностей разрушения) пористых образцов, полученных при давлении прессования  $P = 215$  МПа при разном увеличении.

На рис. 3 представлена фотография порового пространства.

Как видно из рис. 1-3, образцы, синтезированные из шихты состава (Ti+V) + (Ti+0,5C) + 45%Ti с использованием химической печи, обладают анизотропией и имеют пористую слоистую структуру. Синтезированные образцы характеризуются периодической структурой в виде чередующихся слоев, имеющих различную пористость. Наблюдается изменение поровой структуры в направлении от периферии к центру. Размер пор составляет 100-300 мкм. Общая пористость синтезированного материала составляет 15-25 %.



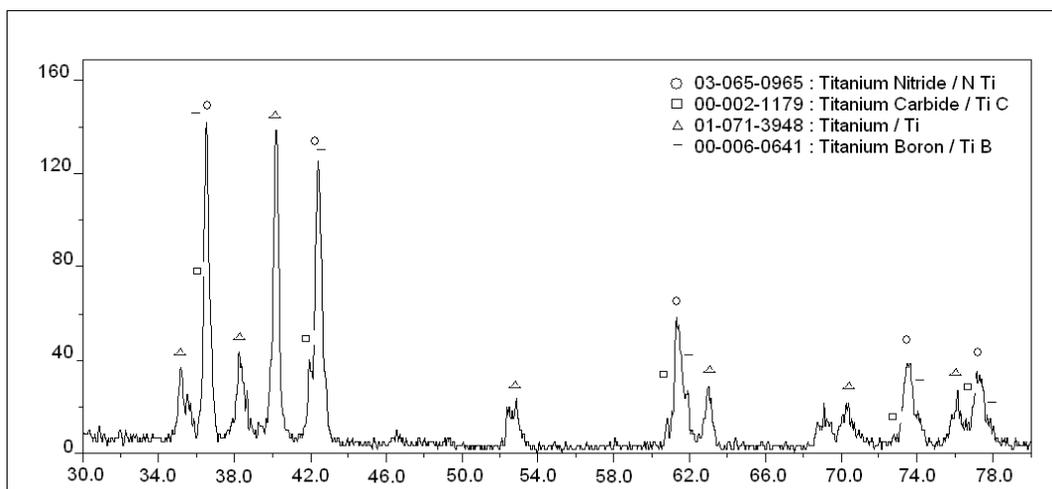
Р и с. 2. Фотографии скола образца, синтезированного из шихты состава  $(\text{Ti}+\text{B}) + (\text{Ti}+0,5\text{C}) + 45\%\text{Ti}$  с использованием химической печи при увеличении: *a* –  $\times 8$ ; *б* –  $\times 20$



Р и с. 3. Фотография порового пространства образца, синтезированного из шихты состава  $(\text{Ti}+\text{B}) + (\text{Ti}+0,5\text{C}) + 45\%\text{Ti}$  с использованием химической печи

На рис. 4 представлена рентгенограмма фазового состава образца, синтезированного из шихты состава  $(\text{Ti}+\text{B}) + (\text{Ti}+0,5\text{C}) + 45\%\text{Ti}$ .

Результаты рентгенофазового анализа показали, что продукты синтеза в основном состоят из четырех фаз: нитрида титана  $\text{TiN}$ , бориды титана  $\text{TiB}$ , карбиды титана  $\text{TiC}$  и титана  $\text{Ti}$ . Кроме этого, как показал элементный анализ, имеются примеси оксида титана, что объясняется условиями проведения синтеза. Пики оксидов титана на рентгенограмме не были выявлены из-за их малого содержания в продуктах реакции.



Р и с. 4. Типичная рентгенограмма фазового состава продукта синтеза, полученного из шихты состава (Ti+V) + (Ti+0,5C) + 45%Ti

### Заключение

В результате проведенных исследований методом СВС с использованием химической печи получена пористая металлокерамика системы Ti-B-C. Использование химической печи позволило увеличить избыток титана в шихте и предел прочности на сжатие, а также проводить синтез образцов, отпрессованных при более высоких давлениях, что значительно увеличило прочностные характеристики получаемого материала. Предел прочности при сжатии для образца, синтезированного из шихты (Ti+V) + (Ti+0,5C) + 45%Ti, составил  $\sigma_{сж} = 121$  МПа при давлении прессования  $P = 325$  МПа соответственно.

Синтезированные с использованием химической печи образцы обладают анизотропией и имеют пористую слоистую структуру. Образцы характеризуются периодической структурой в виде чередующихся слоев, имеющих различную пористость. Наблюдается изменение поровой структуры в направлении от периферии к центру. Размер пор составляет 100-300 мкм. Общая пористость синтезированного материала составляет 15-25 %.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белов С.Б. Пористые металлы в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1976. – 183 с.
2. Бабич Б.Н., Вершина Е.В., Глебов В.А. и др. Металлические порошки и порошковые материалы: Справочник / Под ред. Ю.В. Левинского. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 520 с.
3. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие / Под науч. ред. В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение – 1, 2007. – 567 с.
4. Пористые порошковые материалы с анизотропной структурой: методы получения / Под. ред. П.А. Витязя, Л.П. Пилиневич, В.В. Мазюк, А.Л. Рак и др. – Минск: Тонлик, 2005. – 236 с.
5. Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
6. Разработка пористой композиционной СВС-керамики системы Ti-B-C / Д.И. Андриянов, А.П. Амосов, А.Р. Самборук, Д.М. Давыдов, В.С. Ищенко // Известия вузов. – 2013. – № 2. – С. 44-47.
7. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений / А.И. Гусев. – М.: Наука, 1991. – 286 с.

Статья поступила в редакцию 18 июля 2013 г.

## SHS POROUS METAL – CERAMIC SYSTEMS Ti-B-C USING CHEMICAL FURNACE

***D.I. Andriyanov, A.R. Samboruk, V.S. Ischenko, D.I. Davidov***

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

*The results of investigation of porous metal-ceramic systems Ti-B-C, obtained by self-propagating high-temperature synthesis using chemical furnace. The effect of titanium amount in the mix material, the density of the workpiece on structure, chemical composition, porosity, and tensile strength of the samples have been investigated. The results of investigations with the Jeol JSM-6390A scanning electron microscope, ARL X'TRA diffractometer and of INSTRON 5988 multiple-purpose testing machine are given.*

***Keywords:*** chemical oven, titanium, tensile strength, porosity, self-propagating high-temperature synthesis.

---

*Dmitry I. Andriyanov, Postgraduate Student.  
Anatoly R. Samboruk (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.  
Denis M. Davidov, Postgraduate Student.  
Vladimir S. Ischenko, Postgraduate Student.*

## О МЕХАНИЗМЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ И В ЛАБОРАТОРИИ

*Е.А. Борисенкова<sup>1</sup>, Е.Н. Сачкова<sup>2</sup>, А.В. Иоффе<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

<sup>2</sup> ООО «Самарский ИТЦ»  
443001, г. Самара, ул. Ярмарочная, 49

E-mail: Borisenkova@eor.ru

E-mail: Sachkovaen@eor.samara.ru

E-mail: Ioffe@eor.samara.ru

*Выявлена причинно-следственная связь между наличием на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования одновременно представителей нескольких родов бактерий (коррозионно-опасный микробиоценоз адгезированных форм) и коррозией данного оборудования. Обнаружен типичный состав нефтяного микробиоценоза, вызывающий коррозию нефтепромыслового оборудования.*

**Ключевые слова:** *микробиологическая коррозия, язвенная коррозия, продукты коррозии, нефтяной микробиоценоз, питательная среда, сульфатвосстанавливающие бактерии, тионовые бактерии, железooksисляющие бактерии, углеродоокисляющие бактерии, катодная поляризация, дегидрогеназа.*

### **Введение**

Многие нефтяные компании не придают особого значения микробиологической коррозии, однако многочисленные исследования [1, 2] вышедшего из строя нефтяного оборудования показывают, что большинство аварий (до 80 %) происходит именно по причине деятельности бактерий.

Изучая данную проблему, большинство исследователей делают акцент на преобладающее участие сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) в процессе коррозионного разрушения [1]. Однако существует также мнение, что микробная коррозия не может быть процессом, вызываемым одним видом бактерий, а является скорее механизмом, в котором причинными агентами могут быть несколько видов, увеличивающих свой рост и активность в зависимости от окружающих условий (т. е. симбиоз бактерий, входящих в состав нефтяного биоценоза) [3, 4].

