

ВЕКТОР НАУКИ Тольяттинского государственного университета

Основан в 2008 г.

№ 3 (53)

2020

16+

Ежеквартальный
научный журнал

Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тольяттинский государственный университет»

Главный редактор
Криштал Михаил Михайлович, д. ф.-м. н., профессор

Заместитель главного редактора по направлению «Металлургия и материаловедение»
Мерсон Дмитрий Львович, д. ф.-м. н., профессор

Заместитель главного редактора по направлению «Машиностроение и машиноведение»
Шайкин Александр Петрович, д. т. н., профессор

Заместитель главного редактора по направлению «Сварка, родственные процессы и технологии»
Ковтунов Александр Иванович, д. т. н., доцент

Редакционная коллегия:
Бочкарев Петр Юрьевич, д. т. н., профессор
Бржозовский Борис Максевич, д. т. н., профессор
Виноградов Алексей Юрьевич, к. ф.-м. н., Doctor of Sciences (Engineering), профессор
Гаврюшин Сергей Сергеевич, д. т. н., профессор
Герштейн Грегори, Doctor of Sciences (Engineering)
Глезер Александр Маркович, д. ф.-м. н., профессор
Гречников Федор Васильевич, академик РАН, д. т. н., профессор
Денисенко Александр Федорович, д. т. н., профессор
Казаков Александр Анатольевич, д. т. н., профессор
Карпов Михаил Иванович, член-корреспондент РАН, д. т. н., профессор
Кацман Александр Владимирович, к. ф.-м. н., PhD
Кудря Александр Викторович, д. т. н., профессор
Кузьмин Сергей Викторович, д. т. н., профессор
Ларишин Василий Петрович, д. т. н., профессор
Макаров Алексей Викторович, член-корреспондент РАН, д. т. н.
Максимова Светлана Васильевна, д. т. н.
Мулюков Радик Рафикович, член-корреспондент РАН, д. ф.-м. н., профессор
Наймарк Олег Борисович, д. ф.-м. н., профессор
Носов Николай Васильевич, д. т. н., профессор
Пиллинский Александр Вениаминович, к. т. н., доцент
Романов Алексей Евгеньевич, д. ф.-м. н., доцент
Рубаник Василий Васильевич, д. т. н.
Старобинский Рудольф Натанович, д. т. н., профессор
Сундер Рамасуббу, член Индийской академии наук, PhD, Dr.
Табакон Владимир Петрович, д. т. н., профессор
Худобин Леонид Викторович, д. т. н., профессор
Шшиков Владимир Александрович, д. т. н.
Эстрин Юрий Захарович, д. ф.-м. н., профессор

Входит в перечень рецензируемых научных журналов, зарегистрированных в системе «Российский индекс научного цитирования», в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-76949 от 09 октября 2019 г.).

Компьютерная верстка:
Н.А. Никитенко

Ответственный/технический редактор:
Н.А. Никитенко

Адрес редакции: 445020, Россия, Самарская область, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

Тел.: (8482) 54-63-64

E-mail: vektornaukitgu@yandex.ru

Сайт: <https://vektornaukitech.ru>

Подписано в печать 30.09.2020.
Выход в свет 19.01.2021.
Формат 60×84 1/8.
Печать цифровая.
Усл. п. л. 9,1.
Тираж 50 экз. Заказ 3-261-20.
Цена свободная.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти,
ул. Белорусская, 14

СВЕДЕНИЯ О ЧЛЕНАХ РЕДКОЛЛЕГИИ

Главный редактор

Кристал Михаил Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, ректор (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

Заместитель главного редактора по направлению «Металлургия и материаловедение»

Мерсон Дмитрий Львович, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института перспективных технологий (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

Заместитель главного редактора по направлению «Машиностроение и машиноведение»

Шайкин Александр Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры «Энергетические машины и системы управления» (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

Заместитель главного редактора по направлению «Сварка, родственные процессы и технологии»

Ковтунов Александр Иванович, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы» (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

Редакционная коллегия:

Бочкарев Петр Юрьевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Техническая механика и детали машин» (Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия).

Бржозовский Борис Максович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Проектирование технических и технологических комплексов» (Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия).

Виноградов Алексей Юрьевич, кандидат физико-математических наук, Doctor of Engineering, профессор (Норвежский технологический университет, Тронхейм, Норвегия).

Гаврюшин Сергей Сергеевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Компьютерные системы автоматизации производства» (Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, Москва, Россия).

Герштейн Грегори, Doctor of Engineering, заведующий лабораторией (Ганноверский университет имени Готфрида Вильгельма Лейбница, Ганновер, Германия).

Глезер Александр Маркович, доктор физико-математических наук, профессор, директор института металловедения и физики металлов имени Г.В. Курдюмова (Центральный научно-исследовательский институт имени И.П. Бардина, Москва, Россия).

Гречников Федор Васильевич, академик РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой обработки металлов давлением (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия).

Денисенко Александр Федорович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Автоматизированные станочные и инструментальные системы» (Самарский государственный технический университет, Самара, Россия).

Казаков Александр Анатольевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Металлургические и литейные технологии», руководитель научно-испытательной лаборатории «Металлургическая экспертиза» (Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия).

Карпов Михаил Иванович, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией материаловедения (Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия).

Кацман Александр Владимирович, кандидат физико-математических наук, PhD, старший научный сотрудник (Технион – Израильский технологический институт, Хайфа, Израиль).

Кудря Александр Викторович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры металловедения и физики прочности (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия).

Кузьмин Сергей Викторович, доктор технических наук, профессор, первый проректор (Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия).

Ларшин Василий Петрович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии машиностроения (Одесский национальный политехнический университет, Одесса, Украина).

Макаров Алексей Викторович, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, главный научный сотрудник, заведующий отделом материаловедения и лабораторией механических свойств (Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия).

Максимова Светлана Васильевна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом «Физико-химические процессы пайки» (Институт электросварки им. Е.О. Патона Национальной академии наук Украины, Киев, Украина).

Мулюков Радик Рафикович, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, директор (Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, Уфа, Россия).

Наймарк Олег Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Физические основы прочности» (Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия).

Носов Николай Васильевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология машиностроения» (Самарский государственный технический университет, Самара, Россия).

Пилинский Александр Вениаминович, кандидат технических наук, доцент, MSME (Master of Science in Mechanical Engineering), менеджер («Реймер Металс Корпорейшн», Лос-Анджелес, США).

Романов Алексей Евгеньевич, доктор физико-математических наук, доцент, декан и профессор факультета лазерной фотоники и оптоэлектроники (Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия), главный научный сотрудник сектора теории твердого тела (Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия).

Рубаник Василий Васильевич, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, заведующий лабораторией физики металлов (Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск, Республика Беларусь).

Старобинский Рудольф Натанович, доктор технических наук, профессор, научный консультант (консалтинг-бюро “Prof. Starobinski. Silencers. Consulting and Engineering”, Гамбург, Германия).

Сундер Рамасуббу, член Индийской академии наук, PhD, Dr., директор (“BISS (P) Ltd”, Бангалор, Индия).

Табаков Владимир Петрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Металлорежущие станки и инструменты» (Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия).

Худобин Леонид Викторович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология машиностроения» (Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия).

Шишков Владимир Александрович, доктор технических наук, начальник технического отдела (ООО «Рекар», Тольятти, Россия).

Эстрин Юрий Захарович, доктор физико-математических наук, профессор (Университет им. Монаша, Мельбурн, Австралия).

СОДЕРЖАНИЕ

Коррозионно-механическое разрушение электросварных труб в нефтепромысловых средах высокой агрессивности М.А. Выбойщик, Д.В. Кудашов, С.А. Князькин, А.В. Федотова, Д.С. Казадаев.....	7
Электропроводящие композиты на основе эпоксидной смолы, модифицированной графеном А.В. Герасимова, Н.Р. Меметов, А.Г. Ткачев, В.С. Ягубов.....	19
Оценка эффективности применения процесса карбонитрации для упрочнения резьбовых соединений бурильных труб из заготовок зарубежного производства А.В. Степанчукова, Е.Ю. Приймак.....	26
О влиянии скорости деформирования на механическое поведение сплава титана Ti-3,5Al-1,1Zr-2,5V при растяжении Т.П. Толмачев, Д.В. Зайцев, Р.Р. Якупов, Г.П. Панфилов, П.Е. Панфилов.....	38
Определение влияния антифрикционных компонентов на трибологические свойства резьбовых покрытий Т.Н. Чурикова, Н.П. Самкова, Р.А. Саврай.....	46
Закономерности связи аномалий физико-механических свойств цветных сплавов с диаграммами фазового равновесия К.Ю. Шахназаров.....	53
Влияние углеродных нанотрубок на электропроводность реактопластов и эластомеров А.В. Щегольков, Ф.Ф. Комаров, И.Д. Парфимович, О.В. Мильчанин, А.В. Щегольков, А.В. Хробак, А.В. Семенкова.....	65
НАШИ АВТОРЫ.....	73

