



УДК 546.62

КОМПЛЕКС СВОЙСТВ КЕРАМИКИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

COMPLEX OF CERAMIC PROPERTIES FOR APPLICATION IN OIL AND GAS INDUSTRY

Просвирнин Дмитрий Викторович

кандидат технических наук,
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук
imetran@yandex.ru

Ларионов Максим Дмитриевич

Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук
larionov1996@mail.ru

Колмаков Алексей Георгиевич

член-корреспондент РАН, доктор технических наук,
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук
kolmakov@imet.ac.ru

Алиханян Андрей Сосович

доктор химических наук, профессор,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
alikhhan@igic.ras.ru

Пруцков Михаил Евгеньевич

кандидат технических наук
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук
mprmf@mail.ru

Пивоварчик Светлана Владимировна

Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук
imetran1@mail.ru

Аннотация. Проведен сравнительный анализ физико-механических характеристик и фазового состава керамики $Al_{23}O_{27}N_5$, полученной реакционным спеканием смеси порошков Al_2O_3 и AlN при разных температуре, давлении и способах спекания. Полученные результаты позволяют говорить о перспективности применения таких керамик в нефтегазовой промышленности.

Ключевые слова: оксинитрид алюминия, структура, прочность, твердость, скорость звука, реакционное спекание.

Prosvirnin Dmitry Viktorovich

Candidate of Technical Sciences,
Baikov Institute of Metallurgy
and Materials Science, RAS
imetran@yandex.ru

Larionov Maksim Dmitrievich

Baikov Institute of Metallurgy
and Materials Science, RAS
larionov1996@mail.ru

Kolmakov Aleksei Georgievich

corresponding member of RAS,
Doctor of Engineering,
Baikov Institute of Metallurgy
and Materials Science, RAS
kolmakov@imet.ac.ru

Alikhanyan Andrey Sosovich

Doctor of Chemistry, Professor,
Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the Russian Academy
of Sciences (IGIC RAS)
alikhhan@igic.ras.ru

Pruckov Mihail Evgenievich

Candidate of Technical Sciences,
Baikov Institute of Metallurgy
and Materials Science, RAS
mprmf@mail.ru

Pivovarchik Svetlana Vladimirovna

Baikov Institute of Metallurgy
and Materials Science, RAS
imetran1@mail.ru

Annotation. A comparative analysis of the physical and mechanical characteristics and phase composition of $Al_{23}O_{27}N_5$ ceramics obtained by reactive sintering of a mixture of Al_2O_3 and AlN powders at different temperatures and pressures and sintering methods is carried out. The obtained results allow to speak about the prospects of using such ceramics in the oil and gas industry.

Keywords: aluminum oxynitride, structure, strength, hardness, speed of sound, reaction sintering.

Введение

Ударостойкая, высокопрочная керамика с достаточной степенью прозрачности, в том числе на основе оксинитрида алюминия $Al_{23}O_{27}N_5$, является востребованным материалом в различных областях техники, таких как автомобилестроение, авиастроение, производство защитных устройств и сооружений и нефтегазовой промышленности [1–6].

Керамические материалы все чаще применяют в нефтегазовой отрасли, в качестве изделий обладающих комплексом свойств, таких как, высокая прочность и низкая химическая активность.



Удачное и экономичное применение таких высокопрочных керамик можно увидеть в узлах трения механизмов по транспортировке углеводородов. В таких ответственных участках требуется высокая прочность и износостойкость материала, из которого выполняются изделия. Хорошим материалом для таких деталей, исходя из высоких требований к изделиям, могут быть керамики на основе оксинитрида алюминия. Такие керамики обладают, как высокими механическими, так и химическими характеристиками. При этом, удельный вес изделий ниже, чем у металлов. Для достижения такого комплекса свойств, требуется отработать технологию получения керамического материала системы $Al_2O_3 - AlN$, оксинитридной керамики для точного получения заданных значений характеристик.

