



УДК 622.01+546.06

**КОМПЛЕКС СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПРИМЕНЯЕМЫХ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ****COMPLEX OF COMPOSITE MATERIALS PROPERTIES
USED IN THE OIL AND GAS INDUSTRY****Карпухин Сергей Дмитриевич**

кандидат технических наук, доцент,
Московский государственный
технический университет им. Н.Э. Баумана
dr.mgtu@yandex.ru

Манаев Олег Иванович

кандидат технических наук, доцент,
Московский государственный
технический университет им. Н.Э. Баумана
mgtu-mt8@yandex.ru

Пахомова Светлана Альбертовна

кандидат технических наук, доцент,
Московский государственный
технический университет им. Н.Э. Баумана
mgtu2013@yandex.ru

Аннотация. Проведен сравнительный анализ физико-механических характеристик и фазового состава композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов. Композиционные материалы, содержащие в качестве наполнителя дисперсные высокопрочные высокомодульные керамические частицы обладают низкими значениями коэффициента трения, а также высокой износостойкостью в широком интервале температур. Полученные результаты позволяют говорить о перспективности применения таких композитов в нефтегазовой промышленности.

Ключевые слова: композиционный материал, структура, износостойкость, коэффициент трения.

Karpukhin Sergey Dmitrievich

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Material Science Department,
Bauman Moscow State Technical University
dr.mgtu@yandex.ru

Manaev Oleg Ivanovich

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Material Science Department,
Bauman Moscow State Technical University
mgtu-mt8@yandex.ru

Pakhomova Svetlana Albertovna

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Material Science Department,
Bauman Moscow State Technical University
mgtu2013@yandex.ru

Annotation. A comparative analysis of the physical and mechanical characteristics and phase composition of composite materials based on aluminum alloys is carried out. Composite materials containing dispersed high-strength high-modulus ceramic particles as a filler have low values of the coefficient of friction, as well as high wear resistance in a wide range of temperatures. The results obtained allow us to speak about the prospects of using such composites in the oil and gas industry.

Keywords: composite material, structure, wear resistance, coefficient of friction.

В ведение

В настоящее время, если взглянуть на нефтегазовое оборудование, используемое на производстве, то основным материалом изготовления выступает сталь. Из стали выполняются технические средства для ведения добычи, обслуживания при капитальном ремонте скважин, транспортировки и хранения сырья. Но у стали есть существенные недостатки: подверженность коррозии и значительный вес оборудования, что осложняет монтажные работы и приводит к их удорожанию [1, 2]. Альтернативный материал для изготовления нефтегазового оборудования – композитная технология. Преимущества использования композитов в нефтегазовой промышленности уменьшают себестоимость грузоперевозок в удаленные районы, так как материалы имеют малый вес, а прочность композитного оборудования не уступает другим видам материалов, композит также имеет высокую устойчивость большим температурным перепадам и высокую коррозионную стойкость [3].

В современной промышленности применяют композиционные материалы на основе практически всех технически важных металлических материалов. Однако наибольшее распространение получили композиты на основе алюминия и его сплавов, содержащие в качестве наполнителя дисперсные высокопрочные высокомодульные керамические частицы [4, 5].

При соответствующем выборе материала матрицы, размера, доли и типа армирующих частиц, такие композиты обладают низкими значениями коэффициента трения, а также высокой износостойкостью и задиростойкостью в широком интервале температур. Кроме того, хорошие литейные свойства, возможность пластической и механической обработки, малый вес и низкая стоимость обеспечивают перспективность и экономическую целесообразность применения таких материалов в машиностроении, особенно в подвижных сопряжениях механизмов и машин (например, в паре трения подшипник скольжения – вал).



Наиболее изученными являются композиционные материалы (КМ), армированные частицами карбида кремния. Однако исходя из теоретических предпосылок, композиты с матрицей из сплавов алюминия, армированные частицами карбида титана, могут их превзойти по комплексу свойств, так как карбид титана обладает лучшими прочностными свойствами и лучшей термодинамической совместимостью с алюминиевыми сплавами [6].