### **Объекты и методы исследования**

Лаборатория микробиологии ООО «Самарский ИТЦ» изучает бактерии нефтяного микробиоценоза с 2007 года, объектами изучения являются планктонные формы, находящиеся в пластовой воде, нагнетаемой в скважины для поддержания пластового давления, и адгезированные формы, прикрепленные к внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования, а также биохимическая активность бактерий, выделенных из пластовой воды и с поверхности нефтепромыслового оборудования. В состав изучаемого нефтяного микробиоценоза входят следующие роды коррозионно-опасных бактерий: анаэробные (СВБ) и три аэробных рода – сероокисляющие

---

*Екатерина Александровна Борисенкова, инженер.*

*Елена Николаевна Сачкова, инженер-микробиолог.*

*Андрей Владиславович Иоффе (к.т.н.), зам. директора.*

бактерии: тионовые (ТБ), железоокисляющие (ЖБ) и углеводородокисляющие (УОБ).

В ООО «Самарский ИТЦ» разработан и запатентован [5] способ испытания сталей на стойкость к микробиологической коррозии, в котором описан метод проведения эксперимента по воссозданию нефтяного биоценоза в лабораторных условиях. Данный метод позволяет изучать процесс микробиологической коррозии на поверхности различных марок стали, вызываемой нефтяными биоценозами реальных месторождений.

Эксперимент включает в себя следующие этапы. Во флакон с питательной средой (15 мл) вносятся 4 вида термофильных бактерий коррозионно-опасного биоценоза (СВБ, ТБ, ЖБ, УОБ по 0,3 мл), затем в среду помещаются испытуемые образцы стали (на дно флакона), также вносится 0,1-0,2 мл чистой нефти.

Бескислородных условий не создается (флакон негерметичен). Инкубация проходит в термостате при 55 °С от 15 до 150 дней (в зависимости от поставленной цели).

Одновременно ставится контроль жизнеспособности используемых видов бактерий (каждый инкубируется в своей питательной среде, предназначенной для их выделения).

После инкубирования образцы извлекаются из питательной среды, фиксируются (не обезвоживаются) и передаются для дальнейших исследований, которые включают в себя исследование состава продуктов коррозии с поверхности образца методом локального энергодисперсионного химического анализа (энерго-дисперсионная приставка EDAX на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Inspect фирмы Fei), а также изучение структуры в сечении продуктов коррозии и особенности их морфологии в зависимости от химического состава (также при помощи РЭМ).

Затем данные лабораторных экспериментов сравниваются с данными, полученными при исследовании образцов стальных труб, которые эксплуатировались на нефтяных месторождениях, имеющих высокий уровень зараженности бактериями нефтяного биоценоза.

### **Результаты и их обсуждение**

На основании сравнительного анализа результатов лабораторных и полевых (в реальных условиях) экспериментов были выявлены следующие особенности протекания микробиологической коррозии.

Коррозионно-опасные микробиоценозы, связанные со случаями преждевременного выхода из строя нефтепромыслового оборудования, состоят из СВБ, ТБ, ЖБ и УОБ. Биоценозы, состоящие только из СВБ и ТБ или только из СВБ и УОБ, встречаются в изученных условиях нередко. Преимущественно это случаи натуральных промысловых испытаний (различных марок стали на конкретных нефтегазовых месторождениях), не связанных с преждевременным выходом из строя нефтепромыслового оборудования и к насосно-компрессорным трубам (НКТ), расположенных в верхних частях скважины.

Биоценоз коррозионно-опасных микроорганизмов, включающих кроме анаэробных СВБ представителей аэробных групп бактерий (ТБ, ЖБ, УОБ), может иметь, по мнению ряда авторов [2, 6], нижеприведенную схему взаимодействия, которую мы дополнили в соответствии со своими наблюдениями за процессами бактериальной коррозии в лабораторных и полевых условиях.

Первыми на внутренней поверхности, контактирующей с транспортируемой средой, содержащей кислород, начинают активно размножаться ЖБ, окисляя  $Fe^{2+}$  в

$\text{Fe}^{3+}$ , при этом образуются нерастворимые осадки соединений  $\text{Fe}^{3+}$ :  $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ . Механизм действия ЖБ связан с использованием ими энергии, высвобождаемой при окислении  $\text{Fe}^{2+}$ , для построения собственных белков при восстановлении  $\text{CO}_2$ . В целом для восстановления одной молекулы  $\text{CO}_2$  необходимо окислить больше 22 молекул  $\text{Fe}^{2+}$ .

Локальное осаждение объемных продуктов жизнедеятельности ЖБ в виде ржавчины  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  приводит к образованию нароста. Благодаря волокнистой структуре оболочек ЖБ эти наросты обладают высокой механической прочностью, что объясняет их устойчивость к току транспортируемой среды в трубе [4]. Поверхность трубы, находящаяся под наростом, не омывается транспортируемой по трубам средой, и поэтому аэрируется слабее, чем зона трубы, свободная от нароста. Таким образом, благодаря росту железобактерий на поверхности внутренней стенки трубы создаются дифференцированно аэрированные ячейки, в которых вентилируемые участки имеют более высокий потенциал и функционируют как катод; менее аэрируемые участки под наростом действуют как анод. В анодной зоне идет процесс растворения железа из металла [7]. Таким образом, возможны следующие пути участия ЖБ в коррозионном процессе [7]:

- первичное образование дифференцированно аэрированных ячеек, далее такие ячейки могут развиваться при участии бактерий или без них;

- механическое укрепление нароста благодаря волокнистой структуре оболочек бактерий;

- каталитическое окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и, следовательно, быстрое осаждение гидроокиси железа, которая усиливает анаэробные условия на анодном участке и, таким образом, и разность потенциалов между поверхностью железа под наростом и вне его, при этом скорость коррозии значительно повышается.

Постепенно все большая поверхность металла покрывается осадком ржавчины. Расход кислорода при жизнедеятельности бактерий высок, и внутри нароста создаются бескислородные условия. Создание анаэробных условий во внутренних, прилегающих к поверхности металла слоях нароста является предпосылкой для развития анаэробных СВБ, уже прикрепившихся к поверхности трубы под наростом на местах шероховатости или каких-либо дефектов металла. Таким образом, начавшаяся аэробная коррозия внутри нароста изменяет постепенно свой характер, превращаясь в анаэробную коррозию СВБ, которая представляет собой не что иное, как катодную деполяризацию сульфидом железа, и при которой железо подвергается коррозионному разрушению. Суммарная реакция катодной деполяризации СВБ предложена Kuhl и Van der Vlugt [цит. по 4]:



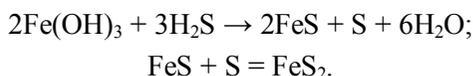
Со временем  $\text{FeS}$  взаимодействует с водородом и теряет активность. Скорость катодной деполяризации СВБ зависит от активности фермента этих бактерий – дегидрогеназы, «отрезающей» водород с поверхности деполяризованного  $\text{FeS}$ , восстанавливая его активность. Однако СВБ гораздо легче собирать водород от питательных органических веществ, и поэтому при высоких концентрациях органических веществ катодная деполяризация замедляется. В аэробной зоне ТБ и УОБ, поглощая кислород, создают также анаэробные условия для СВБ. Кроме того, ТБ, окисляя серосодержащие соединения, поставляют питательные вещества для СВБ (в виде сульфатов), а УОБ, окисляя углеводороды нефти, также поставляют питательные вещества для СВБ (в виде спиртов и органических кислот, которые могут тормозить катодную деполяризацию), выделяют большое количество углекислого газа, необхо-

димого для роста ЖБ. Питательными веществами для СББ могут служить не только продукты жизнедеятельности УОБ, но также белки и сахара.

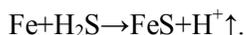
СББ, в свою очередь, функционируя в анаэробной, восстановительной зоне, поставляют ТБ восстановленные соединения серы в виде сульфидов, а также многие виды СББ при окислении органических кислот выделяют большое количество углекислого газа для ЖБ. Также углекислый газ, контактируя с поверхностью металла, образует нерастворимые осадки карбоната железа – стабильная форма  $Fe^{2+}$ , необходимая для жизнедеятельности ЖБ. Сероводород, выделяемый СББ, не угнетает ЖБ, а образованный при этом сульфид железа может использоваться ЖБ в качестве  $Fe^{2+}$ . Сульфид железа (черного цвета) используется при культивировании ЖБ в лабораторных условиях из-за простоты получения, т. к. при его каталитическом окислении железобактериями образуется гидроокись  $Fe^{3+}$  (рыжего цвета), что служит своеобразным индикатором ферментативной активности ЖБ. Если ЖБ развиваются на поверхности металла труб без присутствия СББ, то после того как поверхность металла покрывается ржавчиной, у ЖБ появляется дефицит устойчивой формы  $Fe^{2+}$  (карбонатов или сульфидов) и жизнедеятельность их замедляется. Соответственно замедляется коррозия металла.