Одним из перспективных методов синтеза оксинитрида алюминия является реакционное спекание смеси порошков оксида алюминия Al_2O_3 и нитрида алюминия AlN [4–10]. При этом важной задачей является нахождение оптимальных способов синтеза порошка, параметров спекания, температурных режимов и других критериев получения материала с определенным уровнем необходимых свойств. Для достижения требуемых структуры и уровня свойств используют ряд дополнительных технологических приемов, в частности прикладывают при спекании одноосное или изостатического давление, вводят легирующие добавки, позволяющие сократить время и/или понизить температуру спекания, используют SPS-процесс (плазменное искровое спекание), жидкофазное спекание [6–10]. При этом в любом случае отмечается, что структура и механические характеристики оксинитридной керамики в значительной мере определяются температурами спекания.

В данной работе проводили сравнительный анализ физико-механических характеристик и фазового состава керамики $Al_{23}O_{27}N_5$, полученной реакционным спеканием смеси порошков Al_2O_3 и AlN при разных температуре и давлении.

Материалы и методики

В качестве исходного материала для синтеза образцов керамики $Al_{23}O_{27}N_5$ использовали порошки Al_2O_3 и AlN , полученные методом плазмохимического синтеза [11,12]. Параметры порошков приведены в табл. 1. Порошки смешивали в планетарной микромельнице в соотношении 40 : 60 в течении 50–60 минут. Процесс проводили в изопропиловом спирте для предотвращения агломерации частиц порошка и истирания стенок барабана размольными телами из диоксида циркония. Полученную смесь подвергали одноосному прессованию для получения заготовок для дальнейшего спекания.

Таблица 1 – Характеристики исходных порошков

Исходный порошок	Химическая чистота, %	Средний размер частиц, мкм
Al_2O_3	98,0	0,1
AlN	98,0	10,0

Процесс спекания проводили по двум схемам. Образцы типа I получали путем одноосного прессования смеси порошков с последующим реакционным спеканием. Прессование осуществляли в пресс-форме под давлением 50 МПа. Спекание проводили в вакуумной камере 30–120 минут, при температурах 1700–1800 °С. При этом камеру подвергали двум последовательным циклам «продувка азотом» – откачка до остаточного давления $10^{-2} \dots 10^{-3}$ мм. рт. ст. Прессованные заготовки помещались в тигель из нитрида бора. Образцы типа II получали методом горячего прессования смеси порошков при температурах 1700–1900 °С и давлении 500 кг/см² в течении 12 минут. Смесь порошков помещали в графитовую форму, стенки которой для предотвращения влияния углерода были покрыты обмазкой из нитрида бора на спиртовой основе спекали. Полученные образцы обоих типов подвергали шлифовке и полировке.

Для испытаний и исследований компактов и порошков использовали растровый микроскоп Tescan Vega. Методом РФА проводили анализ фазового состава на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE. Исследование микротвердости проводили на приборе Wolpert Wilson instruments 402mvd по ГОСТ 9450-76 при нагрузке 500 г и времени испытания 10 сек. Прочностные характеристики определяли на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 по схеме трехточечного изгиба. Измерения скорости продольных ультразвуковых волн проводили по стандартной методике, с помощью ультразвукового дефектоскопа фирмы «Panametrics» – EPOCH-4 на частоте 10 МГц по схеме совмещенных преобразователей. Скорость продольных ультразвуковых волн V вычисляли по формуле $V = 2d/t$, где d – толщина образца, t – время распространения ультразвукового сигнала в точке измерения, а коэффициент затухания продольных ультразвуковых волн рассчитывали по соотношению $\alpha = [1/(2d)] \ln(A1/A2)$, где $A1$ и $A2$ значения амплитуд двух последовательных ультразвуковых импульсов.