CONTENT

Stress-corrosion fracture of electric-welded pipes in the high-aggressiveness oilfield mediums M.A. Vyboyshchik, D.V. Kudashov, S.A. Knyazkin, A.V. Fedotova, D.S. Kazadaev.....	7
Electrically conductive composites based on epoxy resin modified with graphene A.V. Gerasimova , N.R. Memetov, A.G. Tkachev, V.S. Yagubov.....	19
The assessment of the efficiency of carbonitriding process application for hardening of the threaded joints of drill pipes made of foreign blank parts A.V. Stepanchukova, E.Yu. Priymak	26
Concerning the influence of deformation rate on the mechanical behavior of the Ti-3.5Al-1.1Zr-2.5V titanium alloy under tension T.P. Tolmachev, D.V Zaytsev, R.R. Yakupov, G.P. Panfilov, P.E. Panfilov.....	38
Determination of influence of anti-friction components on the tribological properties of thread coatings T.N. Churikova, N.P. Samkova, R.A. Savray.....	46
The regularities of the relationship between the anomalies of physicochemical properties of nonferrous alloys and phase equilibrium diagrams K.Yu. Shakhnazarov.....	53
The influence of carbon nanotubes on the electric conductivity of thermosetting plastics and elastomers A.V. Shchegolkov, F.F. Komarov, I.D. Parfimovich, O.V. Milchanin, A.V. Shchegolkov, A.V. Khrobak, A.V. Semenkova.....	65
OUR AUTHORS.....	73

Коррозионно-механическое разрушение электросварных труб в нефтепромысловых средах высокой агрессивности

© 2020

Выбойщик Михаил Александрович^{*1,4}, доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»
Кудашов Дмитрий Викторович^{2,5}, кандидат технических наук, директор
Князькин Сергей Александрович^{3,6}, кандидат технических наук, начальник отдела промышленных испытаний
Федотова Анна Владимировна^{1,7}, аспирант кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»
Казадаев Дмитрий Сергеевич^{3,8}, ведущий инженер

¹Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

²Выксунский филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Выкса (Россия)

³ООО «ИТ-Сервис», Самара (Россия)

*E-mail: vma@63.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2797-5396>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7661-1591>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7180-9638>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8522-2654>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5382-0318>

Аннотация: Трубы, сваренные из специально подготовленной листовой стали, по сравнению с цельнотянутыми отличаются низкой себестоимостью, более высокой коррозионной стойкостью и стабильностью геометрических размеров. При обеспечении свойств сварного соединения на уровне основного металла они могут конкурировать с бесшовными трубами. Для освоения сварных труб из новых сталей требуются апробации длительными промышленными испытаниями в месторождениях с высокой агрессивностью добываемых сред. Необходимы сравнительные результаты по коррозионной стойкости основного металла и сварных соединений. Цель работы – получение информации о механизмах и кинетике коррозионно-механического разрушения и работоспособности электросварных труб в условиях длительной эксплуатации. Проведены промышленные (байпасные) испытания катушек электросварных труб из сталей 08ХМФЧА, 13ХФА, 09ГСФ и 20-КСХ на действующем нефтесборном коллекторе Мамонтовского месторождения Западной Сибири с высоким содержанием растворимых газов H₂S, CO₂ и бактериальной зараженностью. Определены скорости общей и локальной коррозии основного металла, сварного соединения и зоны нижней образующей трубы. Показаны особенности зарождения и развития коррозионного разрушения и изменения скорости общей и язвенной коррозии в зависимости от химического состава стали и времени ее эксплуатации. Определена взаимосвязь зависимости изменения скорости коррозионного разрушения с ростом времени эксплуатации от состава и строения продуктов коррозии. Для хромосодержащих сталей (08ХМФЧА и 13ХФА) концентрация хрома в продуктах коррозии является основным фактором пассивации поверхности. Предложен коэффициент пассивации, т. е. критерий оценки изменения скорости коррозии со временем эксплуатации.

Ключевые слова: коррозионное разрушение; углекислотная коррозия; бактериальная коррозия; продукты коррозии; сварные трубы; сварное соединение; механические свойства; нефтепромысловая среда; промышленные испытания; самопассивация.

Для цитирования: Выбойщик М.А., Кудашов Д.В., Князькин С.А., Федотова А.В., Казадаев Д.С. Коррозионно-механическое разрушение электросварных труб в нефтепромысловых средах высокой агрессивности // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3. С. 7–18. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-7-18.

ВВЕДЕНИЕ

К нефтепромысловым средам высокой агрессивности обычно относят среды, содержащие растворенные газы (CO₂, H₂S) и бактериальную зараженность, вызывающие несколько видов интенсивного коррозионного разрушения.

Интенсификация нефтедобычи и постоянное повышение агрессивности нефтепромысловых сред требуют систематического повышения эксплуатационных свойств труб нефтяного сортамента и совершенствование технологии их производства [1; 2]. Сохраняется конкуренция сварных и бесшовных труб. Более высокие корро-

зионные свойства сварных труб обусловлены тем, что в них зона повышенной ликвации располагается в центральной области стенки, в цельнотянутых – на внутренней поверхности труб, т. е. в зоне контакта металла с транспортируемой средой. Определяющим фактором является технология и качество производимых труб [3].

Разработка новых сталей и совершенствование технологии производства труб требуют апробации длительными промышленными испытаниями в условиях определенных месторождений [4]. Необходимы оценки работоспособности труб, скорости общей и локальной коррозии и их изменения в процессе эксплуатации.

Цель работы – получение информации о механизмах и кинетике коррозионно-механического разрушения и работоспособности электросварных труб из разных марок стали в условиях месторождений Западной Сибири.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ

Объекты исследований

Испытания проводили на электросварных трубах Ø219×8 мм, изготовленных из сталей 08ХМФЧА, 13ХФА, 09ГСФ и 20-кcx. Выбраны наиболее распространенные стали, используемые для производства нефтегазопроводных труб, которые представляют традиционные (09ГСФ и 20-кcx) и относительно новые (08ХМФЧА и 13ХФА) группы сталей. Сталь 08ХМФЧА дополнительно обрабатывали модификатором, содержащим церий, (проволока, 150 кг) для повышения стойкости к общей и бактериальной коррозии [5–7]. Химический состав и механические свойства представлены в таблицах 1 и 2.

Трубы изготовлены на Выксунском металлургическом заводе по обычной технологии с локальной термической обработкой сварного шва и последующей объемной термической обработкой. Металл исследуемых труб представлен однородной по толщине стенки ферритно-перлитной структурой. Цементит в перлите имеет тонкопластинчатую форму.

Методы испытаний

Использовали байпасные опытно-промышленные испытания как максимально приближенные к условиям эксплуатации [8]. Параллельно нефтесборному коллектору к. 43А Мамонтовского месторождения Западной Сибири ООО «РН-Юганскнефтегаз» создана байпасная линия, состоящая из патрубков длиной 500 мм, Ø219×8 мм, вырезанных из испытываемых труб (рис. 1).

Высокая минерализация, обводненность и повышенное содержание растворенных газов H₂S, CO₂ (таблица 3) определяют высокую агрессивность нефтепромысловых сред Мамонтовского месторождения и обеспечивают жесткие условия проводимых испытаний, что обусловило выбор этого месторождения местом испытаний. Испытания проводили в два этапа: 240 и 420 суток, что, по нашему мнению, вполне достаточно для установления равновесия между происходящими коррозионными процессами, позволяет оценить работоспособность труб и характер зависимости изменения интенсивности коррозионного разрушения от времени эксплуатации.

Методы исследований

После завершения испытаний байпасную линию демонтировали, разобрали на патрубки, разрезали на характерные участки, очистили от нефтепродуктов и подготовили образцы. Исследования образцов после промышленных испытаний выполняли согласно методике ООО «ИТ-Сервис»¹. В процессе выполнения работы изучали механизмы и кинетику развития коррозионных повреждений, что потребовало определения ряда свойств и обусловило использование следующих методов исследований.

1. Состояние и повреждение внутренней поверхности труб:

- визуальный осмотр;
- металлографический анализ поверхности и поперечных сечений: световая микроскопия – микроскоп марки GX51 фирмы “Olympus”, электронная сканирующая микроскопия – микроскоп марки XL-30 фирмы “Philips”.

2. Интенсивность коррозионного разрушения:

- определение скорости общей коррозии по утонению стенки трубы. Ультразвуковые измерения, толщиномер «Булат 2», 8 мест измерения в 3 сечениях, 4 измерения в точке (усреднение по 96 измерениям);

Таблица 1. Химический состав исследуемых сталей
Table 1. Chemical composition of steels under investigation

Марка стали	Массовая доля элементов, %														
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	N	Nb	Ti	V	Ca
08ХМФЧА	0,07	0,34	0,53	0,005	0,001	0,66	0,131	0,16	0,38	0,14	0,03	0,029	0,003	0,063	0,002
13ХФА	0,09	0,35	0,54	0,010	0,002	0,58	0,002	0,02	0,34	0,03	0,04	0,018	0,004	0,046	0,001
09ГСФ	0,10	0,57	0,56	0,015	0,003	0,05	0,002	0,01	0,38	0,02	0,05	0,033	0,004	0,053	0,002
20-кcx	0,21	0,26	0,55	0,010	0,006	0,02	0,003	0,03	0,25	0,05	0,07	0,040	0,002	0,001	<0,0005

¹ Методика «Проведение промышленных испытаний соединительных деталей нефтегазопроводов в условиях реальных нефтепроводов». Самара: ИТ-Сервис, 2012. 25 с.