Прикрепляясь на поверхности металла, СББ в благоприятных для них условиях начинают расти и размножаться, образуя колонии клеток. В результате жизнедеятельности колонии СББ начинается и ускоряется процесс растворения металла трубы. Ускорение процесса растворения металла трубы при одновременном развитии жизнедеятельности СББ и ЖБ связано с тем, что в этом случае внутри язвы происходят процессы, связанные и с деятельностью дифференцированно азрированной ячейки, и с катодной деполяризацией сульфидом железа.

При контакте продуктов коррозии СББ и ЖБ имеет место реакция



Гидрат окиси железа  $Fe(OH)_3$ , имеющий большой объем, превращается в  $FeS$ ,  $S$  и пирит  $FeS_2$ , занимающие меньший объем, чем  $Fe(OH)_3$ , вследствие чего образуется полость под наростом над язвой, заполненная серой и сульфидами [4]. При контакте сероводорода, образуемого СББ, с металлом происходит реакция выделения атомарного водорода:



Большая часть атомарного водорода молизуется (воссоединение ионов противоположных знаков в нейтральные молекулы) и образует избыточное давление в полости под продуктами коррозии; возможно, именно таким образом возникают вздутия над местами скопления СББ. Оставшаяся часть водорода участвует в наводороживании металла (в результате интенсивного наводороживания в ряде случаев изменяется характер разрушения стали от вязкого к хрупкому, что свидетельствует о понижении сопротивления отрыву).

Далее возможны два варианта: герметичность язвы нарушается или она вскрывается из-за внешнего воздействия потока транспортируемой среды, вследствие этого действие СББ останавливается, но они не гибнут (т. к. обладают устойчивостью к действию кислорода), ТБ проникают внутрь язвы и переводят сульфиды в сульфаты, поглощая кислород, одновременно с этим ЖБ восстанавливают герметичность язвы, и деятельность СББ возобновляется. Деятельность СББ направлена вглубь от поверхности трубы, подальше от кислорода, – этим можно объяснить воронкообразное строение сквозных язв, характерных для микробиологической коррозии; ступенча-

тость краев язвы можно объяснить «остановками» в деятельности СВБ. Наибольшую опасность по скорости образования представляет собой вариант, когда герметичность язвы нарушена одной или несколькими небольшими трещинами, через которые поступает жидкая транспортируемая среда с запасом питательных веществ. В этом случае деятельность СВБ практически не останавливается, т. к. кислород поступает небольшими порциями, а ТБ, ЖБ и УОБ активно его потребляют.

В лабораторных условиях деятельность СВБ в нефтяном биоценозе прекращается после того, как УОБ усвоят всю внесенную в питательную среду нефть. После прекращения деятельности СВБ происходит следующее: ТБ окисляют все соединения серы, а ЖБ окисляют соединения  $Fe^{2+}$  и покрывают образец слоем ржавчины. Деятельность биоценоза в лабораторных условиях без дополнительного внесения нефти прекращается.

### **Выводы**

1. Нефтяной биоценоз бактерий представляет собой взаимовыгодное, взаимосодействующее существование трех групп бактерий: СВБ, ТБ и ЖБ. Углекислотокисляющие бактерии УОБ также относятся к этому биоценозу, но они совершенно независимы от СВБ, ТБ и ЖБ.

2. Большое количество УОБ тормозит катодную поляризацию СВБ.

3. Симбиоз нефтяного микробиоценоза не является обязательным (облигатным), каждая группа бактерий может существовать отдельно.

4. Сульфатвосстанавливающие бактерии являются причиной быстрого разрушения нефтепромыслового оборудования в результате язвенной коррозии в тех случаях, когда они развиваются совместно с другими бактериями нефтяного микробиоценоза.

5. Без СВБ деятельность бактерий нефтяного микробиоценоза не имеет такой большой разрушительной силы, как с ними.

6. Проницаемость коррозионных отложений на поверхности металла для проникновения транспортируемой среды внутрь язвы, а вместе с ней питательных веществ и кислорода, может увеличивать скорость коррозии многократно при условии, что язва остается закрытой коррозионными отложениями.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. *Гоник А.А.* Динамика и предупреждение нарастания коррозионности сульфатсодержащей пластовой жидкости в ходе разработки нефтяных месторождений // *Защита металлов.* – 1998. – Т. 34. – № 6. – С. 656-660.
2. *Стрижевский И.В.* Некоторые аспекты борьбы с микробиологической коррозией нефтепромыслового оборудования и трубопроводов. – М.: ВНИИОЭНГ, 1979. – С. 56.
3. *Розанова Е.П., Кузнецов С.И.* Микрофлора нефтяных месторождений. – М.: Наука, 1994. – С. 197.
4. *Назина Т.Н., Беляев С.С.* Биологическое и метаболическое разнообразие микроорганизмов нефтяных месторождений // *Труды института микробиологии им. С.Н. Виноградского. Юбилейный сборник.* – М.: Наука, 2004. – Вып. XII. – С. 289-316.
5. Патент на изобретение № 2432565. Способ испытания сталей на стойкость к микробиологической коррозии // *Иоффе А.В., Ревакин В.А., Сачкова Е.Н., Тетюева Т.В., Борисенкова Е.А.*
6. *Андреюк Е.И., Козлова И.А.* Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. – Киев: Наукова думка, 1977. – С. 164.
7. *Андреюк Е.И., Билай В.И.* Микробная коррозия и ее возбудители. – Киев: Наукова думка, 1980. – С. 288.

*Статья поступила в редакцию 19 марта 2013 г.*

## THE MICROBIOLOGICAL CORROSION MECHANISM OF OIL AND GAS PIPELINES IN THE FIELD AND LABORATORY EXPERIMENTS

*E.A. Borisenkova<sup>1</sup>, E.N. Sachkova<sup>2</sup>, A.V. Ioffe<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

<sup>2</sup> SamaraITC  
49, Yarmorochnaya st., Samara, 443001

*Relationship between presence of some bacterial genera on internal surface of oilfield equipment (adhesion forms of corrosion caused bacterial consortium) and corrosion of this equipment was revealed. The typical structure of bacterial consortium caused corrosion of oilfield equipment was determined.*

**Keywords:** *microbiological corrosion, pitting corrosion, corrosion products, oil bacterial consortium, food solution, sulfate-reducing bacteria, thiobacteria, iron bacteria, carbon oxidizing bacteria, cathode polarization, dehydrogenase.*

---

*Ekaterina A. Borisenkova, Postgraduate Student.  
Elena N. Sachkova, Engineer.  
Andrey V. Ioffe (Ph.D. (Techn.)), Deputy Director.*

## **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ СПЛАВА 40ХНЮ-ВИ**

***С.И. Казарин***

ООО «Завод приборных подшипников»  
443072, г.Самара, Московское шоссе, 18 км  
E-mail: kazarinsi88@gmail.com

*Представлены результаты исследований изменения микроструктуры и твердости сплава 40ХНЮ-ВИ, закаленного при 1140-1160 °С, в зависимости от температуры старения при одной и той же выдержке – 5 часов.*

***Ключевые слова:*** никелевый сплав, подшипники, термообработка.

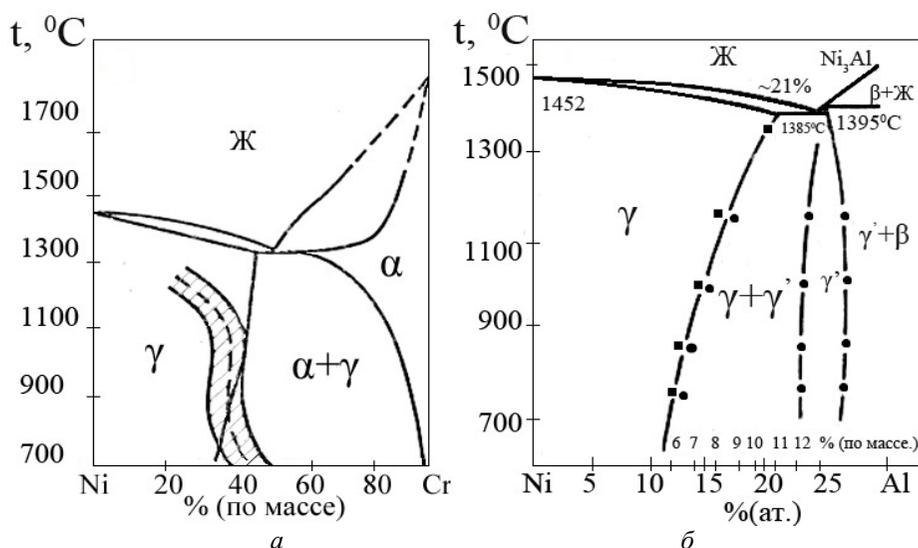
Одним из основных материалов, применяемых для изготовления деталей прецизионных подшипников ОАО «Завод приборных подшипников» (ОАО «ЗАП»), является немагнитный коррозионно-стойкий хромистый сплав на никелевой основе 40ХНЮ-ВИ (ЭП793-ВИ) [1]. После закалки и дисперсионного твердения этот сплав не уступает по прочностным характеристикам широко распространенной стали 110Х18М-ШД и одновременно имеет такие особые свойства, как низкая магнитная проницаемость (1,00005) и высокая коррозионная стойкость в агрессивных средах.