Результаты и их обсуждение

Данные РФА показали, что порошок Al_2O_3 представляет собой смесь метастабильных фаз оксида алюминия, фаза нитрида алюминия является гексагональной модификацией. Также в порошке



было обнаружено небольшое количество рефлексов примесных фаз. Данные элементного анализа методом МРСА порошка AlN представлены в таблице 2. Количественный фазовый анализ порошков показал, что соотношение компонентов в весовом объеме в смеси порошков составило 23 % AlN – 77 % Al₂O₃. РФА спрессованной смеси AlN – Al₂O₃ показал, что прессование не оказывало влияние состав смеси.

Таблица 2 – Данные элементного анализа методом РФА порошка AlN в атомных %

Al	N	O	C	Si	Cl	Другие приме- си
40,54% (64,48%)	44,72% (30,24%)	3,91% (3,02%)	0,65% (0,38%)	0,46% (0,62%)	0,22% (0,37%)	≤ 0,1%

Дифрактограмма для образцов типа I после реакционного спекания приведена на рис. 1. Выявлено наличие оксинитрида алюминия, а также небольших количеств нитрида алюминия, корунда (Al₂O₃), а также оксикарбида алюминия и карбонитрида алюминия. По всей видимости, присутствие данных веществ обусловлено недостаточным для полного взаимодействия временем отжига, а также наличием в смеси примесей углеродосодержащих веществ.

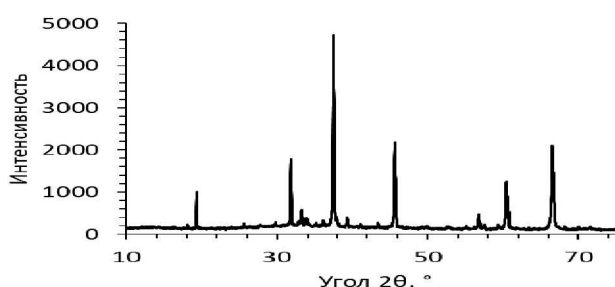


Рисунок 1 – Дифрактограмма для образцов типа I после реакционного спекания

Проведение РФА образцов типа II после горячего прессования при температурах 1700–1900 °С показало присутствие в образцах оксинитрида алюминия и остаточного оксида алюминия (рис. 2).