Материалы и методики

В качестве матричных материалов для изготовления дисперсно-наполненных композиционных материалов применяли алюминий А99 и литейные алюминиевые сплавы АК12 (ГОСТ 11069) и АК12М2МгН (ГОСТ 1583). Для сравнения композиционных материалов с типичными антифрикционными материалами использовали алюминиевый антифрикционный сплав АО20-1 (ГОСТ 14113). Химический состав алюминиевых сплавов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав матричных материалов

Марка материала	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Ni	Sn	Al
А99	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	–	–	99,995
АК12	10–13	0,7	0,6	0,5	0,1	0,3	0,1	0,1	–	основа
АК12М2МгН	11–13	0,7	2,0	0,5	1,2	0,5	0,2	1,3	–	основа
АО20-1	0,5	0,5	1,2	–	–	0,25	0,2	–	23	основа

Особенностью алюминиевых сплавов является малая плотность, хорошая коррозионная стойкость, высокие тепло- и электропроводность, хорошие технологические свойства. Лучшими литейными свойствами обладают сплавы системы Al-Si. Высокая жидкотекучесть, малая усадка, отсутствие или низкая склонность к образованию горячих трещин и хорошая герметичность силуминов объясняется наличием большого количества эвтектики, а структуре этих сплавов (АК12 – классический пример). Сплав АК12М2МгН имеет более высокие прочностные характеристики по сравнению с АК12 за счет введения легирующих элементов (табл. 2) [5]. Медь и магний позволяют добиться наибольшего упрочнения силуминов в литом состоянии, а никель положительно влияет на характеристики жаропрочности и коэффициент термического расширения.

Таблица 2 – Свойства сплавов АК12 и АК12М2МгН

Свойства	Значение			
	А99	АК12	АК12М ² МгН	АО20-1
Плотность, г/см ³	2,7	2,65	2,72	3,2
Относительное удлинение, %	24	3	-	29-35
Прочность, МПа	110	170	190	120
Твердость (НВ)	15	55	90	30

В качестве наполнителей для КМ применяли частицы карбида титана TiC (рис. 1, а, б), полученного химическим гидридно-кальциевым способом (размером 10–40 и 40–100 мкм). Карбид титана является металлоподобным карбидом с большей долей металлической связи, по сравнению с карбидом кремния. Он оказывает модифицирующее влияние на литую структуру КМ, так как характеризуются меньшим несоответствием решеток, более высоким химическим сродством к матрице и более высокой теплопроводностью. В результате армирующие частицы этого типа являются активными центрами кристаллизации и зарождение дендритов α-алюминия при кристаллизации композиционного расплава происходит на поверхности частиц TiC [6, 7]. Кроме того, в отличие от карбида кремния, фаза карбида титана характеризуется лучшей термодинамической стабильностью и меньшей склонностью к химическому взаимодействию с материалом матрицы в процессах жидкофазного совмещения компонентов. Поэтому применение карбида титана в качестве армирующей фазы для дисперсно-наполненных КМ является привлекательным с целью достижения лучших свойств.

Реакционно-активным элементом служили частицы титана марки ТПП (ТУ 1794-449-05785388), размером 630–1000 мкм (рис. 1, в). КМ изготавливали по литейной технологии методом механического замешивания наполнителя в матричном расплаве. Были изготовлены образцы КМ на основе матричных материалов А99, АК12, АК12М2МгН с массой армирующих частиц 2–10 % и размером 40–1000 мкм.

Исследование структуры литых КМ проводили с использованием световых микроскопов Neofot и Leica DMILM, снабженного программным обеспечением Qwin для анализа изображений, а также растровых электронных микроскопов Leo 430i и 3D FEG, оснащенных приставками для микроанализа. На



микроскопе JSM-35 CF проводили микрорентгеноспектральный анализ состава интерметаллидных фаз и наполнителя. Твердость измеряли по Бринелю на универсальном приборе Wilson Wolpert. Трибологические испытания материалов и подвижных сопряжений включали оценку антифрикционных, противоизносных и противозадирных свойств, этих сопряжений, их долговечности в заданных условиях, изменения их функционального поведения в процессе работы и их соответствия требованиям эксплуатации машин проводили на лабораторных установках с испытательными образцами. Испытания на сухое трение скольжения проводили на установке МТУ-01 по схеме: вращающаяся втулка по шайбе.