Первый этап термической обработки деталей из сплава 40ХНЮ-ВИ состоит из нагрева под закалку на температуру 1140-1160 °С с последующим охлаждением в воду с температурой не выше 30 °С. Цель закалки – получение однородного, пересыщенного легирующими элементами  $\gamma$ -твердого раствора, из которого при последующем дисперсионном твердении будет происходить равномерное выделение упрочняющих фаз. Второй этап термической обработки – это проведение дисперсионного твердения в течение 5-30 часов в электропечи при температуре 550±10 °С с охлаждением на воздухе. Дисперсионное твердение необходимо для получения равномерной упрочненной структуры с твердостью не ниже 58 HRC. Но практика показывает, что за 5 часов дисперсионного твердения не удается достичь равномерной упрочненной микроструктуры. Поэтому приходится проводить до шести циклов, т. е. до 30 часов дисперсионного твердения, что повышает себестоимость и без того дорогих подшипников, изготовленных из этого сплава. Кроме того, даже 30 часов дисперсионного твердения не гарантируют равномерного требуемого упрочнения. Цель работы – установить возможность и целесообразность проведения дисперсионного твердения этого сплава при температурах выше 550 °С (данная температура установлена в технической документации на термообработку в ОАО «ЗАП»).

Для проведения дисперсионного твердения использовались цилиндрические образцы диаметром 2,0 мм и длиной 10 мм из сплава 40ХНЮ-ВИ плавки № 07346 по ТУ 14-1-2505-78, прошедшие закалку при 1140-1160 °С. Химический состав сплава следующий: 39,0-41,0 % Cr; 3,3-3,8 % Al; не более 0,03 % C; не более 0,6 % Fe; Ni – основа. Размер аустенитного зерна не превышал балл 8 по шкале 1 ГОСТ 5639. Дисперсионное твердение проводилось в лабораторной камерной печи без защитной атмосферы при температурах 500-800 °С с интервалом в 50 °С с выдержкой 5 часов и охлаждением образцов на воздухе. Замер твердости производился на микротвердомере Future-TechFM-300 при нагрузке 1000 г с временем выдержки под нагрузкой 10

секунд. Исследование и съемка микроструктуры проводились при увеличении 500 крат на вышеназванном твердомере с помощью персонального компьютера и специального программного обеспечения для анализа структур ThixometPRO. Травление на выявление микроструктуры сплава проводилось реактивом Марбле. Распределение химических элементов по сечению образцов исследовалось с помощью электронного микроскопа JeolJSM-6390A с приставкой для химического анализа Jeol-JED-2200.

Согласно диаграммам состояния, приведенным на рис. 1 [2], и фото рис. 2а, микроструктура сплава 40ХНЮ-ВИ в закаленном состоянии состоит из  $\gamma$ -твердого раствора и округлых включений избыточной  $\alpha$ -Cr-фазы. Гамма-твердый раствор представляет собой матрицу сплава – твердый раствор на основе никеля, хрома и алюминия с ГЦК-кристаллической решеткой с параметром  $a = 3,573\text{-}3,604\text{\AA}$  (зависит от термической обработки). Альфа-хром-фаза является твердым раствором на основе хрома, никеля и алюминия с ОЦК-решеткой и параметром  $a = 2,883\text{-}2,884\text{\AA}$  [3].



Р и с. 1. Двойные диаграммы состояния: а – Ni-Cr; б – Ni-Al

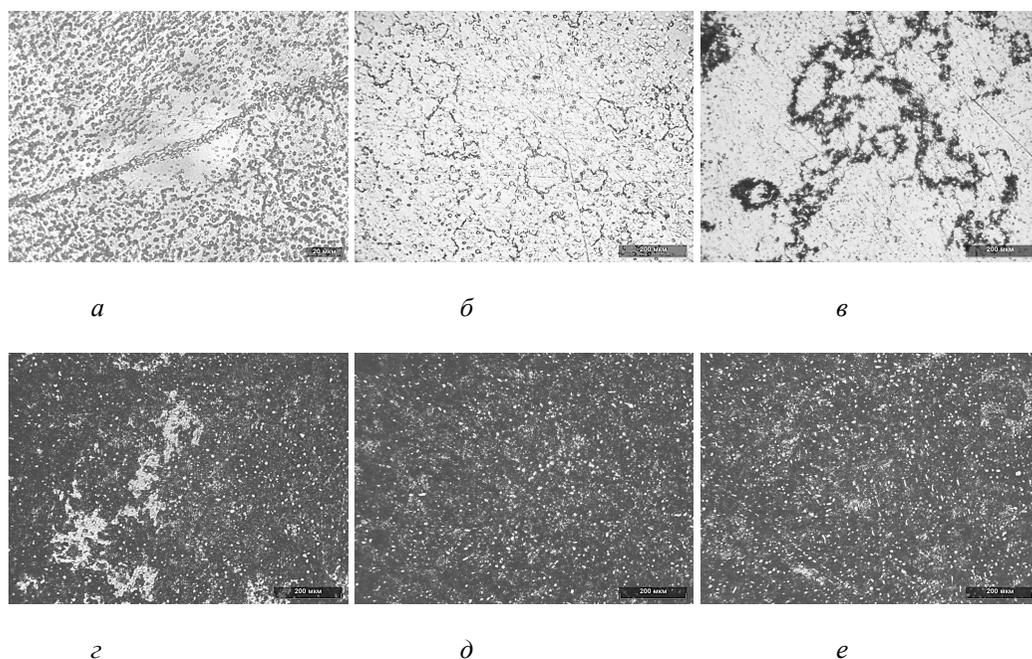
По данным [3], с температуры дисперсионного твердения более  $450^\circ\text{C}$  в микроструктуре сплава начинается процесс прерывистого распада  $\gamma$ -твердого раствора с выделением по границам зерен ячеек слоистой  $\alpha$ -Cr-фазы с последующим их внедрением в глубинные объемы зерна посредством миграции границ ячейки. Данная фаза является упорядоченной и отвечает формуле  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  (так называемое К-состояние) [4]. Начало выделения  $\alpha$ -Cr фазы можно наблюдать на рис. 2б и 2в, иллюстрирующих микроструктуру сплава, состаренного при температурах 500 и  $550^\circ\text{C}$  в течение 5 часов соответственно.

При температурах старения выше  $550^\circ\text{C}$  одновременно с  $\alpha$ -Cr-фазой начинается выделение  $\gamma'$ -фазы. Последняя представляет собой интерметаллидное соединение типа  $\text{Ni}_3\text{Al}$  с ГЦК-решеткой с параметром  $a = 3,569\text{-}3,572\text{\AA}$  (также меняется в зависимости от температурных параметров старения). Фаза  $\gamma'$  довольно пластична, поэтому при увеличении ее содержания в сплаве не происходит катастрофического охрупчивания, как при введении карбидов, но пластичность никеля при этом все же снижается [2]. Механизм упрочнения сплава  $\gamma'$ -фазой связан с образованием антифазных границ в процессе прохождения дислокаций через частицу при ее

перерезании. Максимальная длительная прочность сплава достигается при минимальном несоответствии параметров кристаллических решеток  $\gamma$ -твердого раствора и  $\gamma'$ -фазы ( $\Delta a = a_\gamma - a_{\gamma'}$ ) [4].