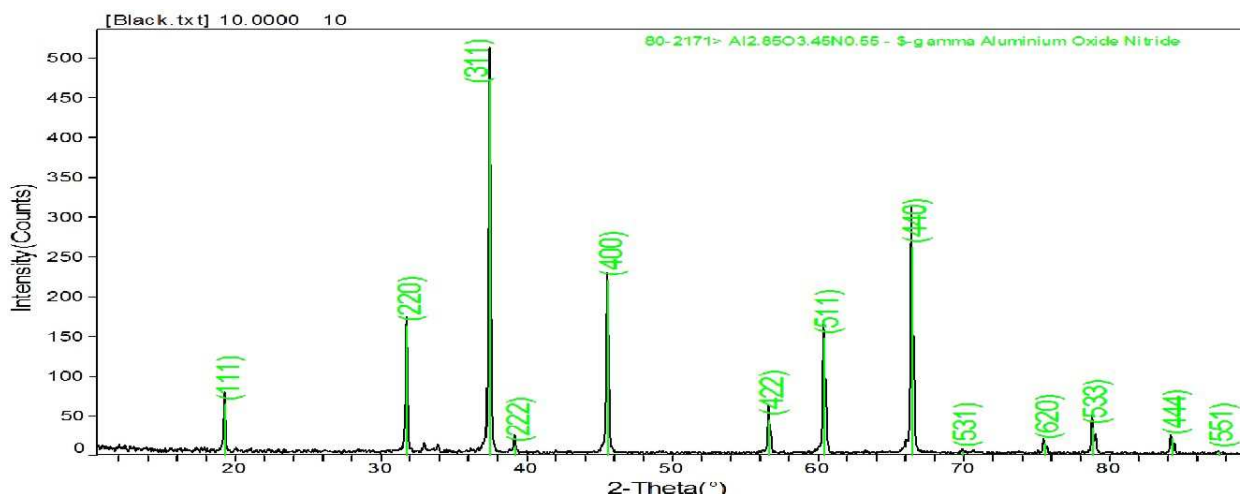


Рисунок 2 – Дифрактограмма для образцов типа II после горячего прессования

Общий вид образцов обоих типов приведен на рис. 3. Полученные образцы представляют собой диски серого и темно-серого цвета высотой 10–15 мм и диаметром 65 мм. Образцы типа I имели однородную серую окраску (рис. 1а). Образцы типа II после прессования при 1700 °С имели светло-серую окраску с беловатыми пятнами размером 1–3 мм. Отсутствие прозрачности этих двух групп образцов объясняется незавершенностью процесса образования оксинитрида алюминия и наличием пористости (рис. 4). Образец типа II после прессования при 1900 °С имел темно-серый цвет и в тонких сечениях обладал определенной оптической прозрачностью. Темный цвет связан с диффузией углерода через газовую фазу в образец, которой способствуют высокая температура и вакуум. Таким образом, было установлено, что применение обмазки позволят предотвратить только прямую диффузию углерода в твердой фазе из графитовых пресс-форм.

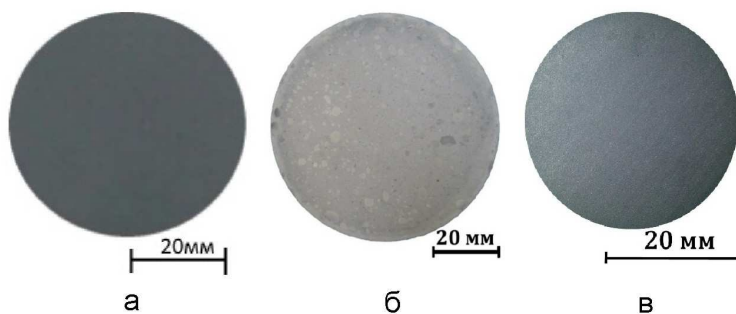


Рисунок 3 – Общий вид образцов из $Al_{23}O_{27}N_5$:

- а) образец типа I, полученный по технологии реакционного спекания;
- б) образец типа II, полученный по технологии горячего прессования при температуре 1700 °С;
- в) Образец типа II, полученный по технологии горячего прессования при температуре 1900 °С

Физико-механические характеристики изучаемых образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические характеристики образцов керамики на основе $Al_{23}O_{27}N_5$

Образцы	$V_{ср}$, м/с	$\alpha_{ср}$, дБ/мм	$HV_{0,3}$	$\sigma_{и}$, МПа	K_{IC} , МПа/м ²
Типа I:	9304 ± 46	0,6 ± 0,03	958 ± 99	122 ± 13	4,0 ± 0,37
Типа II:	10127 ± 506	0,18 ± 0,01	1336 ± 144	139 ± 11	4,5 ± 0,21

Более высокие значения коэффициента затухания и низкая скорость распространения звука в образцах типа I свидетельствует о наличии в них большего количества неоднородных областей (поры, дефекты, примеси) по сравнению с образцами типа II. Величины скорости звука и коэффициента затухания, полученные для образцов типа II практически совпадали для 1700 и 1900 °С и были близки к данным, приводимым в литературе.

В целом образцы обоих типов показали достаточно высокий уровень механических характеристик. Лучшие характеристики были получены для образца типа II (1900 °С). Если сравнивать полученные значения с данными, обычно приводимыми в разных источниках для оксинитридной керамики торговой марки AlON, то оказывается, что полученные материалы в 2–2,4 раза превосходят ее по значениям K_{IC} , сопоставимы по твердости, но примерно в 2 раза уступают по прочности на изгиб.

Исследование поверхности разрушения образцов типа II (рис. 4) выявило межкристаллитный тип разрушения наличие в материале пор, а также показало относительно большой разброс размера кристаллитов (1–5 мкм). Картина разрушения для образца типа I принципиально не отличалась, но пористость была более выражена. Наличие пористости оказывает негативное влияние на разброс механических свойств и их уровень.