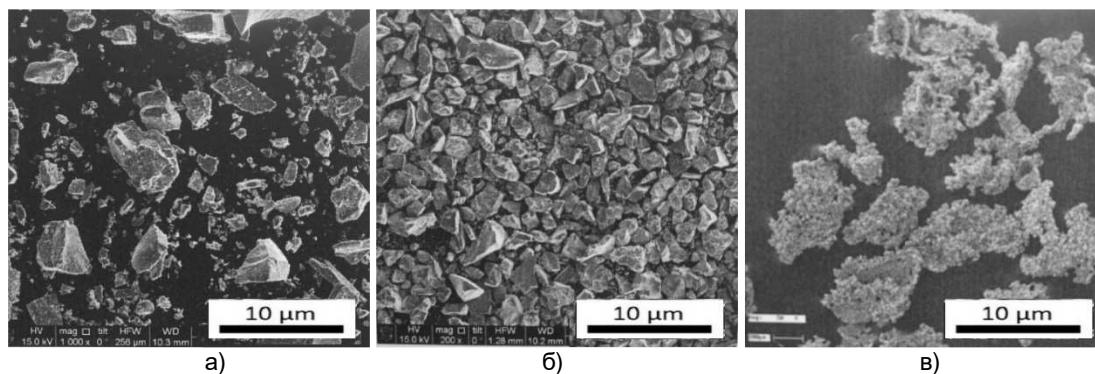


Рисунок 1 – Порошки карбида титана размером: 5–40 мкм (а), 40–100 мкм (б) и титана размером 630–1000 мкм (в) в исходном состоянии

Результаты и их обсуждение

В процессе исследований особое внимание было уделено изучению влияния полиармирования на формирование структуры и свойств КМ. Полиармирование заключается в одновременном армировании матрицы частицами различной природы и размера. В данном случае наибольший интерес представляет введение в матричный расплав смеси из частиц TiC и реакционно-активных элементов (Ti, Ni, Fe, Zr и др.), приводящих к образованию интерметаллидных фаз непосредственно в матричном расплаве в результате химических реакций [8]. В представленной работе в качестве реакционно-активного элемента применяли титан, что позволило усилить эффект армирования за счет полиармирования как интерметаллидом Al_xTi_y , так и карбидом титана, а также реализовать в большей степени свойства композиционного материала.

Локальное увеличение температуры композиционного расплава вследствие экзотермического эффекта происходящей химической реакции создает градиент температуры в расплаве и способствует улучшению смачиваемости частиц TiC, что приводит к более прочной межфазной связи матрица-наполнитель, тем самым обеспечивая высокий уровень свойств КМ.

Применение в качестве матричного материала чистового алюминия А99 позволяет исключить влияние легирующих элементов матрицы на формирование межфазных связей между армирующими частицами и матричным расплавом и, как следствие на структуру и свойства дисперсно-наполненных композиционных материалов. Интерметаллиды системы Al-Ti в образцах, разлитых после 20-минутной выдержки расплава, имеют преимущественно форму блочных кристаллов (рис. 2). Благодаря близкому эпитаксиальному соответствию частицы алюминиды титана становятся центрами кристаллизации для зерен матрицы, и как следствие, достаточно равномерно распределены в алюминиевой матрице. Образцы характеризуются наличием непрерывной диффузионной межфазной границы в системе Al- Al_3Ti .