Форма выделений  $\gamma'$ -фазы зависит от несоответствия параметров решетки с  $\gamma$ -твердым раствором, а именно: они имеют сферическую форму при несоответствии решеток 0-0,2 %; кубическую – при несоответствии 0,5-1,1 % и пластинчатую – при 1,25 % и более [2]. Количество  $\gamma'$ -фазы в сплаве возрастает с увеличением содержания алюминия и составляет: ~5 % при 0,6 % Al; ~25 % при 1,7 % Al; ~42 % при 4 % Al. С увеличением количества  $\gamma'$ -фазы увеличивается жаропрочность сплава [4].

Фото структуры сплава, приобретенной после закалки и старения в течение 5 часов при температурах 500; 550; 600; 650; 750 °С, представлены на рис. 2. Микроструктура сплава после дисперсионного твердения при 700 и 800 °С не представлена из-за внешней схожести со структурами, полученными при 650 и 750 °С соответственно.



Р и с. 2. Микроструктуры сплава 40XНЮ-ВИ: *a* – в закаленном состоянии; после дисперсионного твердения при температуре, °С: *б* – 500; *в* – 550; *г* – 600; *д* – 650; *е* – 750,  $\times 500$

С повышением температуры старения выше 800 °С обнаружено выделение только  $\alpha$ -Cr-фазы по основному прерывистому механизму [3]. В областях средних (550-700 °С) и до высоких (до 950 °С) температур старения зафиксировано выделение  $\gamma'$  и  $\alpha$ -Cr-фаз по непрерывному механизму в областях, не подвергшихся упрочнению по прерывистому механизму [3]. Основной особенностью прерывистого распада является резкое скачкообразное возрастание в узкой зоне на границе ячейки и исходного  $\gamma$ -твердого раствора концентраций растворенных элементов от исходной в  $\gamma$ -твердом растворе до концентраций  $\gamma'$  или выделения  $\alpha$ -Cr-фазы внутри ячейки. Процесс локализован и начинается, как правило, от границ зерен. Распад развивается за счет образования и роста в приграничных областях зерен исходного

пересыщенного аустенита ячеек двухфазной смеси  $\gamma'$  и  $\alpha$ -Cr фазы. В случае протекания по непрерывному механизму концентрация элементов в приграничных зонах фаз меняется плавно.

На рис. 2б, 2в и 2г по объемам выделившейся темнотравящейся фазы видна заметная разница в скоростях распада твердого раствора основы с образованием ячеек  $\alpha$ -Cr-фазы у границ зерен, что объясняется разницей температуры старения. Ввиду весьма малых размеров  $\gamma'$ -фаза на фото не видна. В результате старения образуется специфическая структура, состоящая из пластин  $\alpha$ -Cr-фазы, прослоек  $\gamma'$ -фазы и  $\gamma$ -твердого раствора матрицы сплава [3, 4].

На рис. 2г видно, что большая часть сплава претерпела распад твердого раствора, но все еще имеются светлые участки, не подвергшиеся превращению. Это может быть объяснено разницей в распределении химических элементов по сечению исходного прутка, возникшей в результате ликвации при заливке сплава, что подтверждается данными точечного поэлементного анализа (табл. 1). Видно, что концентрация Al меняется от 1,29 до 4,26 %, Cr – от 37,62 до 57,45 % в прутке одной плавки, причем общее количественное содержание химических элементов соответствует требованиям технической документации. Судя по всему, области с повышенным содержанием Cr требуют более высокой температуры для инициализации процесса распада твердого раствора. Следовательно, для более равномерного превращения без операции повторной закалки необходима повышенная температура или более длительная выдержка.

Таблица 1

**Распределение химических элементов в твердом растворе образцов из сплава 40ХНЮ-ВИ**

Точка №	Содержание элемента		
	Al	Cr	Ni
<b>Образец № 1</b>			
1	2,52	42,27	Ост.
2	1,46	57,45	Ост.
3	2,44	44,19	Ост.
4	2,77	37,93	Ост.
5	2,66	37,91	Ост.
6	2,84	38,05	Ост.
<b>Образец № 2</b>			
1	4,26	41,04	Ост.
2	3,31	42,40	Ост.
3	2,7	40,18	Ост.
4	2,74	39,27	Ост.
5	2,63	43,90	Ост.
6	2,33	42,91	Ост.
<b>Образец № 3</b>			
1	2,53	41,63	Ост.
2	2,41	40,44	Ост.
3	2,41	40,77	Ост.
4	1,29	54,08	Ост.
5	2,71	37,62	Ост.
6	2,63	41,87	Ост.

Согласно [5], теоретически можно предположить наличие локальных образований в структуре никелевого сплава топологически плотно упакованных фаз (т.п.у. фаз) типа  $\sigma$  и  $\mu$ , отвечающих соединению с формулой FeCr. Существует зависимость между средним количеством электронных дырок для сплава и возможностью образования т.п.у. фаз, а именно:

$$\bar{N}_v = \sum_{i=1}^n m_i (N_v)_i, \quad (1)$$

где  $\bar{N}_v$  – среднее количество электронных дырок для сплава;

$m_i$  – атомная доля элемента;

$N_v$  – количество электронных дырок для данного элемента (4,66 для Cr; 0,61 для Ni; 2,22 для Fe);

$n$  – число элементов в матрице.

Было показано, что в никелевых сплавах  $\sigma$ -фаза образуется при  $\bar{N}_v \geq 2,49$  и  $\bar{N}_v \geq 2,38$  для  $\mu$ -фазы. Исходя из формулы (1), для случая рассматриваемого сплава  $\sigma$ - и  $\mu$ -фазы будут образовываться в областях, обогащенных хромом.

Сигма-фаза ( $\sigma$ -фаза) образуется при весьма длительном нагреве в интервале температур 600-800 °С (существует возможность образования и при температурах около 500 °С) на межзеренных границах [4]. В этой области температур  $\sigma$ -фаза неферромагнитна. Вследствие своей высокой твердости и хрупкости  $\sigma$ -фаза является нежелательной структурной составляющей, так как ухудшает технологичность и жаропрочность [2]. Хрупкость сигма-фазы настолько велика, что шлифы при изготовлении легко выкрашиваются и растрескиваются. Данная фаза была открыта Гриффитсом и названа им Brittleconstituent, что можно перевести как «хрупкая составляющая» [6]. Она имеет тетрагональную решетку с 30 атомами на ячейку и с параметрами  $a = 8,800 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,544 \text{ \AA}$  [6]. Большая разница в параметрах кристаллических решеток  $\sigma$ -фазы и твердого раствора основы способствует образованию напряженных участков, что, в свою очередь, приводит к повышению твердости. Сигма-фаза может растворять некоторое количество атомов никеля.

Наиболее равномерная структура получена при температурах дисперсионного твердения 650-800 °С, но на фото 2e (соответствующем старению при 800 °С) видно, что в этом случае начинает появляться неравномерность в фоне травления в виде более светлых участков. Это можно объяснить началом процессов разрушения специфической трехслойной структуры с одновременным выделением слоистой  $\alpha$ -Cr фазы. Расстояние между слоями вновь выделившейся  $\alpha$ -Cr фазы непрерывно растет и достигает 3000  $\text{\AA}$ . Наблюдается отложение  $\gamma'$ -фазы по границам слоистой  $\alpha$ -Cr фазы. Отмечено изменение формы частиц  $\gamma'$ -фазы до кубической, развитие процесса укрупнения зернистости структуры [3].

Как видно из рис. 2, форма и количество избыточной  $\alpha$ -Cr фазы в микроструктуре после дисперсионного твердения сплава остаются относительно одинаковыми. Но при температуре 800 °С (см. рис. 2e) наблюдается изменение формы включений от более округлой к вытянутой, овальной. Также в структуре можно встретить единичные довольно крупные, до 20 мкм, сложные частицы  $\alpha$ -Cr фазы округлой формы с выделением внутри другой фазы.

После проведения опытов с варьированием температуры дисперсионного твердения при выдержке в 5 часов была замерена твердость образцов. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3.