Таблица 2. Механические свойства исследуемых сталей
Table 2. Mechanical properties of steels under investigation

Марка стали	Место вырезки образцов	Одноосное растяжение			Ударный изгиб (KCV), кгс/см ² при температуре испытаний (доля вязкой составляющей в изломе, %)				σт/σв
		σв, кгс/мм ²	σт, кгс/мм ²	δ5, %	-40° С	-50° С	-60° С	-70° С	
08ХМФЧА	Сварной шов	59,3	–	–	–	29,0	–	–	–
	Основной металл	60,9	50,6	27,7	26,0 (100)	25,9 (100)	25,0 (100)	24,0 (100)	0,88
13ХФА	Сварной шов	53,2	–	–	28,8	–	–	–	–
	Основной металл	59,2	48,9	30,0	24,7 (100)	17,8 (85)	14,5 (48)	14,5 (48)	0,83
09ГСФ	Сварной шов	55,1	–	–	–	20,5	–	–	–
	Основной металл	54,5	45,8	25	21,7 (100)	21,8 (100)	21,2 (100)	20,1 (100)	0,82
20-кхх	Сварной шов	58,7	–	–	3,2	–	–	–	–
	Основной металл	62,9	52,9	22,5	5,4 (0)	4,4 (0)	4,9 (0)	3,3 (0)	0,84



Рис. 1. Байпасная линия испытания труб на нефтесборном коллекторе к. 34А Мамонтовского месторождения ООО «РН-Юганскнефтегаз» и катушки, вырезанные из труб
Fig. 1. Bypass piping to test pipes on the oil gathering main k.34A of Mamontovskoye oilfield of LLC RN-Yuganskneftegaz and the spools cut from the pipes

– определение скорости локальной коррозии по глубине язвенных повреждений и/или канавки на нижней образующей трубы.

3. Строение, структура, фазовый и химический составы продуктов коррозии:

– фазовый состав: рентгеновский дифрактометр «ДРОН-3»;

– строение, структура и химический состав: электронный микроскоп марки XL-30 фирмы “Philips”

с энергодисперсионным анализатором фирмы “Edax”.

Высохшие продукты коррозии хрупкие, и их верхний слой легко отслаивается от основного металла. Для систематизации проводимых исследований и накопленной информации оценку строения и состава продуктов коррозии проводили по трем естественно возникающим поверхностям, показанным на рис. 2: А – наружная поверхность отслоившихся продуктов коррозии;

Таблица 3. Параметры эксплуатации и физико-химические характеристики транспортируемой жидкости на участке нефтесборного коллектора Ø219×8 мм ООО «РН-Юганскнефтегаз»
Table 3. The parameters of running and physical-chemical characteristics of the transported fluid within the area of the oil gathering main with Ø219×8 mm of LLC RN-Yuganskneftegaz

Объем перекачиваемой жидкости, м ³ /сут	1028	
Обводненность, %	93	
Расчетная скорость смеси, м/с	0,3–0,5	
Температура смеси, °С	60	
Давление, МПа	1,8	
рН	7,5	
Содержание компонентов, мг/дм ³	Cl ⁻	6035,0
	HCO ₃ ⁻	512,4
	Ca ²⁺	144,3
	Mg ²⁺	9,7
	K ⁺ +Na ⁺	3970,3
	Общая минерализация	10671,7
	CO ₂	69
	H ₂ S	28

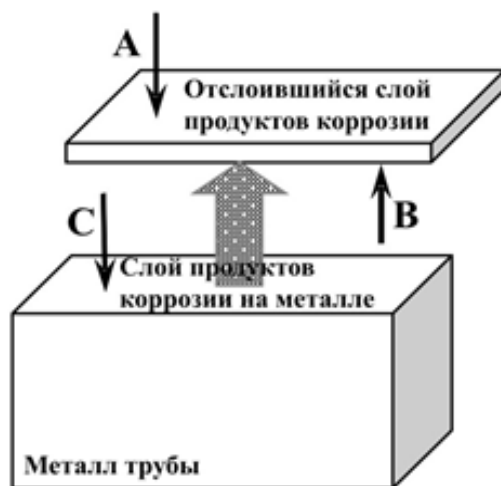


Рис. 2. Схема проведения исследований состава и строения продуктов коррозий после промышленных испытаний:

- A – наружная поверхность отслоившихся продуктов коррозии;
- B – внутренняя поверхность отслоившихся продуктов коррозии;
- C – слой продуктов коррозии, оставшихся на металле

Fig. 2. The scheme of the research of composition and structure of the corrosion products after the field tests:

- A – the outer surface of the detached corrosion products;
- B – the inner surface of the detached corrosion products;
- C – a layer of the corrosion products remained on metal

B – внутренняя поверхность отслоившихся продуктов коррозии; *C* – слой продуктов коррозии, оставшихся на металле. Такая схема наиболее полезна при изучении локальных мест интенсивной коррозии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

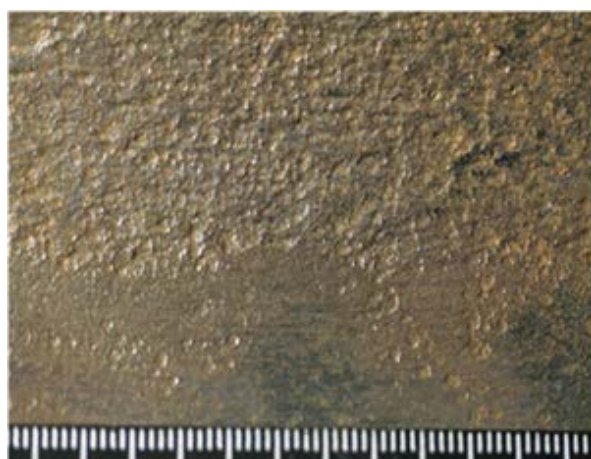
Интенсивность общей и локальной коррозии

Внутренняя поверхность труб после испытаний в течение 240 и 420 суток покрыта слоем отложений черного цвета и продуктов коррозии коричневого цвета. Продукты коррозии на трубах из сталей 08ХМФЧА и 13ХФА относительно плотные, а на сталях 09ГСФ и 20-кcx – более рыхлые. Область нижней образующей трубы наиболее подвержена коррозионному разрушению, в ней также проявляется более интенсивно локальная (язвенная) коррозия (рис. 3). Стали 09ГСФ и 20-кcx наиболее склонны к язвенной коррозии (рис. 3 б, рис. 3 д). Необходимо отметить, что на первом этапе испытаний (240 суток) проявление язвенной коррозии более интенсивное. В дальнейшем с увеличением срока

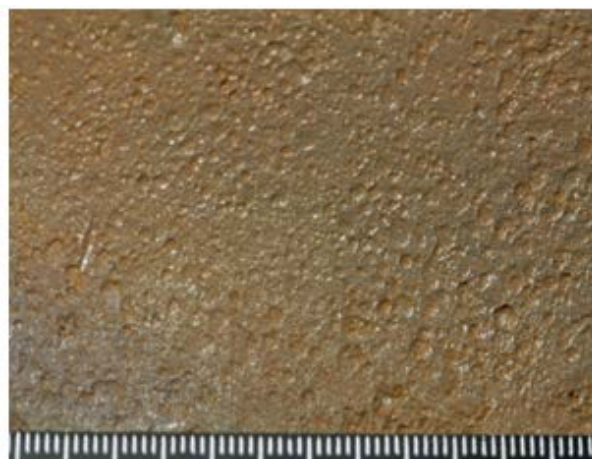
эксплуатации до 420 суток (второй этап испытаний) для сталей 08ХМФЧА, 13ХФА и 09ГСФ глубина имеющихся язвенных повреждений существенно не изменилась, что связано с пассивацией поверхности металла в полости язв продуктами коррозии. Скорость коррозии определяли после каждого этапа испытаний.

Общую коррозию оценивали по утонению стенки трубы, усредненные значения по толщине стенки и областей сварного соединения и нижней образующей трубы приведены в таблице 4. Скорость локальной коррозии определяли по глубине и диаметру поверхности язв (таблица 4, рис. 4). Графическое сравнение значений этих видов коррозии каждой из исследуемых сталей для наглядности показано на рис. 4 и рис. 5. Видно, что сталь 08ХМФЧА по всем показателям скорости коррозии (стенка, сварное соединение, нижняя образующая трубы, язвенная коррозия) имеет наиболее высокую коррозионную стойкость. По мере снижения коррозионной стойкости исследуемые стали располагаются в следующей последовательности: 08ХМФЧА – 13ХФА – 09ГСФ – 20-кcx.

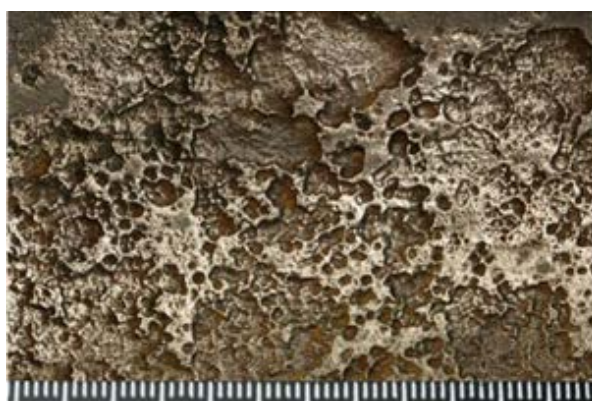
В литературе можно найти зависимости изменения скорости коррозии от времени при лабораторных [9] и стендовых испытаниях [10], но отсутствуют описания



a



b



c



d

Рис. 3. Внутренняя поверхность по нижней образующей труб, очищенная от продуктов коррозии после 420 суток испытаний: **a** – сталь 08ХМФЧА; **b** – сталь 13ХФА; **c** – сталь 09ГСФ; **d** – сталь 20-кcx
Fig. 3. Inner surface along the low generating lines of the pipes cleaned from the corrosion products after 420 full days of testing: **a** – 08HMFChA steel; **b** – 13HFChA steel; **c** – 09GSF steel; **d** – 20-ksh steel

при эксплуатации в промышленных условиях. Два срока испытаний (240 и 420 суток) позволяют получить некоторые представления об изменении скорости коррозии со временем эксплуатации и, соответственно, о происходящих процессах самопассивации. Для условной оценки изменения интенсивности коррозионного разрушения со времени эксплуатации предлагаем использовать коэффициент пассивации, представляющий относительное изменение скорости коррозии за относительное изменение времени эксплуатации:

$$K_{B(n)} = \frac{K_V}{K_t},$$

где $K_V = \frac{V_n - V_1}{V_1}$;

$$K_t = \frac{t_n - t_1}{t_1};$$

V_1 и V_n – скорости коррозии на первом и n -м этапах испытаний;

t_1 и t_n – время первого и n -го этапов испытаний соответственно.