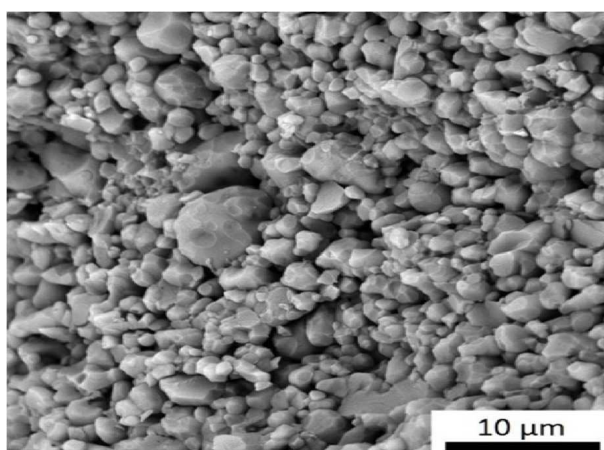


Рисунок 4 – Типичный вид поверхности разрушенного образца типа II (1700 °С) при 3-х точечном изгибе

Следует добавить, что по результатам этих данных, нами были подготовлены новая серия образцов. Спекание проходило в камере с индукционным нагревом при температуре 1850–1950 °С. Спекание проводили в 2 этапа, кратковременный отжиг при 1950 °С и последующая выдержка при пониженной температуре, 1700–1750 °С.



При данном подходе удалось добиться большего массового процента требуемой фазы (рис. 5) и избавиться от фактора внедрения углерода. Однако, при этом появился фактор потери массы изделий после отжига. Отметим, на данный момент, производится анализ полученных результатов и будут сделаны выводы для продолжения исследований.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