**Изменение твердости в зависимости от температуры дисперсионного твердения при выдержке 5 часов**

Средняя твердость	Температура старения, °С							
	Закаленное состояние	500	550	600	650	700	750	800
HV	318	356	442	640	669	610	576	527
HRC	34	38	46	58	59,5	57	55	52



Р и с. 3. График зависимости твердости от температуры дисперсионного твердения с выдержкой 5 часов

При изготовлении подшипников твердость деталей из сплава 40ХНЮ-ВИ, согласно действующей технической документации, должна быть не ниже 58 HRC или 640 HV. На рис. 3 видно, что требуемая твердость достигается при температуре старения 600 °С и достигает максимального значения при 650 °С. При температуре старения выше 650 °С сплав начинает разупрочняться, и при температуре ≈680 °С твердость образцов уже не соответствует требованиям технической документации. Таким образом, оптимальном режимом дисперсионного твердения для прутков Ø2,0 мм плавки № 07346, закаленных при 1150±10 °С, является нагрев при температуре 600 °С с последующей выдержкой не менее 10 часов или нагрев до 650 °С с выдержкой 5 часов. Более продолжительная выдержка при 600 °С необходима для получения однородной структуры упрочненного твердого раствора без зон с пониженной твердостью.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Построен график зависимости твердости сплава от температуры дисперсионного твердения при выдержке 5 часов.
2. Получены снимки микроструктур сплава 40ХНЮ-ВИ в состоянии поставки, а также состаренного при различных температурах.
3. Подтверждено предположение о химической неоднородности сплава как причине неравномерного протекания процесса дисперсионного твердения.
4. Определена оптимальная температура старения.
5. Выдвинуто предположение о существовании в микроструктуре состаренного сплава локальных образований хрупких  $\sigma$ - и  $\mu$ -фаз.

Исследования выполнялись в ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ТУ 14-1-2505-78 Прутки со специальной отделкой поверхности (шлифованные) из сплава марки 40ХНЮ-ВИ (ЭП793-ВИ). – С. 3.
2. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / В.А. Колачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин. 2-е изд., испр. и доп. – М.: Металлургия, 1981. – 600 с.
3. Островская Е.А., Щипунов В.С. Особенности термической обработки сплава 40ХНЮ-ВИ // Подшипниковая промышленность: Сб. науч.-техн. реф. Вып. 4. – М.: НИИНавтопром, 1983. – С. 16-20.
4. Маслёнков С.Б. Жаропрочные сплавы, состояние и перспективы развития // Жаропрочные и жаростойкие металлические материалы: Физико-химические принципы создания: Сб. докл. Под ред. М.С. Райкова. – М.: Наука, 1987. – С. 15-22.
5. Маслёнков С.Б., Маслёнкова Е.А. Стали и сплавы для высоких температур: Спр. изд. в 2-х кн. Кн. 1. – М.: Металлургия, 1991. – 540 с.
6. Гудремон Э. Специальные стали. В 2-х т. Т. 1. – М.: Москва, 1959. – 1638 с.

*Статья поступила в редакцию 17 апреля 2013 г.*

## EFFECT OF AGING TEMPERATURE ON THE STRUCTURE AND HARDNESS OF THE ALLOY 40HNU-VI

***S. I. Kazarin***

«Miniature Bearings Factory» Ltd.  
18 km, Moskovskoje shosse, Samara, 443072

*Introduced the results of the study on the changes of the microstructure and hardness 40HNU-VI alloy, hardened in 1160-1140 °C, depending on the aging temperature at the same holding time 5 hours.*

***Keywords:*** *nickel-base alloy, bearing, heat treating.*

## РАСЧЕТ ПРОКАЛИВАЕМОСТИ ДОЛОТНЫХ СТАЛЕЙ 14ХНЗМА, 15НЗМА И 19ХГНМА ПРОИЗВОДСТВА ОАО МЗ «ИЖСТАЛЬ»

*Т.М. Пугачева, Ю.В. Боровикова, Д.А. Михеев*

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244  
E-mail: [esperanza@yandex.ru](mailto:esperanza@yandex.ru)

*Для долотной стали марок 14ХНЗМА, 15НЗМА и 19ХГНМА производства ОАО МЗ «Ижсталь» проведен сравнительный анализ твердости после торцевой закалки на глубине 6,5 и 30 мм от поверхности стандартного образца с твердостью, рассчитанной по химическому составу в соответствии с ASTM A 255. Показана некорректность использования расчетных формул (по ASTM A 255) для этих сталей. Регрессионным анализом получены расчетные уравнения «твердость – элементы марочного состава», которые с достаточно высокой точностью предсказывают значения твердости на глубине 6,5 и 30 мм от поверхности стандартного образца и могут быть применены для анализа прокаливаемости этих сталей при входном контроле качества проката взамен используемого ныне метода торцевой закалки.*

**Ключевые слова:** прокаливаемость, долотные стали, химический состав, торцевая закалка, корреляционно-регрессионные уравнения.

Существующие методы определения прокаливаемости стали можно разделить на две группы: экспериментальные (объемной и торцевой закалки образцов; электромагнитный метод и т. д.) и расчетные (по диаграммам превращения аустенита, по химическому составу).

В отечественной промышленности наибольшее распространение имеет метод торцевой закалки образцов в соответствии с ГОСТ 5657-69. Именно этот метод используется и на заводе ОАО «Волгабурмаш» при входном контроле прокаливаемости проката из сталей марок 14ХНЗМА, 15НЗМА, 19ХГНМА, предназначенного для изготовления лап и шарошек буровых долот [1].

В то же время на американских долотных заводах прокаливаемость оценивают расчетным методом по химическому составу стали. Американский стандарт ASTM A 255 регламентирует процедуру подсчета идеального критического диаметра (DI) по реальному содержанию элементов в плавке. Зная DI, по соответствующим таблицам можно рассчитать твердость на любом расстоянии от закаленного торца стандартного образца, не осуществляя торцевую закалку.

Каждому из методов присущи свои достоинства и недостатки. Основным достоинством метода торцевой закалки является определение прокаливаемости стали с учетом реального химического состава и структурного состояния металла, полученного предшествующим переделом. Недостатками являются трудоемкость осуществления метода, необходимость специального оборудования (высокотемпературной печи, отрезного и шлифовального станка, установки для закалки образцов и твердомера), а также заметный разброс прокаливаемости при использовании заготовок для

---

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

*Юлия Владимировна Боровикова, аспирант.*

*Дмитрий Алексеевич Михеев, магистрант.*

образцов из разных прутков одной плавки и даже из разных мест одного прутка, что связано с неоднородностью слитка и соответственно проката.

Достоинствами расчетного метода являются простота и экономическая эффективность. Недостатки – разброс значений из-за погрешностей определения химического состава, а также полное игнорирование особенностей структурного состояния, которое, как известно, может существенно влиять на прокаливаемость.

Целью работы было оценить возможность применения расчетного метода определения прокаливаемости по ASTM A 255 и при необходимости составить более точные уравнения регрессии для сталей марок 14ХНЗМА, 15НЗМА, 19ХГНМА. Соответственно в работе были решены следующие задачи:

1) проведен сравнительный анализ прокаливаемости, рассчитанной по ASTM A 255 и определенной экспериментальным методом торцевой закалки;

2) проведен регрессионный анализ зависимости «химический состав плавки – твердость на нормируемой глубине» (6,5 и 30 мм);

3) дана оценка возможности использования при входном контроле качества проката полученных уравнений для прогнозного определения прокаливаемости сталей по фактическому химическому составу конкретной плавки взамен определения прокаливаемости на образцах методом торцевой закалки.

### **Сравнительный анализ прокаливаемости, рассчитанной по ASTM A 255 и определенной методом торцевой закалки**

Для анализа были взяты данные ЦЗЛ ОАО «Волгабурмаш» по прокаливаемости и химическому составу для 140 плавков стали 14ХНЗМА, 150 плавков стали 15НЗМА и 250 плавков стали 19ХГНМА производства ОАО МЗ «Ижсталь». Размер зерна во всех плавках соответствовал 6-7-му номеру по ГОСТ 5639.

Химический состав плавков определяли с помощью поверхностного локального анализатора Лесо 2000.

Для определения прокаливаемости использовали метод торцевой закалки по ГОСТ 5657-69. Для определения прокаливаемости расчетным методом в соответствии с ASTM A 255 определяли критический диаметр. Зная критический диаметр и содержание углерода в стали, по соответствующим таблицам определяли твердость на глубине 6,5 и 30 мм.

Статистическую обработку данных проводили с помощью программы MS Excel пакетом «Описательная статистика».