Структура образцов из дисперсно-наполненных КМ, содержащих в качестве наполнителя частицы карбида титана (TiC), представлена на рисунке 3. Видно, что эти частицы не оттеснены растущими кристаллами α -Al в межзеренные пространства, а распределены хаотично. Это является результатом удовлетворительной смачиваемости частиц алюминиевым расплавом вследствие большей металлической составляющей химической связи в TiC. Кроме того, согласно литературным данным, взаимодействие TiC с алюминиевым расплавом приводит к образованию на межфазной границе соединений Al_4C_3 , Al_3Ti , Ti_3AlC в результате химических реакций [8, 9].

Полиармированные образцы дисперсно-наполненных КМ, полученные введением порошковой смеси Ti и TiC в алюминиевую матрицу, обладают структурой, представленной на рисунке 3 и содержащей как интерметаллидные фазы Al_3Ti , так и частицы TiC. Их распределение в сплаве можно определить как случайное. Признаком незначительного межфазного взаимодействия между алюминиевой матрицей и частицами TiC в процессе жидкофазного совмещения является сохранение армирующими частицами исходной скользящей грани.

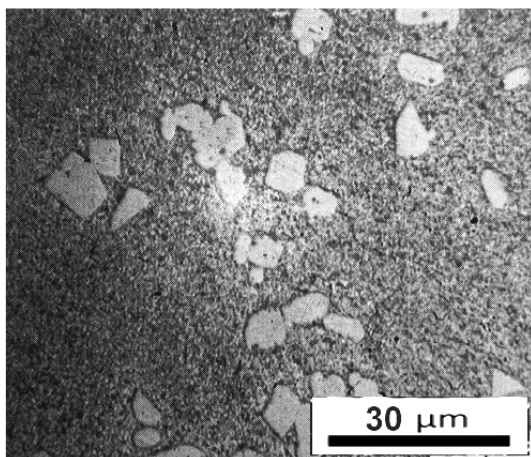


Рисунок 2 – Структура образца состава Al+2 % Ti с интерметаллидными фазами

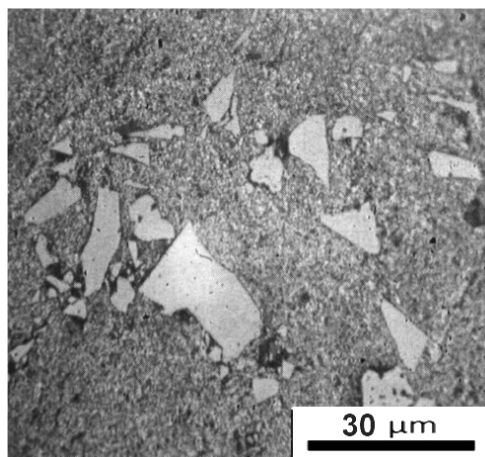


Рисунок 3 – Структура образца состава Al+2 % Ti с частицами карбида титана

Результаты измерения твердости образцов показывают, что введение в алюминиевую матрицу реакционно-активных порошков титана или армирующих частиц карбида титана способствует увеличению твердости по сравнению с матричным сплавом на ДНВ = 30 МПа и 50 МПа соответственно. Несмотря на большее содержание интерметаллидных частиц, наибольшая степень упрочнения достигается за счет введения карбида титана. Это связано с их более высокими прочностными характеристиками. Наибольшая твердость (ДНВ = 90 МПа) характерна для полиармированного КМ, что связано с присутствием в его составе большего количества упрочняющих частиц (до 5,3 об. %).

В процессе испытаний на сухое трение скольжения образцов из дисперсно-наполненных КМ системы Al-Ti-TiC фиксировали изменение момента трения и веса и рассчитывали коэффициент трения, коэффициент стабильности процесса трения и величину объемной интенсивности изнашивания. На рисунке 4 приведены результаты определения интенсивности изнашивания образцов из матричного материала и КМ в условиях сухого трения скольжения. Видно, что увеличение осевой нагрузки приводит к увеличению интенсивности изнашивания для всех образцов.