Отрицательное значение K_B свидетельствует о затухании процессов коррозии со временем эксплуатации и пассивации металла.

Значения K_B (таблица 4) для всех видов и мест коррозии кроме области нижней образующей трубы находится в пределах от $-0,5$ до $-0,8$, что свидетельствует о более чем двукратном уменьшении скорости коррозии. Это говорит о том, что при установившемся термодинамическом равновесии рост защитных свойств продуктов коррозии преобладает над скоростью коррозионного разрушения.

В области нижней образующей трубы основным фактором разрушения является эрозийный износ. Продукты коррозии удаляются и не защищают поверхность металла.

Соответственно, K_B близок к нулю. Положительные значения K_B свидетельствуют об ускорении коррозионного разрушения со временем эксплуатации.

Строение и состав продуктов коррозии

Исследование структуры, химического и фазового состава показало, что продукты коррозии многофазны и состоят из оксидов, гидроксидов, карбонатов, хлоридов, сульфидов и механических смесей этих фаз. Такой состав продуктов коррозии типичен для металлических конструкций, работающих в нефтепромысловых углекислых средах с повышенным содержанием H_2S и Cl [11–13]. Анализ состава и структуры трех характерных продольных поверхностей (A , B и C , рис. 2) и поперечных сечений позволил выявить особенности строения продуктов коррозии на внутренней поверхности труб из исследуемых сталей.

Вид поверхностей A , B и C и их химический состав, усредненный по десяти точкам измерений, показаны на рис. 6 и в таблице 5 для продуктов коррозии, образовавшихся на внутренней поверхности труб из стали 13ХФА после 420 суток эксплуатации. Необходимо отметить, что в хромосодержащих сталях 13ХФА и 08ХМФЧА продукты коррозии имеют близкое строение и следующие особенности.

Наружная поверхность продуктов коррозии (поверхность A) рыхлая, многофазная и состоит из оксидов, сульфидов, карбонатов и их механической смеси; имеются отдельные участки тонких сульфидов и участки с повышенным содержанием хлоридов.

Внутренняя поверхность отслоившихся продуктов коррозии (поверхность B) имеет два подслоя: верхний – рыхлый, представляющий скопления кристаллов карбонатов осадочного происхождения, и нижний – более гладкий и плотный с более высоким содержанием хрома и хлорсодержащих фаз, присутствуют отдельные островки сульфидов железа.

Таблица 4. Скорость общей и локальной коррозий исследуемых сталей за 240 и 420 суток испытаний
Table 4. The rate of general and local corrosions of steels under the study for 240 and 420 full days of tests

Марка стали	Скорость общей коррозии, мм/год									Скорость язвенной коррозии, мм/год			
	Стенка трубы			Сварной шов			Нижняя образующая трубы			По толщине стенки			
	За 240 суток	За 420 суток	K_B	За 240 суток	За 420 суток	K_B	За 240 суток	За 420 суток	K_B	Глубина язв, мм	За 240 суток	За 420 суток	K_B
08ХМФЧА	0,2	0,09	-0,7	0,2	0,08	-0,8	0,4	0,24	-0,5	0,41	0,62	0,35	-0,5
13ХФА	0,25	0,15	-0,5	0,26	0,13	-0,7	0,5	0,44	-0,1	0,5	0,76	0,43	-0,5
09ГСФ	0,33	0,13	-0,8	0,47	0,24	-0,6	0,5	0,5	0,0	1,0	1,5	0,86	-0,5
20-кcx	-	0,16	-	-	0,32	-	-	0,91	-	1,2	-	1,04	-

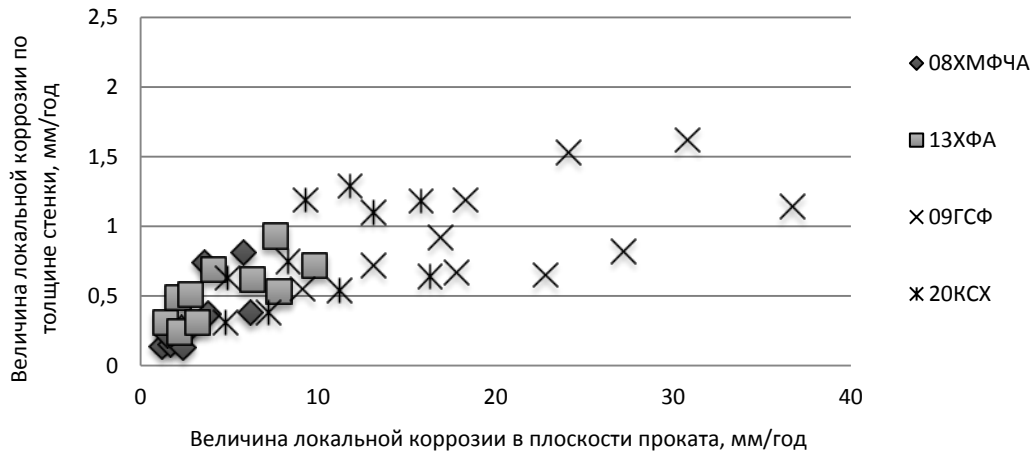


Рис. 4. Скорость локальной коррозии по толщине стенки и в плоскости прокатки труб из сталей 08ХМФЧА, 13ХФА, 09ГСФ и 20-кcx при эксплуатации 420 суток
Fig. 4. The rate of local corrosion through the depth of the wall and in the rolling plane of pipes made of 08HMFChA, 13HFА, 09GSF, and 20-ksh steels when in operation for 420 full days

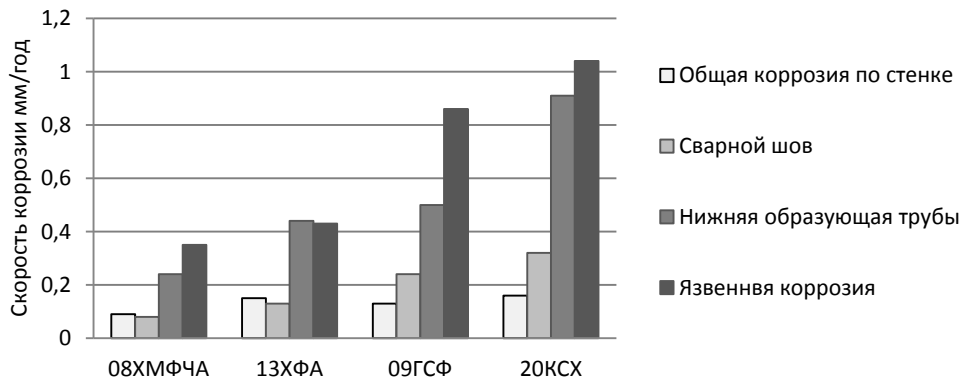


Рис. 5. Скорости коррозии труб из сталей 08ХМФЧА, 13ХФА, 09ГСФ и 20-кcx при эксплуатации 420 суток
Fig. 5. The rate of corrosion of the pipes made of 08HMFChA, 13HFА, 09GSF, and 20-ksh steels when in operation for 420 full days

Слой продуктов коррозии, оставшихся на металле (поверхность С), относительно ровный, содержит карбонаты и гидроксиды, имеет повышенное содержание хрома (до 5,5 мас. %) и повышенное содержание хлоридов (более 5 мас. %).

Для сталей 13ХФА и 08ХМФЧА четко выражено двухслойное строение продуктов коррозии, подробно описанное в работе [14]: верхний слой – рыхлый со многими продольными и поперечными трещинами и следами разрушения, в составе преобладают сульфиды и карбонаты осадочного происхождения; нижний слой – плотный, обогащенный хромом, состоит из карбонатов железа, оксидов и гидроксидов, образовавшихся при взаимодействии металла с агрессивной углекислотной средой, насыщенной H_2S и ионами хлора.

В зависимости от плотности и сплошности слоя карбонатов железа и хромосодержащей фазы, ионы хлора концентрируются перед слоем карбонатов железа или проникают через слой на границу раздела продуктов коррозии и металла.

Из доступных легирующих элементов хром оказывает наиболее существенное влияние на изменение механических и коррозионных свойств [15–17]. Он обогащает продукты коррозии, образует аморфную фазу $Cr(OH)_3$, которая пассивирует металл и значительно повышает стойкость сталей к общей и язвенной углекислотной коррозии [17; 18]. По механизму влияния хромосодержащей фазы на коррозионную стойкость существуют два мнения: сама фаза образует сплошной слой, препятствующий контакту агрессивной среды с поверхностью металла [17; 18], фаза $Cr(OH)_3$ повышает сплошность слоя карбоната железа $FeCO_3$, основного продукта углекислотной коррозии, «залечивая» образующиеся в нем трещины и другие несплошности [13; 19].

Микробиологические исследования

Постоянное увеличение объема и агрессивности биокоррозии нефтепромыслового оборудования обусловило изучение механизма процесса и методов его

исследования [20; 21]. Стойкость к микробиологической коррозии является одной из важнейших характеристик используемых сталей. В соответствии с методикой² нами проведены исследования. В результате посева на селективные питательные среды соскобов с внутренней поверхности исследуемых труб получены значения показателей микробиологической активности, приведенные в таблице 6.