Исследование показало [2], что для сталей 14ХНЗМА и 15НЗМА экспериментальные значения твердости практически всегда выше расчетных, причем различия могут достигать 15-19 HRC. Причина может быть связана с тем, что в стали содержится примерно 3 % Ni, а расчет по ASTM A 255 применим для сталей с содержанием Ni до 1,0 %. Для стали 19ХГНМА усредненные экспериментальные значения твердости, дисперсия, размах подавляющего большинства плавков близки к расчетным. Так, на глубине 6,5 мм 68 % плавков, а на глубине 30 мм 83 % плавков имеют разницу расчетных и экспериментальных значений в пределах от -3 HRC до 3 HRC. Вместе с тем у ряда плавков разница значений достигает от 6 HRC до 10 HRC. Вероятно, это обусловлено существенными различиями структурного состояния проката отечественных и зарубежных сталей.

Соответственно рекомендуемая в ASTM A 255 методика расчета прокаливаемости по химическому составу неприемлема для плавков сталей марок 14ХНЗМА, 15НЗМА, 19ХГНМА производства ОАО МЗ «Ижсталь».

### Расчет коэффициентов уравнений регрессии «химический состав плавки – твердость на нормируемой глубине» (6,5 и 30 мм)

По тем же данным входного контроля ЦЗЛ ОАО «Волгабурмаш» были рассчитаны коэффициенты уравнений регрессии «химический состав плавки – твердость на нормируемой глубине». Для расчетов использовали пакет «Регрессия» программы Excel.

Средние и предельные значения количества элементов марочного состава изученных марок стали приведены в табл. 1.

Результаты статистической обработки значений твердости на нормируемых расстояниях приведены в табл. 2.

Коэффициенты уравнений регрессий представлены в табл. 3.

С использованием полученных коэффициентов были построены уравнения регрессии и проведены расчеты значений твердости на глубине 6,5 и 30 мм. Статистический анализ этих данных приведен в табл. 4.

Таблица 1

**Содержание компонентов в анализируемых плавках сталей марок 14ХНЗМА, 15НЗМА и 19ХГНМА**

Марка стали	Содержание компонента	Количество компонента, %								
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	S	P
14ХНЗМА	Среднее	0,14	0,27	0,64	1,36	3,17	0,12	0,18	0,006	0,008
	Максимальное	0,17	0,35	0,78	1,6	3,48	0,15	0,25	0,02	0,02
	Минимальное	0,10	0,19	0,46	1,03	2,97	0,09	0,10	0,002	0,001
15НЗМА	Среднее	0,15	0,24	0,50	0,15	3,42	0,23	0,18	0,006	0,006
	Максимальное	0,17	0,31	0,67	0,30	3,90	0,27	0,24	0,07	0,014
	Минимальное	0,10	0,15	0,38	0,04	3,06	0,18	0,09	0,001	0,01
19ХГНМА	Среднее	0,19	0,27	0,80	0,56	0,53	0,24	0,17	0,006	0,011
	Максимальное	0,23	0,35	0,92	0,78	0,65	0,30	0,25	0,10	0,16
	Минимальное	0,17	0,19	0,70	0,42	0,37	0,14	0,008	0,002	0,004

Таблица 2

**Результаты статистической обработки значений твердости (HRC), определенных методом торцевой закалки**

Марка стали	14ХНЗМА		15НЗМА		19ХГНМА	
	6,5	30	6,5	30	6,5	30
Расстояние от закаленного торца, мм	6,5	30	6,5	30	6,5	30
Среднее	40,6	35,9	34,5	17,5	35,3	18,8
Стандартное отклонение	0,8	2,6	2,5	1,7	2,2	1,9
Дисперсия выборки	0,7	6,7	6,3	3,0	4,8	3,6
Эксцесс	0,6	0,7	0,6	0,02	0,1	0,7
Интервал	3,5	10	10	7,5	8	9
Минимум	39,0	29	30	15,5	32	15
Максимум	42,5	39	40	23	40	24

Таблица 3

**Результаты регрессионного анализа «химический состав плавки – твердость на нормируемой глубине»**

Элемент марочного состава	Марка стали					
	14ХНЗМА		15НЗМА		19ХГНМА	
	Значения коэффициента уравнения регрессии для твердости $n$ на глубине, мм					
	6,5	30	6,5	30	6,5	30
	+36,3 %	+1,1 %	+10,2 %	+8,5 %	+4,7 %	+8,4 %
C	+33,8 %	+78,7 %	+72,6 %	+46,8 %	+57,0 %	+39,4 %
Si	+4,9 %	+10,8 %	+13,1 %	+14,7 %	-6,0 %	-10,1 %
Mn	+2,0 %	+22,7 %	+8,6 %	+5,6 %	+9,4 %	+10,5 %
Cr	-0,4 %	+1,1 %	+17,7 %	+13,16 %	+8,4 %	+6,7 %
Ni	-0,5 %	+1,6 %	+0,3 %	-3,0 %	+4,3 %	+1,3 %
Mo	-0,8 %	+2,5 %	-0,4 %	+11,0 %	+21,1 %	+29,7 %
Cu	-2,5 %	-4,2 %	+10,8 %	+8,1 %	+6,5 %	+8,2 %
S	+0,6 %	+24,2 %	+65,9 %	+40,4 %	-22,7 %	-10,7 %
P	-18,7 %	+34,6 %	+93,6 %	-16,8 %	-5,4 %	-29,3 %

Таблица 4

**Результаты статистической обработки значений твердости (HRC), определенных с помощью уравнений регрессии**

Марка стали	14ХНЗМА		15НЗМА		19ХГНМА	
Расстояние от закаленного торца, мм	6,5	30	6,5	30	6,5	30
Среднее	41	35	35	17	35	19
Стандартное отклонение	0,1	0,2	1,5	1,0	1,2	1,0
Дисперсия выборки	0,3	4,0	2,3	1,0	1,5	1,1
Интервал	3	8	8	5	5	5
Минимум	39	31	31	18	33	16
Максимум	42	39	39	23	38	21

Из табл. 4 видно, что распределение значений твердости для всех сталей близко к нормальному и что максимальные и минимальные значения твердости на всех глубинах не выходят за рамки действующих на ОАО «Волгабурмаш» ТУ 14-550-51-04 интервалов (табл. 5).

Сравнение с экспериментально полученными данными по методу торцевой закалки (см. табл. 2) показало, что практически все одноименные характеристики имеют близкие значения, при этом интервалы предельных значений твердости, рассчи-

танных по уравнениям регрессии, немного меньше (на 2-3 HRC), чем полученные методом торцевой закалки.

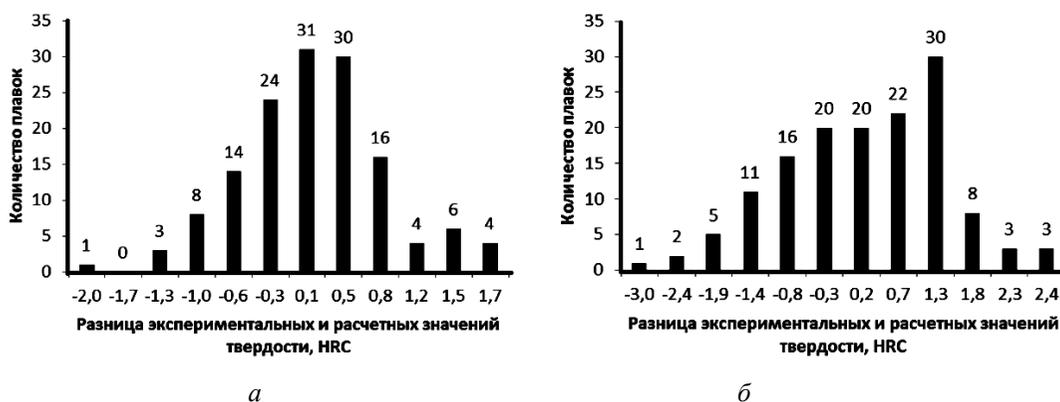
Таблица 5

**Прокаливаемость сталей по ТУ 14-550-51-04**

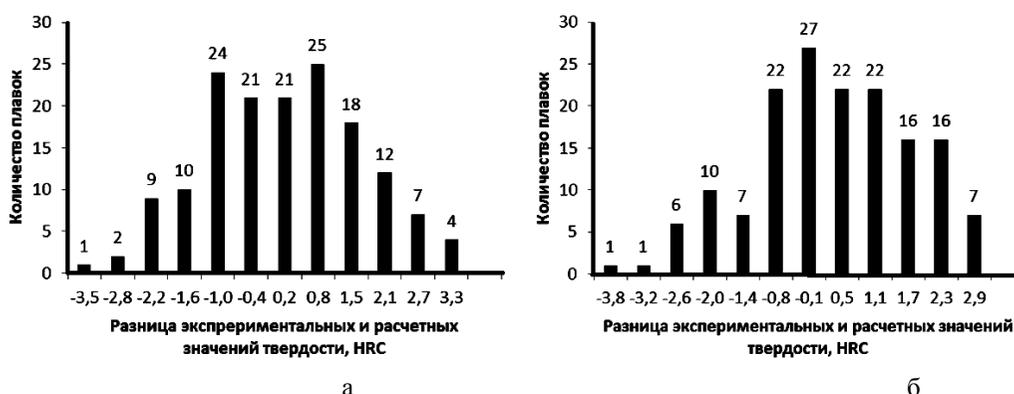
Марка стали	Твердость HRC на расстоянии от торца, мм	
	6,5	30
14ХНЗМА	39-45	29-39
15НЗМА	30-40	23
19ХГНМА	33-42	24

Для анализа отклонений расчетной твердости от экспериментальных данных были построены гистограммы (рис. 1 – 3). Их анализ показал следующее.