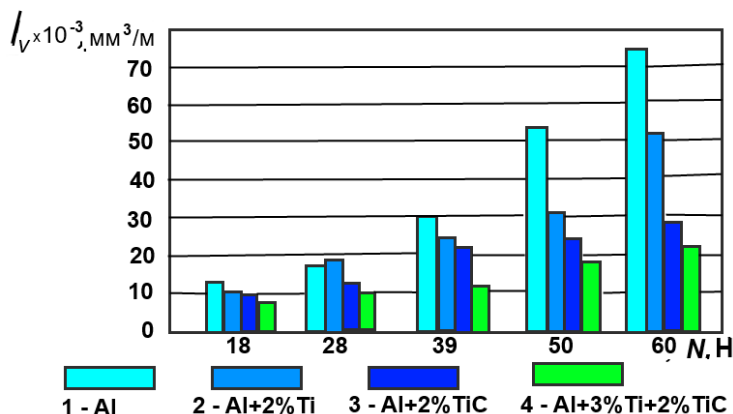


Рисунок 4 – Интенсивность изнашивания I образцов разного состава (1–4) в зависимости от приложенной нагрузки N

Максимальную интенсивность изнашивания имеют неармированные образцы. При формировании в матричном сплаве интерметаллидных фаз Al_3Ti или введении армирующих частиц TiC интенсивность изнашивания значительно снижается. Сравнение КМ, имеющих в своем составе только интерметаллиды или только частицы карбида титана, показывает, что последние характеризуются меньшими значениями интенсивности изнашивания. Различия особенно заметны при увеличении нагрузок выше 50 Н. Это можно объяснить тем, что при таких нагрузках частицы TiC еще выполняют роль несущих опор, в то время как частицы Al_3Ti , обладающие более низкими прочностными характеристиками, начинают разрушаться и теряют способность защищать матрицу от изнашивания по усталостному и адгезионному механизмам.

Полиармированные КМ обладают наименьшими значениями интенсивности изнашивания во всем диапазоне нагрузок. Дополнительное введение более прочных частиц TiC приводит к уменьшению нагрузки на интерметаллиды Al_3Ti , тем самым препятствуя их разрушению под действием высоких



внешних нагрузок. Кроме того, присутствие в полиармированных КМ большего количества армирующих фаз, чем в других образцах КМ, обеспечивает не только снижение нагрузки на каждую армирующую частицу в отдельности, но и уменьшение доли матрицы в поверхности трения, тем самым расширяя диапазон трибонагружения.

Сравнение коэффициентов трения образцов из КМ и матричного сплава показало более низкие значения у КМ. Формирование в алюминиевой матрице интерметаллидных фаз Al_3Ti привело к снижению коэффициента трения на 30–60 %. Еще заметнее снизился коэффициент трения при армировании КМ частицами TiC и полиармировании. Вероятно, это связано с формированием в условиях стабильного трения скольжения переходного слоя, защищающего поверхность от изнашивания.

Образцы из КМ во всем диапазоне нагружения характеризуются коэффициентами стабильности процесса трения близкими к единице, что свидетельствует о режиме стабильного трения.

Заключение

Для получения равномерного распределения наполнителя в дисперсно-наполненных композиционных материалах следует ограничивать долю упрочняющих частиц из-за риска их скопления в межзеренных пространствах.

Армирование алюминиевой матрицы дисперсными частицами TiC или интерметаллидными фазами Al_3Ti , образованными за счет введения в расплав реакционно-активных порошков титана, является эффективным способом повышения трибологических характеристик.

Коэффициент трения и интенсивность изнашивания меньше при армировании алюминиевой матрицы частицами TiC , несмотря на более высокую объемную долю Al_3Ti .