Для Мамонтовского месторождения характерно большое родовидовое разнообразие бактерий. Подтоварные воды Мамонтовского месторождения также заражены планктонными формами коррозионноопас-

ных микроорганизмов ($10^2 \div 10^5$ кл/мл). За время эксплуатации (420 суток) на внутренней поверхности труб сформировался биопленок коррозионно-опасных бактерий: сульфатовосстанавливающих, сероокисляющих (тионовых) и железоокисляющих. Углеводородокисляющие бактерии не обнаружены. Можно отметить, что для сталей 08ХМФЧА и 13ХФА количество клеток каждой группы микроорганизмов нефтяного биопленка не превышает 10^2 кл/г, и их активность не более 20 %, что находится в рамках средних показателей. Стойкость к бактериальной коррозии хромосодержащих сталей повышается модифицированием РЗМ.

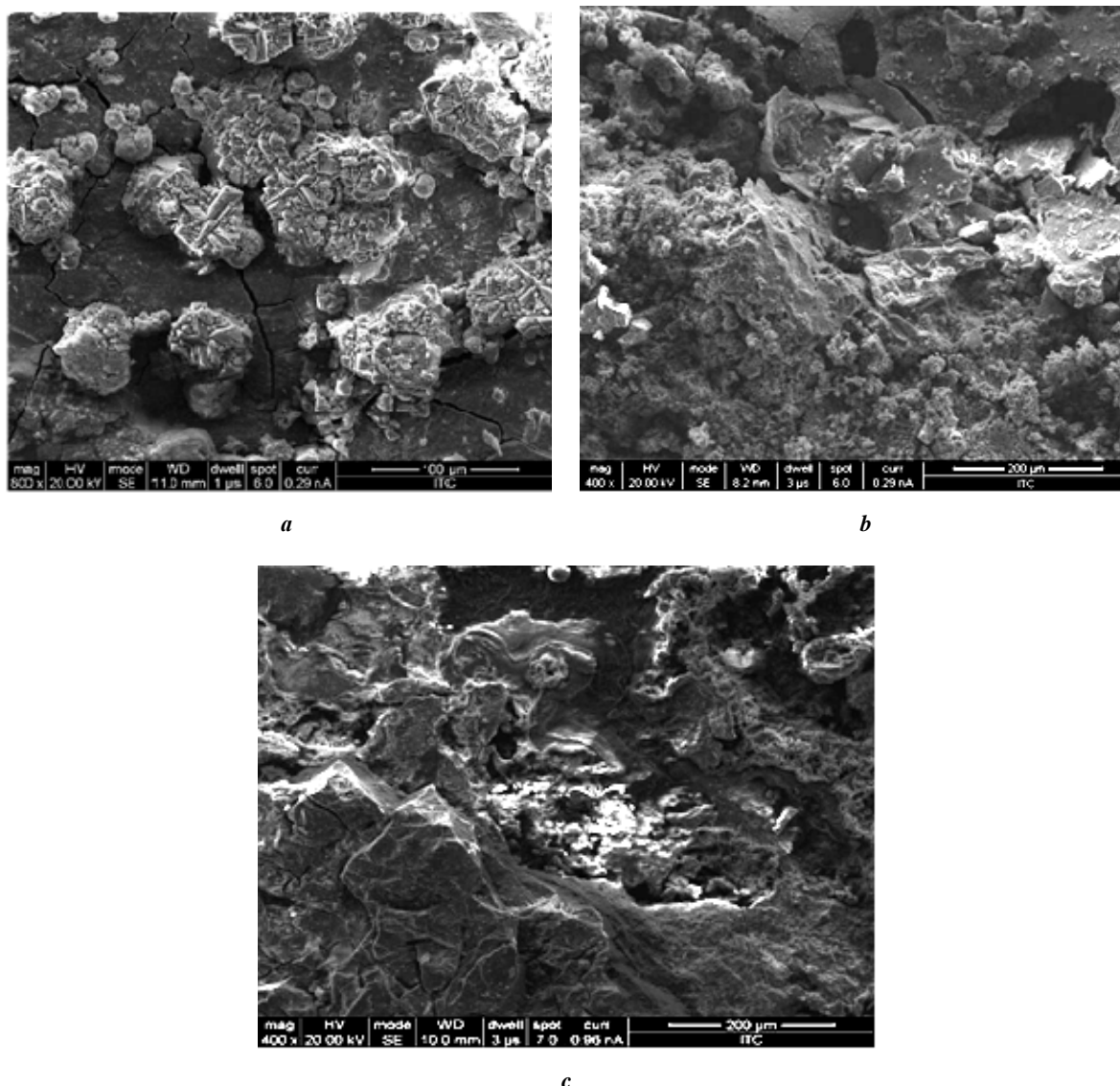


Рис. 6. Структура и химический состав трех характерных плоскостей: (а – поверхность А; б – поверхность В; с – поверхность С)

продуктов коррозии труб из стали 13ХФА после 420 суток испытаний

Fig. 6. Structure and chemical composition of three typical planes:

(a – surface A; b – surface B; c – surface C)

of the corrosion products of pipes made of 13HFA steel after 420 full days of tests

² Методика № 004-07 «Оценка показателей бактериальной коррозии образцов стали и коррозионных отложений в среде бактерий нефтяного биопленка». Самара: Самарский инженерно-технический центр, 2010.

Таблица 5. Химический состав исследуемых поверхностей А, В и С
Table 5. Chemical composition of A, B, and C surfaces under the study

Химический состав исследуемой поверхности, % массы	O	Si	S	Cl	Ca	Cr	Fe
Поверхность А	37,5	0,5	12,0	0,8	0,3	0,15	ост.
Поверхность В	28,0	0,56	0,8	2,06	0,57	1,4	ост.
Поверхность С	27,3	0,6	0,38	5,6	0,32	1,4	ост.

Таблица 6. Результаты микробиологических исследований продуктов коррозии на внутренней поверхности труб после 420 суток эксплуатации
Table 6. The results of microbiological research of the corrosion products on the inner surface of pipes after 420 full days of normal operation

№ п/п	Марка стали (точка отбора)	Количество клеток СВБ*, кл/г соскоба	Индекс активности, %	Количество клеток (ТБ**), кл/г соскоба	Индекс активности, %	Количество (ЖБ***), кл/г соскоба	Индекс активности, %
		Результаты идентификации		Результаты идентификации		Результаты идентификации	
1	08ХМФЧА	10 ²	17	10 ¹	17	10 ²	17
		Desulfovibrio sp., Desulfotomaculum sp., Desulfonema sp.		Thiovulum majus, Thiobacillus thiooxidans		Thiobacillus ferrooxidans, Siderococcus limoniticus	
2	13ХФА	10 ²	20	10 ²	17	10 ²	17
		Desulfovibrio sp., Desulfotomaculum sp.		Thiovulum majus, Thiobacillus thiooxidans		Thiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans	
3	09ГСФ	10 ⁴	100	10 ²	17	10 ²	17
		Desulfovibrio sp., Desulfotomaculum sp.		Thiovulum majus, Thiobacillus thiooxidans		Siderococcus limoniticus, Leptothrix sp.	
4	20-кcx	10 ⁴	100	10 ²	17	10 ²	17
		Desulfovibrio sp., Desulfotomaculum sp., Desulfobacter sp.		Thiovulum majus, Thiobacillus thiooxidans		Thiobacillus ferrooxidans, Siderococcus limoniticus	

Примечание. *СВБ – сульфат-восстанавливающие бактерии;

**ТБ – тионовые бактерии;

***ЖБ – железобактерии.

ВЫВОДЫ

1. Существенного различия механических свойств и коррозионной стойкости основного металла и сварного соединения труб исследованных марок сталей не обнаружено.

2. Преобладающим фактором коррозионно-механического разрушения труб является углекислотная коррозия, ускоренная ионами хлора. Бактериальная коррозия не приводит к значительной интенсификации процесса разрушения.

3. Наиболее интенсивное коррозионное разрушение, сопоставимое по значению с максимальной скоростью

язвенной коррозии, происходит в области нижней образующей трубы и вызвано абразивным износом. Хромосодержащие стали 08ХМФЧА и 13ХФА по показателям скорости общей (<0,15 мм/год) и локальной (<0,43 мм/год) коррозий более стойкие к коррозионно-механическому разрушению.