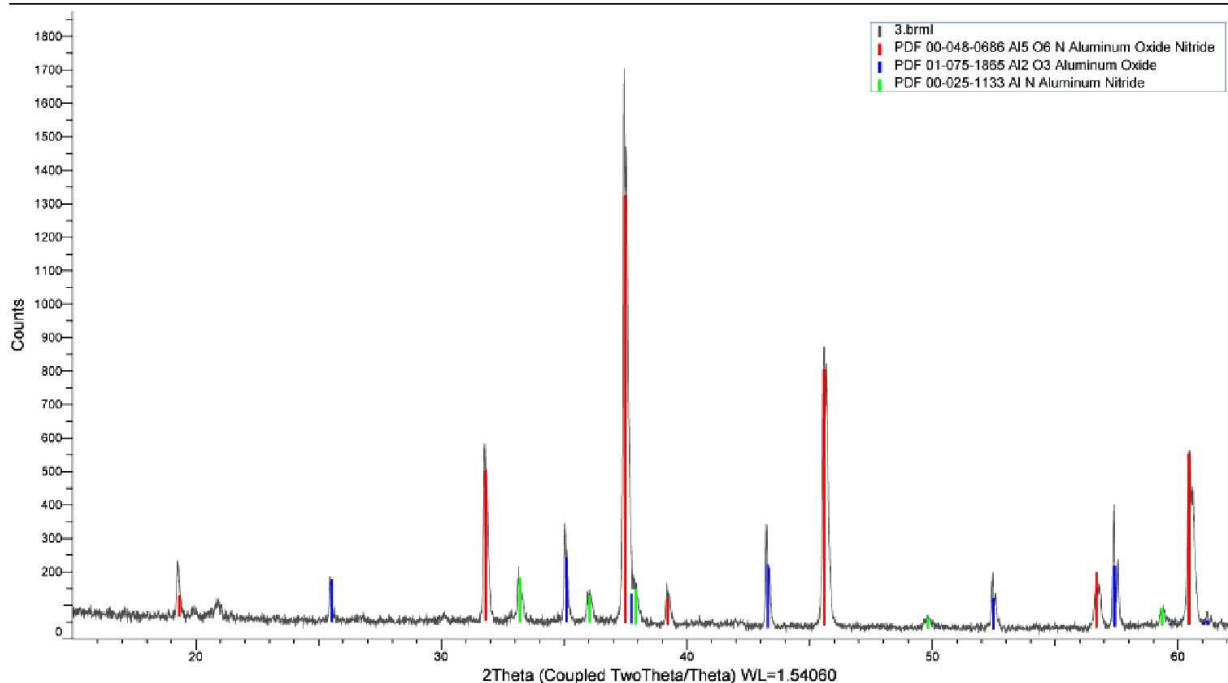


Рисунок 5 – РФА образца при отжиге в течение 2 часов и температуре 1900 °С

Таким образом, для получения необходимого уровня физико-механических свойств, необходимо исключить диффузию углерода и увеличить значения температуры и времени выдержки, так же следует применить отжиг в защитной атмосфере азота, для уменьшения потери массы образцов. Имеющаяся в настоящее время технология горячего прессования, к сожалению, не позволяет надежно предотвратить диффузию углерода из графитовых пресс-форм. В дальнейшем планируется исследование с добавлением спекающих добавок и оценка их эффективности в данной системе.

Выводы

Полученные образцы керамики на основе $Al_{23}O_{27}N_5$ обладают хорошим и близким по значениям набором физико-механических характеристик, незначительно отклоняющимся от литературных данных. Для получения необходимого комплекса свойств материала необходимо увеличить значения температуры до порядка 2000 °С и времени выдержки до 10–12 часов.

Технология получения оксинитрида алюминия смеси порошков Al_2O_3 и AlN за счет реакционного спекания, в настоящее время может рассматриваться как более перспективная по сравнению с горячим прессованием, т.к. позволяет добиться большей химической чистоты материала и получения изделий сложной формы. Увеличение температуры и времени выдержки процесса в сочетании с дополнительными технологическими приемами, такими как спекающие добавки и защитная атмосфера газов, позволят получать изделия с необходимыми характеристиками без использования сложного и нетехнологичного оборудования для горячего прессования.

Следует учесть ранее полученный опыт и добиться уменьшения потери массы изделий при увеличении образования требуемой фазы из исходных.

Исследования частично выполнены в рамках РФФИ 16-08-00815 А.

Работа выполнена по государственному заданию №007-00129-18-00»

Литература:

1. Arzhakov M.S., Zhirnov A.E., Arzhakov S.A., Lukovkin G.M., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Glass ceramic and polymer impact-resistant materials and protective constructions based on them Russian Metallurgy (Metally), 2015. № 10. p. 800–804.



2. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Колмаков А.Г., Аржаков С.А., Жирнов А.Е., Парфенов А.А. Прозрачные ударостойкие композиционные материалы с ортогональным распределением элементов и защитные конструкции на их основе // *Интеграл*. – 2015. – № 1, 2 (81–82). – С. 50–53.
3. Gribchenkova N.A., Smorchkov K.G., Kolmakov A.G., Alikhanyan A.S. Vaporization in the Al_2O_3 –MgO system // *Inorganic Materials*. – 2017. – V. 53. – № 5. – P. 514–518.
4. Грибченкова Н.А., Береснев Э.Н., Смorchков К.Г., Михайлов М.А., Щербаков А.В., Иванова Т.А., Алиханян А.С. Синтез и термические свойства «Алона» // *Журнал неорганической химии*. – 2015. – Т.60. – № 9. – С. 1247–1253.
5. Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Алиханян А.С., Копиев Г.В., Самохин А.В., Антипов В.И., Черный В.А. Синтез композиционного материала системы Al–O–N // *Перспективные материалы*. – 2016. – № 11. – С. 77–84.
6. Yasumasa Takao, Mutsuo Sando. Al-System Non-Oxide Spherical Powder Synthesis by liquefied Petroleum Gas Firing. – *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [2] 450–452 (2005).
7. Bakas M.P., Lillo T.M., Chu H.S. Method of forming aluminum oxynitride material and bodies formed by such methods : пат. 7833922 США. – 2010.
8. Huang S. et al. AION phase formation in hot-pressing sintering Al_2O_3 /AlN composites and their oxidation behavior // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Т. 685. – С. 309–315.
9. McCauley J.W. et al. AION: a brief history of its emergence and evolution // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Т. 29. – №. 2. – С. 223–236.
10. Sahin F.C., Kanbur H.E., Apak B. Preparation of AION ceramics via reactive spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Т. 32. – №. 4. – С. 925–929.
11. Пат. РФ № 2311225. МПК В 01 J 19/00. Плазменная установка для получения нанопорошков / Алексеев Н.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. – Опубл. 27.11.2007.
12. Самохин А.В., Синайский М.А., Алексеев Н.В., Ризаханов Р.Н., Цветков Ю.В., Литвинова И.С., Бармин А.А. Синтез наноразмерных порошков диоксида циркония и композиций на его основе в термической плазме электродугового плазматрона // *Перспективные материалы*. – 2015. – № 4. – С.49–60.