Литература

1. Федоров С.К. [и др.]. Применение технологии электромеханической обработки в ремонтном производстве ОАО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод» // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». – 2010. – № 4. – С. 44–47.
2. Ryzhov N.M., Pakhomova, S.A. Effectiveness of thermal shot blasting for case-hardened steels // *Metal Science and Heat Treatment*. – 1994. – Vol. 36. – № 5. – P. 253–257. – DOI: 10.1007/BF01390450
3. Федоров С.К. [и др.]. Повышение долговечности переводников и буровых труб электромеханической обработкой : Бурение скважин в осложненных условиях / Тезисы докладов. Санкт-Петербургский горный университет. – 2017. – С. 62–64.
4. Пахомова С.А., Поваляев А.И., Шебешев К.И. Керамические композиционные материалы на основе нитрида кремния для коррозионноустойчивых подшипников качения : Ключевые тренды в композитах: наука и технологии / Материалы Международной научно-практической конференции. – 2019. – С. 556–561.
5. Габова М.А. Применение композиционных материалов при добыче нефти и газа // Вестник университета. – 2012. – № 10-1. – С. 88–92.
6. Pakhomova S.A. and Povalyayev A.I. Silicon nitride-based ceramic composite materials for corrosion-resistant rolling bearings // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 683, 012040. – DOI:10.1088/1757-899X/683/1/012040
7. Курганова Ю.А., Фетисов Г.П., Гаврилов Г.Н. Композиционные материалы в авиации и их прогнозирование // *Технология металлов*. – 2015. – № 1. – С. 22–25.
8. Березовский В.В. [и др.]. Исследование механических свойств металлического композиционного материала на основе алюминиевого сплава, армированного дисперсными частицами карбида кремния // *Деформация и разрушение материалов*. – 2014. – № 12. – С. 12–16.
9. Чердынцев В.В. [и др.]. Металломатричные радиационно-защитные композиционные материалы на основе алюминия // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2013. – № 1. – С. 14–18;
10. Конопацкий А.С. [и др.]. Высокопрочные композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные микро- и наноструктурами (миниобзор) // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2018. – № 4. – С. 62–72. – Doi: 10.17073/1997-308X-2018-4-62-72

References

1. Fedorov S.K. [et al.]. Application of electromechanical treatment technology in repair production of JSC «Syzran Oil Refinery» // *Scientific and technical bulletin of JSC «Oil Company "Rosneft"»*. – 2010. – № 4. – P. 44–47.
2. Ryzhov N.M., Pakhomova S.A. Effectiveness of thermal shot blasting for case-hardened steels // *Metal Science and Heat Treatment*. – 1994. – Vol. 36. – № 5. – P. 253–257. – DOI: 10.1007/BF01390450
3. Fyodorov S.K. [et al.]. Improving the longevity of translators and drill pipes electromechanical treatment : Drilling wells in difficult conditions / *Abstracts. Saint-Petersburg Mining University*. – 2017. – P. 62–64.
4. Pakhomova S.A., Povalyayev A.I., Shebeshchev K.I. Ceramic composite materials based on silicon nitride for corrosion-resistant rolling bearings : Key trends in composites: science and technology / *Proceedings of the International Scientific Conference*. – 2019. – P. 556–561.
5. Gabova M.A. Composite materials application in oil and gas extraction // *Messenger of university*. – 2012. – № 10-1. – P. 88–92.



6. Pakhomova S.A. and Povalyayev A.I. Silicon nitride-based ceramic composite materials for corrosion-resistant rolling bearings // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 683, 012040. – DOI:10.1088/1757-899X/683/1/012040
7. Kurganova Yu.A., Fetisov G.P., Gavrilov G.N. Composite materials in aviation and their prediction // Metal technology. – 2015. – № 1. – P. 22–25.
8. Berezovsky V.V. [et al.]. Investigation of Mechanical Properties of Metal Composite Material Based on Aluminum Alloy Reinforced by Disperse Particles of Silicon Carbide // Deformation and Destruction of Materials. – 2014. – № 12. – P. 12–16.
9. Cherdintsev V.V. [et al.]. Metal matrix radiation-protection composite materials on the basis of aluminum // Metal science and thermal processing of metals. – 2013. – № 1. – P. 14–18;
10. Konopackiy A.S. [et al.]. High-strength composite materials based on aluminum, hardened by micro- and nanostructures (mini-display) // Izvestia vuzov. Powder metallurgy and functional coverings. – 2018. – № 4. – P. 62–72. – Doi: 10.17073/1997-308X-2018-4-62-72