4. Снижение скоростей общей и язвенной коррозий в 2–2,5 раза при увеличении времени эксплуатации с 240 до 420 суток для сталей 08ХМФЧА и 13ХФА обусловлено пассивацией поверхности продуктами коррозии, содержащими аморфную фазу Cr(OH)₃.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надёжности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. М.: ВНИИОЭНГ, 2005. 332 с.
2. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования. М.: ВНИИОЭНГ, 2003. 188 с.
3. Выбойщик Л.М., Лучкин Р.С., Платонов С.Ю. Структурный фактор коррозионно-механической прочности сварных соединений нефтепромысловых труб // Сварочное производство. 2008. № 6. С.12–16.
4. Tetyueva T.V., Revyakin V.A., Ioffe A.V., Denisova T.V. Corrosion-mechanical fracture of tube steels in operation // Metal Science and Heat Treatment. 2013. Vol. 54. № 9-10. P. 512–518.
5. Голубцов В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. Челябинск: РосНИТИ, 2006. 423 с.
6. Беликов С.В., Сергеева К.И., Карабаналов М.С., Россина Н.Г., Попов А.А. Изучение структуры неметаллических включений в стали марки 13ХФА и их влияния на инициирование процессов питтингообразования // Фундаментальные исследования. 2012. № 11-2. С. 367–372.
7. Дуб В.С., Сафронов М.А., Мовчан М.А., Иоффе А.В., Тазетдинов В.И., Живых Г.А. Влияние технологии внепечной обработки на типы образующихся неметаллических включений и коррозионной стойкости стали // Электрометаллургия. 2016. № 5. С. 3–15.
8. Выбойщик М.А., Иоффе А.В., Кудашов Д.В., Федотова А.В., Миронова Ю.В. Коррозионно-механическое разрушение фасонных деталей трубопроводных систем в месторождениях с высоким содержанием CO₂ // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 5. С. 27–32.
9. Борисенкова Е.А., Ионов М.К. Механизм образования защитного слоя продуктов углекислотной коррозии на низкоуглеродистых сталях с 1% хрома // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2015. № 3. С. 195–200.
10. Кудашов Д.В. Испытание коррозионной стойкости труб из стали 05ХГБ // Территория НЕФТЕГАЗ. 2015. № 12. С. 133–135.
11. Выбойщик М.А., Иоффе А.В. Разработка стали, стойкой к углекислотной коррозии в нефтедобываемых средах // Перспективные материалы. Т. 7. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. С. 115–160.
12. Sun J., Sun C., Lin X., Cheng X., Liu H. Effect of chromium on corrosion behavior of P₁₁₀ steels in CO₂-H₂S environment with high pressure and high temperature // Materials. 2016. Vol. 9. № 3. P. 200.
13. Li D.-P., Zhang L., Yang J.-W., Lu M.-X., Ding J.H., Liu M.-L. Effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of pipeline steel under the coexistence of H₂S and CO₂ // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2014. Vol. 21. № 4. P. 388–394.
14. Выбойщик М.А., Иоффе А.В., Тетюева Т.В., Ревякина В.А., Грузков И.В. Деградация и разрушение нефтегазопроводных труб в средах с высоким содержанием углекислого газа и ионов хлора // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 4. С. 29–36.
15. Зырянов А.О., Выбойщик М.А., Иоффе А.В., Тетюева Т.В., Чистопольцева Е.А. Влияние легирования сталей хромом и ванадием на интенсивность углекислотной коррозии // Металловедение и термическая обработка металлов. 2019. № 11. С. 57–63.
16. Recommended practice for corrosion management of pipelines in oil and gas production and transportation / eds. B. Kermani, T. Chevrot. New York: CRC Press, 2017. 110 p.
17. Guo S., Xu L., Zhang L., Chang W. Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO₂ environments // Corrosion Science. 2012. Vol. 63. P. 246–258.
18. Li W., Xiong Y., Brown B., Kee K.E., Nescic S. Measurement of wall shear stress in multiphase flow and its effect on protective FeCO₃ corrosion product layer removal // NACE – International Corrosion Conference Series. 2015. Vol. 2015. P. 113704.
19. Sun J., Liu W., Chang W., Zhang Z., Li Z., Yu T., Lu M. Characteristics and formation mechanism of corrosion scales on low-chromium X65 steels in CO₂ environment // Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica. 2009. Vol. 45. № 1. P. 84–90.
20. Зайцева О.В., Кленова Н.А., Бородина О.И., Йоффе А.В., Тетюева Т.В. Разработка комплексной методики исследования биопленки, включающей биохимические и микробиологические методы исследования и высокоразрешающую растровую электронную микроскопию // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. 2006. № 7. С. 60–65.
21. Иоффе А.В., Ревякин В.А., Сачкова Е.Н., Тетюева Т.В., Титлова О.И. Способ сравнительной оценки стойкости сталей к биологической коррозии: патент РФ № 2396544 от 15.06.2009.

REFERENCES

1. Zavyalov V.V. *Problemy ekspluatatsionnoy nadezhnosti truboprovodov na pozdney stadii razrabotki mestorozhdeniy* [Problems of pipeline operation reliability on late stage of fields development]. Moscow, VNIIOENG Publ., 2005. 332 p.
2. Markin A.N., Nizamov R.E. *CO₂-korroziya neftepromyslovogo oborudovaniya* [CO₂-corrosion of oilfield equipment]. Moscow, VNIIOENG Publ., 2003. 188 p.
3. Vyboyschik L.M., Luchkin P.S., Platonov S.Yu. Structural factor of corrosion-mechanical strength of welded joints of oilfield pipes. *Svarochnoe proizvodstvo*, 2008, no. 6, pp.12–16.
4. Tetyueva T.V., Revyakin V.A., Ioffe A.V., Denisova T.V. Corrosion-mechanical fracture of tube steels in operation. *Metal Science and Heat Treatment*, 2013, vol. 54, no. 9-10, pp. 512–518.
5. Golubtsov V.A. *Teoriya i praktika vvedeniya dobavok v stal' vne pechi* [Theory and practice of introducing additives into steel outside the furnace]. Chelyabinsk, RosNITI Publ., 2006. 423 p.
6. Belikov S.V., Sergeeva K.I., Rossina N.G., Popov A.A., Karabanalov M.S. Study of nonmetallic inclusions structure in 13CRV steel and their effects on initiation

- the processes of pitting formation. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2012, no. 11-2, pp. 367–372.
7. Dub V.S., Safronov A.A., Movchan M.A., Ioffe A.V., Tazetdinov V.I., Zhivykh G.A. Effect of a secondary metallurgy technology on the types of forming nonmetallic inclusion and the corrosion resistance of steel. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, vol. 2016, no. 12, p. 1135–1144.
 8. Vyboishchik M.A., Ioffe A.V., Kudashov D.V., Fedotova A.V., Mironova Yu.V. Corrosion-and-mechanical destruction of shaped components of pipeline systems at field with high content of CO₂. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2020, no. 5, pp. 27–32.
 9. Borisenkova E.A., Ionov M.K. Patterns and stages of forming a protective layer of CO₂-corrosion products of low-alloy steel with 1% Cr. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya Tekhnicheskie nauki*, 2015, no. 3, pp. 195–200.
 10. Kudashov D.V. Corrosion text of 05XGB steel pipes. *Territoriya NEFTEGAZ*, 2015, no. 12, pp. 133–135.
 11. Vyboishchik M.A., Ioffe A.V. Development of steel resistant to carbon dioxide corrosion in oilfield media. *Perspektivnye materialy*. Togliatti, TGU Publ., 2017. Vol. 7, pp. 115–160.
 12. Sun J., Sun C., Lin X., Cheng X., Liu H. Effect of chromium on corrosion behavior of P₁₁₀ steels in CO₂-H₂S environment with high pressure and high temperature. *Materials*, 2016, vol. 9, no. 3, p. 200.
 13. Li D.-P., Zhang L., Yang J.-W., Lu M.-X., Ding J.H., Liu M.-L. Effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of pipeline steel under the coexistence of H₂S and CO₂. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2014, vol. 21, no. 4, pp. 388–394.
 14. Vyboishchik M.A., Ioffe A.V., Tetyeva T.V., Revyakin V.A., Gruzkov I.V. Degradation and destruction of oil and gas pipes in environmental with high content of carbon dioxide and chlorine ions. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2020, no. 4, pp. 29–36.
 15. Zyryanov A.O., Vyboishchik M.A., Ioffe A.V., Tetyeva T.V., Chistopol'tseva E.A. Effect of chromium and vanadium alloying of steels on the intensity of carbon dioxide corrosion. *Metal Science and Heat Treatment*, 2020, vol. 61, no. 11-12, pp. 731–737.
 16. Kermani B., Chevrot T., eds. *Recommended practice for corrosion management of pipelines in oil and gas production and transportation*. New York, CRC Press, 2017. 110 p.
 17. Guo S., Xu L., Zhang L., Chang W. Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO₂ environments. *Corrosion Science*, 2012, vol. 63, pp. 246–258.
 18. Li W., Xiong Y., Brown B., Kee K.E., Nescic S. Measurement of wall shear stress in multiphase flow and its effect on protective FeCO₃ corrosion product layer removal. *NACE – International Corrosion Conference Series*, 2015, vol. 2015, p. 113704.
 19. Sun J., Liu W., Chang W., Zhang Z., Li Z., Yu T., Lu M. Characteristics and formation mechanism of corrosion scales on low-chromium X65 steels in CO₂ environment. *Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica*, 2009, vol. 45, no. 1, pp. 84–90.
 20. Zaytseva O.V., Klenova N.A., Borodina O.I., Ioffe A.V., Tetyeva T.V. A complex technique biofilm analysis including biochemical and microbiological investigation methods and high-resolution raster electronic microscopy. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennonauchnaya seriya*, 2006, no. 7, pp. 60–65.
 21. Ioffe A.V., Revyakin V.A., Sachkova E.N., Tetyeva T.V., Titlova O.I. *Sposob sravnitel'noy otsenki stoykosti staley k biologicheskoy korrozii* [Method for comparative evaluation of steels resistance to biological corrosion], patent RF no. 2396544, 2009.

Stress-corrosion fracture of electric-welded pipes in the high-aggressiveness oilfield mediums

© 2020

Mikhail A. Vyboishchik^{*1,4}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
professor of Chair “Nanotechnologies, Material Sciences and Mechanics”

Dmitry V. Kudashov^{2,5}, PhD (Engineering), Director

Sergey A. Knyazkin^{3,6}, PhD (Engineering), Head of Department of Field Tests

Anna V. Fedotova^{1,7}, postgraduate student of Chair “Nanotechnologies, Material Sciences and Mechanics”

Dmitry S. Kazadaev^{3,8}, Leading Engineer

¹Togliatti State University, Togliatti (Russia)

²Vyksa branch of the National University of Science and Technology “MISiS”, Vyksa (Russia)

³LLC IT-Service, Samara (Russia)

*E-mail: vma@63.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2797-5396>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7661-1591>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7180-9638>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8522-2654>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5382-0318>

Abstract: Pipes welded from specially prepared sheet steel, in comparison with the seamless drawn ones, are characterized by the low cost, higher corrosion resistance, and dimensional stability. When ensuring the properties of a welded joint at the base metal level, they can compete with seamless pipes. To start using welded pipes made of new steels, long-term field tests in fields with high aggressiveness of extracted fluids are required. It is necessary to have the comparative results on corrosion resistance of the base metal and welded joints. The paper aimed at obtaining information on the mechanisms

and kinetics of stress-corrosion fracture and the operating ability of electric-welded pipes during continuous service. The authors carried out the field (bypass) tests of the electric-welded pipe spools made of 08HMFChA, 13HFA, 09GSF, and 20-KSH steels on the operating oil gathering main of Mamontovskoye oilfield of Western Siberia with the high content of H₂S and CO₂ dissolved gases and bacterial contamination. The study identified the rates of general and local corrosions of base metal, welded joints, and the area of low generating lines of the pipe. The study showed the peculiarities of corrosion fracture initiation and development and change in the rate of general and pit corrosions depending on the chemical composition of steel and its running time. The authors identified the interrelation of the dependence of change in the rate of corrosion fracture with the increase in the running time on the composition and structure of the corrosion products. For the chromic steels (08HMFChA and 13HFA), chromium concentration in the corrosion products is the main factor of surface passivation. The authors proposed the passivation coefficient, in other words, the criterion for evaluation of change in the corrosion rate during running time.