References:

1. Arzhakov M.S., Zhirnov A.E., Arzhakov S.A., Lukovkin G.M., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Glass ceramic and polymer impact-resistant materials and protective constructions based on them *Russian Metallurgy (Metally)*, 2015. № 10. p. 800–804.
2. Arzhakov M.S., Lukovkin G.M., Kolmakov A.G., Arzhakov S.A., Zhirnov A.E., Parfyonov A.A. Transparent shockproof composite materials with orthogonal distribution of elements and protective designs on their basis // *Integral*. – 2015. – No. 1, 2 (81–82). – P. 50–53.
3. Gribchenkova N.A., Smorchkov K.G., Kolmakov A.G., Alikhanyan A.S. Vaporization in the Al_2O_3 –MgO system // *Inorganic Materials*. – 2017. – V. 53. – № 5. – P. 514–518.
4. Gribchenkova N.A., Beresnev E.N., Morels K.G., Mikhaylov M.A., Scherbakov A.V., Ivanova T.A., Alikhanyan A.S. Synthesis and thermal Alona properties // *Magazine of inorganic chemistry*. – 2015. – Т.60. – No. 9. – P. 1247–1253.
5. Kolmakov A.G., Prosvirnin D.V., Alikhanyan Ampere-second., Kopyev G. V., Samokhin A.V., Antipov V.I., Black V.A. Synthesis of composite material of the Al-O-N system // *Perspective materials*. – 2016. – No. 11. – P. 77–84.
6. Yasumasa Takao, Mutsuo Sando. Al-System Non-Oxide Spherical Powder Synthesis by liquefied Petroleum Gas Firing. – *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [2] 450–452 (2005).
7. Bakas M.P., Lillo T.M., Chu H.S. Method of forming aluminum oxynitride material and bodies formed by such methods : пат. 7833922 USA. – 2010.
8. Huang S. et al. AION phase formation in hot-pressing sintering Al_2O_3 /AlN composites and their oxidation behavior // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Т. 685. – С. 309–315.
9. McCauley J.W. et al. AION: a brief history of its emergence and evolution // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Т. 29. – №. 2. – С. 223–236.
10. Sahin F.C., Kanbur H.E., Apak B. Preparation of AION ceramics via reactive spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Т. 32. – №. 4. – С. 925–929.
11. Pat. Russian Federation No. 2311225. МПК В 01 J 19/00. Plasma installation for receiving nanopowders / Alex-ev N.V., Samokhin A.V., Tsvetkov Yu.V. – Opubl. 11/27/2007.
12. Samokhin A.V., Sinai M.A., Alekseev N.V., Rizakhanov R.N., Tsvetkov Yu.V., Litvinova I.S., Barmin A.A. Synthesis of nanodimensional powders of dioxide of zirconium and compositions on its basis in thermal plasma of an arc plasmatron // *Perspective materials*. – 2015. – No. 4. – P. 49–60.