Для всех марок сталей разница расчетных и экспериментальных значений колеблется как в положительную, так и в отрицательную сторону.



Р и с. 1. Гистограммы распределения разницы экспериментальных и расчетных значений твердости, полученных с помощью уравнений регрессии для стали 14ХНЗМА: а – на расстоянии 6,5 мм; б – на расстоянии 30 мм

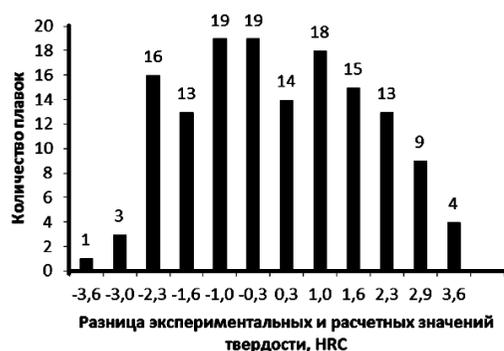


Р и с. 2. Гистограммы распределения разницы экспериментальных и расчетных значений твердости, полученных с помощью уравнений регрессии для стали 15НЗМА: а – на расстоянии 6,5 мм; б – на расстоянии 30 мм

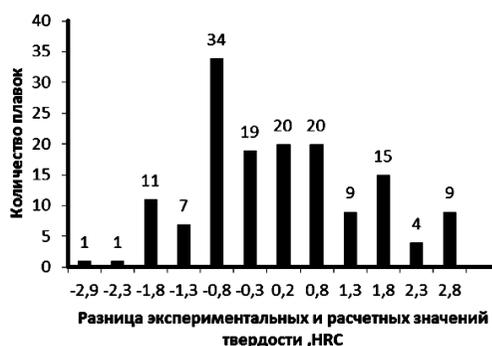
Для марки стали 14ХНЗМА расчет по уравнениям регрессии показал довольно хорошие результаты. Экспериментальные значения близки к расчетным: на глубине 6,5 мм разница экспериментальных значений не превышает  $\pm 2,0$  HRC, а на глубине 30 мм 94 % всех плавков имеют разницу расчетных и экспериментальных значений не более  $\pm 2,0$  HRC (рис. 1а, 1б).

Для марки стали 15НЗМА разница расчетных и экспериментальных значений также невелика и составляет не более  $\pm 2,3$  HRC для 88 % плавков на глубине 6,5 мм и для 93 % плавков на глубине 30 мм (рис. 2а, 2б).

Для марки стали 19ХГНМА разница расчетных и экспериментальных значений не превышает  $\pm 2,3$  HRC для 92 % плавков на глубине 6,5 мм и для 90 % плавков на глубине 30 мм (рис. 3а, 3б).



а



б

Р и с. 3. Гистограммы распределения разницы экспериментальных и расчетных значений твердости, полученных с помощью уравнений регрессии для стали 19ХГНМА: а – на расстоянии 6,5 мм; б – на расстоянии 30 мм

Таблица 6

**Результаты статистической обработки значений новых плавков, не использованных в расчетах**

Марка стали	14ХНЗМА		15НЗМА		19ХГНМА	
Количество плавков	30		15		20	
Расстояние от закаленного торца, мм	6,5	30	6,5	30	6,5	30
Минимальное и максимальное значения твердости (HRC), определенные методом торцевой закалки	39-42,5	34-39	32-36	17-19	33-37	19-22
Минимальное и максимальное значение твердости (HRC), определенные с помощью уравнений регрессии	40-42	34-39	33-36	17-19	34-37	18-20
Разница экспериментальных и расчетных значений твердости (HRC)	-1,0-0,7	-1,2-1,4	-1,3-1,5	-2,0-1,2	-1,7-1,2	-0,8-2,7

Из вышесказанного следует, что построенные уравнения регрессии «химический состав плавки – твердость на нормируемой глубине» дают хорошие результаты и их можно использовать для предсказаний твердости долотной стали.

Для проверки применимости полученных расчетных уравнений были рассчитаны значения твердости для 65 новых плавков (табл. 6), которые не учитывались в проведенных расчетах. Затем было проведено сравнение расчетных величин с данными торцевой закалки, которую проводили при входном контроле прокаливаемости проката из сталей марок 14ХНЗМА, 15НЗМА и 19ХГНМА производства ОАО МЗ «Ижсталь» в ЦЗЛ ОАО «Волгабурмаш» в 2011 г. Полученные данные представлены в табл. 6.

Из таблицы видно, что расчетные значения твердости для всех марок сталей и на всех глубинах соответствуют допускам ТУ 14-550-51-04 (см. табл. 5) и дают довольно хорошие результаты: разница предсказанных и реальных значений твердости практически для всех плавков находится в пределах допустимого разброса.

### **Выводы**

1. Регламентированный в американских требованиях к долотным сталям расчетный метод определения прокаливаемости по ASTM A 255 по реальному химическому составу плавки для отечественных долотных сталей марок 14ХНЗМА, 15НЗМА и 19ХГНМА производства ОАО МЗ «Ижсталь» дает недопустимо большой разброс результатов и не может быть применен в производстве для прогнозного определения твердости.
2. Для прогнозного определения твердости на расстоянии 6,5 и 30 мм по фактическому химическому составу конкретной плавки сталей марок 14ХНЗМА, 15НЗМА и 19ХГНМА производства ОАО МЗ «Ижсталь» (химический состав которых не выходит за границы значений, приведенных в табл. 1) с высокой степенью точности можно использовать полученные в настоящей работе уравнения регрессии.
3. При входном контроле прокаливаемости проката сталей марок 14ХНЗМА, 15НЗМА и 19ХГНМА производства ОАО МЗ «Ижсталь» (химический состав которых не выходит за границы значений, приведенных в табл. 1) вместо определения прокаливаемости на образцах методом торцевой закалки можно рекомендовать менее трудоемкий расчетный метод с использованием полученных уравнений.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. *Амосов А.П., Ицук А.Г., Пугачева Т.М.* Долотная сталь. – М.: Машиностроение, 2008. – 291 с.
2. *Пугачева Т.М., Боровикова Ю.В.* Анализ применимости расчетного определения прокаливаемости по ASTM A 255 для долотной стали отечественного производства // Высокие технологии в машиностроении: Мат-лы Всеросс. науч.-техн. интернет-конф. с междунар. участием. – Самара, СамГТУ, 2011. – С. 152-155.

*Статья поступила в редакцию 17 апреля 2013 г.*

## **HARDENABILITY CALCULATION FOR 14XH3MA, 15H3MA, 19XFMA BIT STEELS PRODUCED BY OJSC «IZHESTAL»**

***T.M. Pugacheva, Y.V. Borovikova, D.A. Miheev***

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

*This paper contains comparative analysis of hardenability of end quenching test and values calculated by chemical composition in accordance with ASTM A 255. Hardenability estimates by hardness on 6.5 mm and 30 mm depth from standard sample surface. Analytic formulas (ASTM A 255) are shown to be not applicable for these steels. Analytic equations «Hardness - Chemical composition» which predict hardness on 6.5 and 30 mm depth from standard sample surface with quite high accuracy were determined by regression analysis. These equations can be used for hardenability analysis of these steels if the input control of rolled metal quality instead of currently used hard gradient quenching method.*

**Keywords:** *hardness penetration, bit steels, chemical composition, gradient quenching, correlation-regressive equations.*

---

*Taiana M. Pugacheva (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.  
Yulia V. Borovikova, Postgraduate student.  
Dmitry A. Miheev, Student.*