Keywords: corrosion fracture; carbon dioxide corrosion; bacterial corrosion; corrosion products; welded pipes; welded joint; mechanical properties; oilfield medium; field tests; self-passivation.

For citation: Vyboyshchik M.A., Kudashov D.V., Knyazkin S.A., Fedotova A.V., Kazadaev D.S. Stress-corrosion fracture of electric-welded pipes in the high-aggressiveness oilfield mediums. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 3, pp. 7–18. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-7-18.

Электропроводящие композиты на основе эпоксидной смолы, модифицированной графеном

© 2020

Герасимова Алёна Владимировна^{*1,2}, исследователь, преподаватель-исследователь

Меметов Нариман Рустемович^{1,3}, кандидат технических наук,

доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Ткачев Алексей Григорьевич^{1,4}, доктор технических наук, профессор,

заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Ягубов Виктор Сахибович^{1,5}, аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

¹Тамбовский государственный технический университет, Тамбов (Россия)

*E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1912-6642>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7449-5208>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5099-9682>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4855-0530>

Аннотация: Разработка композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных углеродными наноструктурами, является перспективным направлением научных исследований, поскольку их применение позволяет значительно улучшить функциональные свойства полимеров по сравнению с другими модификаторами. Работа посвящена исследованию электропроводящих свойств эпоксидной смолы (ЭС), модифицированной расширенным соединением графита (РСГ), которое предварительно модифицировали фенолформальдегидной смолой (ФФС) путем ультразвуковой обработки в водном растворе. Полученную концентрированную дисперсию РСГ с ФФС флокулировали с помощью уксусной кислоты, фильтровали и промывали водой. Водную пасту РСГ, модифицированного ФФС, вводили в матрицу ЭС методом механического перемешивания на трехвалковой мельнице. Доказано, что модификация РСГ ФФС перед введением в эпоксидную матрицу способствует лучшему распределению углеродного материала, а также уменьшению размеров агрегатов его частиц. Проведены исследования электропроводности композитов, полученных методом горячего отверждения, в результате которых установлено, что максимальной электропроводностью – $6,2 \times 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ обладали образцы на основе ЭС, содержащие 9 масс. % графита, модифицированного ФФС, что на 2 порядка выше электропроводности образцов с применением графита без предварительной обработки. Порог перколяции наблюдался при 3 масс. % графита в эпоксидном композите. Полученные результаты доказывают, что использование РСГ, модифицированного ФФС в качестве наполнителя ЭС, позволяет достичь более высоких значений электропроводности, чем с применением необработанного РСГ. Кроме того, применение ФФС для модифицирования РСГ имеет преимущество перед другими ПАВ, поскольку за счет взаимодействия активных молекул ФФС с молекулами ЭС не требуется дальнейшее удаление ПАВ из композита.

Ключевые слова: электропроводящие композиты; эпоксидная смола; фенолформальдегидная смола; графен; графеновые нанопластины; ЭС; ЭД-22; ФФС; РСГ; ГНП.

Для цитирования: Герасимова А.В., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г., Ягубов В.С. Электропроводящие композиты на основе эпоксидной смолы, модифицированной графеном // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3. С. 19–25. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-19-25.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка наномодифицированных композиционных материалов является одним из популярных направлений научных исследований [1]. Внедрение проводящих углеродных наноматериалов в изолирующую полимерную матрицу позволяет изготавливать электропроводящие композиты [2], которые могут найти свое применение в электротехнической, автомобильной, аэрокосмической промышленности. За счет высокой теплопроводности их используют для рассеивания тепла [3] и предотвращения накопления статического заряда [4]. В качестве полимерной диэлектрической матрицы при изготовлении композита наиболее часто применяется эпоксидная смола (ЭС). Это обусловлено высокими показателями прочности и адгезией ЭС к различным материалам. Тем не менее ЭС является изолятором,

способным накапливать электрический заряд, что может привести к поражению электрическим током, выходу из строя электронного устройства и даже взрыву. Для повышения электропроводности эпоксидных композитов в их состав вводят наполнители-модификаторы, в качестве которых используют различные порошки металлов, электропроводящие полимеры, такие как полипиррол [5], полианилин [6] и углеродные наноструктуры (углеродные нанотрубки, графен и др.). Последние наиболее применимы в качестве модификаторов, так как углеродные нанотрубки [7], восстановленный оксид графена [8] или графеновые нанопластины (ГНП) даже в малых долях оказывают существенное влияние на электрическую проводимость и другие электропроводящие характеристики композитов [9]. Авторы работы [10] достигали значения электропроводности 10^{-2} См/м в композиционном материале из ЭС и нанокремнистого

модификатора, полученного путем сжатия меламинаовой пены и оксида графена при содержании сухого вещества 5 мг/мл. А. Kernin и его коллеги в своих экспериментах [11] установили, что наилучший результат по повышению электропроводности ЭС до 10^{-1} См/м достигался при введении в ее состав 0,5 масс. % однослойного восстановленного оксида графена. При использовании графена той же формы, но предварительно отожженного в присутствии оксида алюминия, авторы работы [12] получали электропроводящие полимеры на основе ЭС, модифицированной 1,2 масс. % углеродного материала, которые обладали удельной электропроводностью 40,2 См/м.

Хороших результатов также удалось достичь, используя в качестве модификатора композита графеновые нанопластины (ГНП). В работе [13] сообщалось, что при содержании 6 масс. % графена в эпоксидном композите его электропроводность возрастала до $1,047 \times 10^{-10}$ См/м, при том что чистая ЭС обладала значением $3,37 \times 10^{-10}$ См/м. В литературе встречаются данные, где электропроводность композитов, модифицированных 1 об. % ГНП, составляла 10^{-4} См/м [14], 3 масс. % – 10^{-2} См/м [15]. Другим материалом для изготовления композитов данного типа является интеркалированный графит, его также называют РСГ. Y.-J. Yim, S.-J. Park в работе [16] изучали влияние модифицирования эпоксидных композитов гибридным наполнителем на основе расширенного соединения графена (РСГ) на электропроводящие свойства. Исходя из результатов измерений удельного объемного сопротивления, вычисляли электропроводность полученных материалов. В результате максимальное значение электропроводности составляло $45,41 \times 10^{-3}$ См/см. По мнению авторов, увеличения значений электрической проводимости удалось достичь за счет предварительной модификации РСГ, заключающейся в осаждении частиц серебра на его поверхности. Это позволило увеличить число электропроводящих контактов между частицами РСГ в эпоксидном композите. Недостатком данного способа является необходимость применять дорогостоящий металл – Ag, а также сложность и трудоемкость процесса декорирования поверхности РСГ Ag. В исследовании [17] сообщалось об обработке РСГ связующим агентом АП-9307 в бутаноле для последующей модификации ЭС. В результате электропроводность синтезированных композитов была увеличена на 5 порядков относительно исходной ЭС.

Цель работы – исследование влияния применения расширенного соединения графена, модифицированного фенолформальдегидной смолой, на электропроводность композитов на основе эпоксидной смолы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения электропроводящих композитов на основе ЭС в качестве наполнителя использовали РСГ, а также РСГ, предварительно модифицированное поверхностно-активным веществом (ПАВ). РСГ получали методом расширения графита персульфатом аммония в серной кислоте после его гидролиза и промывки дистиллированной водой. Более подробно методика получения РСГ описана в работе [18].

Микроструктуру РСГ исследовали на сканирующем электронном микроскопе “Cross Beam Neon 40” (“Carl Zeiss”, Германия). Внешне РСГ представляло собой пасту, содержащую 1 масс. % сухого вещества.

В качестве ПАВ использовали ФФС, которое химически связывалось и взаимодействовало с другими молекулами ЭС. Применение ФФС позволило исключить необходимость удаления ПАВ из конечного продукта.

Резольная водорастворимая ФФС «Фенотам-GR-326» получена от промышленной группы ПАО «Крата» (Тамбов, Россия). Ее главными преимуществами являются высокое содержание сухих веществ в составе и пониженное содержание токсичных продуктов (свободного фенола, свободного формальдегида).

Срок годности смол варьируется в зависимости от температуры хранения:

- 1,5 месяца при температуре от +10 до +12 °С;
- 1 месяц при температуре от +10 до +20 °С.

В качестве основы композиционного материала использовали диановую ЭС ЭД-22 (ЗАО «Завод органических продуктов», Дзержинск, Россия). ЭД-22 представляет собой растворимый и плавкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана. Наиболее часто данная марка ЭС используется в электротехнической, радиоэлектронной промышленности, авиа-, судостроении и машиностроении, в строительстве, в качестве компонента заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армирования пластиков.

Методика модифицирования РСГ ФФС

Для модифицирования РСГ в лабораторном стакане емкостью 1200 мл помещали навеску ФФС и РСГ в соотношении 2:1 в расчете на сухие вещества и доводили дистиллированной водой до общей массы смеси 1000 г. Полученную смесь обрабатывали на ультразвуковой установке ИЛ-10 (ЗАО «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ», Санкт-Петербург, Россия) мощностью 2 кВт, при частоте 22 кГц в течение 1,5 ч, поддерживая постоянную температуру раствора –40 °С. К полученной смеси добавили 13,10 мл 1 молярного раствора уксусной кислоты путем разбавления химически чистой уксусной кислоты (ООО «Реагент», Саратов, Россия) до нужной концентрации с целью коагуляции раствора. Смесь настаивали в течение 1 ч, а затем фильтровали и промывали дистиллированной водой через микрофильтр ПП-190 (ООО НПФ «Технофильтр», Владимир, Россия). Содержание графита и ФФС в полученной водной пасте составляло 4,86 и 2,43 % соответственно.

Методика изготовления концентратов для наномодифицированных композитов

Полученную ранее пасту смешивали с ЭС в соотношении графит/ЭД-22 как 1/4 таким образом, чтобы общая масса образца составляла 179,16 г. Композит тщательно перемешивали вручную и оставляли на 24 ч. Это было необходимо для пропитки модификаторов ЭС. После этого смесь подвергалась механическому диспергированию на трехвалковой мельнице “ЕХАКТ 80” (“ЕХАКТ”, Германия) со скоростью вращения валков 120 об/мин. Композит диспергировали в несколько проходов на разных зазорах между валками. Первый проход осуществляли с зазором между валками 60:30 мкм,

а остальные 10 проходов – с зазором 30:15 мкм. При таком типе диспергирования из композита удалялось значительное количество воды, таким образом, масса композита, содержащая 20 масс. % РСГ, составляла 40 г. Затем для удаления остатков воды пасту сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы, которая составляла 33,75 г. Полученная однородная смесь РСГ/ФФС/ЭД-22 использовалась в качестве концентрата для изготовления электропроводящих образцов. Концентрат разбавляли ЭС таким образом, чтобы массовое содержание РСГ/ФФС в готовых образцах составляло 1, 3, 6 и 9 масс. %. Разбавление концентрата в ЭС осуществлялось по методике приготовления концентрата. Для сравнения электропроводящих свойств были приготовлены композиты, наполненные немодифицированным РСГ.

Методика исследования распределения частиц РСГ и РСГ/ФФС в эпоксидном композите

Для данного исследования получено 2 образца ЭС с РСГ и РСГ/ФФС. Содержание сухого модификатора (графита) в образцах составляло 20 масс. %. Поскольку полученные образцы содержали большое количество модификатора, для проведения оптического анализа на бинокулярном микроскопе «Микромед-1» (ООО «Наблюдательные приборы», Санкт-Петербург, Россия) 2–3 г каждого полученного образца смешивали с ЭС путем тщательного ручного перемешивания стеклянной палочкой в течение 10–15 мин, затем каплю данной смеси помещали между предметным стеклом размером 60×20 мм и покрывным размером 10×10 мм.

Оценку влияния модификации РСГ ФФС на равномерность его распределения в эпоксидной матрице также проводили с помощью бинокулярного микроскопа.

Методика изготовления образцов ЭС, модифицированной РСГ и РСГ/ФФС

Для исследования электропроводности полученные смеси отверждали с помощью изометилгидрофталевого ангидрида (ИМТГФА) (АО «ЭНПЦЭ Ситал», Россия) по следующей методике. Приготовленные концентраты из РСГ и ЭС прогревали в термощкафу «АКТАН ВТШ-К52-250» (ООО «АКТАН ВАКУУМ», Россия) до 50 °С, затем к ним добавляли ИМТГФА, предварительно модифицированный ускорителем ОП606/2 (2,4,6-Трис [(диметиламино)метил]бензол), при этом соблюдая соотношение ЭД-22:ИМТГФА:ОП606/2 как 100:79,9:1,99, и перемешивали на вертикальной роторной мешалке «WiseStir HT120DX» («DAIHAN Scientific Co», Корея) при скорости 500 об/мин в течение 15 мин. После этого смесь прогревали под вакуумом (давление –0,1 МПа) при 50 °С в течение 30 мин. Разогретую смесь заливали в металлические формы, заранее обработанные разделительным составом «Easy Release 205» («Smooth-On», США), и вновь прогревали под вакуумом в течение 30 мин при 50 °С. Затем отключали вакуумный насос, сначала повышали температуру до 90 °С и выдерживали 30 мин, после – до 120 °С, 80 мин. Таким образом было получено 4 образца композита на основе ЭС с содержанием модифицированного ФФС графита ЭС/РСГ/ФФС 1, 3, 6 и 9 масс. % и 4 образца с аналогичными концентрациями исходного РСГ (ЭС/РСГ). Удельное объемное электрическое сопротивление и пересчет его в электропро-

водность производили согласно методике, представленной в работе [19]. Измерения проводились при постоянном электрическом напряжении с использованием термометра «Е6-13А» («Punane RET», Эстония).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе проведения исследований свойств ФФС установлено, что образцы «Фенотам-GR-326» сохраняли растворимость в воде после 1 года хранения в герметичной упаковке.

На полученных СЭМ-изображениях (рис. 1) видно, что РСГ представляет собой агрегаты ГНП, образующие червеобразные частицы, подобные терморасширенному графиту. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения РСГ, модифицированных ФФС; видно, что поверхность РСГ покрыта тонким слоем ФФС. На рис. 3 показаны изображения образцов ЭС, модифицированной РСГ и РСГ/ФФС, полученных с помощью бинокулярного оптического микроскопа. Проведенный оптический анализ показывает, что предварительная модификация РСГ способствует равномерному распределению материала и уменьшению размеров агрегатов (максимальные из которых имели размерность 10–15 мкм) (рис. 3 а). В образце, полученном с применением РСГ, без предварительной модификации наблюдались более крупные неравномерно распределенные агрегаты в матрице ЭС. Их средний размер составлял около 20 мкм (рис. 3 б).

Сравнительный анализ двух изображений, полученных с помощью бинокулярного микроскопа (рис. 3), доказывает, что предварительное модифицирование графена ФФС перед введением его в матрицу полимера позволяет получать наиболее однородные дисперсии РСГ в ЭС. Это обусловлено тем, что фенольные группы ФФС, адсорбированные на поверхности графеновых пластин, взаимодействуют с молекулами ЭС, за счет чего силы Ван-дер-Вальса ослабевают, и РСГ равномерно распределяется в матрице ЭС.

Результаты исследований электропроводности композитов ЭС/РСГ и ЭС/РСГ/ФФС (рис. 4), полученных методом горячего отверждения, показывают, что максимальной электропроводностью – $6,2 \times 10^{-4} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ обладают образцы ЭС/РСГ/ФФС, содержащие 9 масс. % РСГ/ФФС, что на 2 порядка выше электропроводности образцов ЭС/РСГ. Следовательно, модификация РСГ ФФС приводит к увеличению электропроводности.

Резкое увеличение электропроводности эпоксидных композитов наблюдалось при увеличении массового содержания РСГ и РСГ/ФФС с 3 до 6 масс. %. Такое увеличение электропроводности соответствует порогу перколяции [20], а критической концентрацией модификаторов в композитах равно 3 масс. %. Для композитов ЭС/РСГ электропроводность возросла до $2,37 \times 10^{-6} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$, а для ЭС/РСГ/ФФС – $3,15 \times 10^{-4} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Установлено, что применение ФФС для модифицирования имеет преимущество перед другими ПАВ, поскольку за счет взаимодействия активных молекул ФФС с молекулами полимерной матрицы не требуется

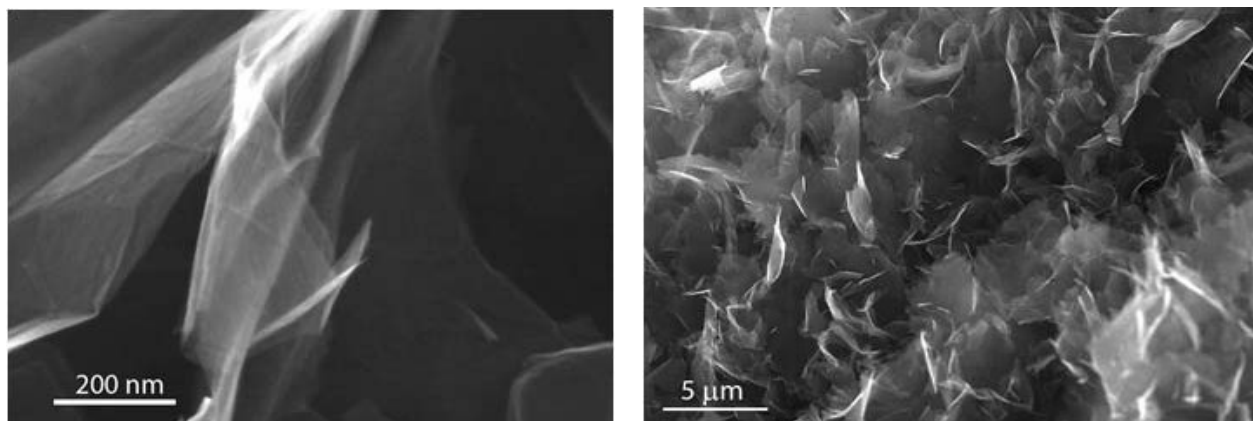


Рис. 1. СЭМ-изображение РСГ
Fig. 1. SEM-image of EGC

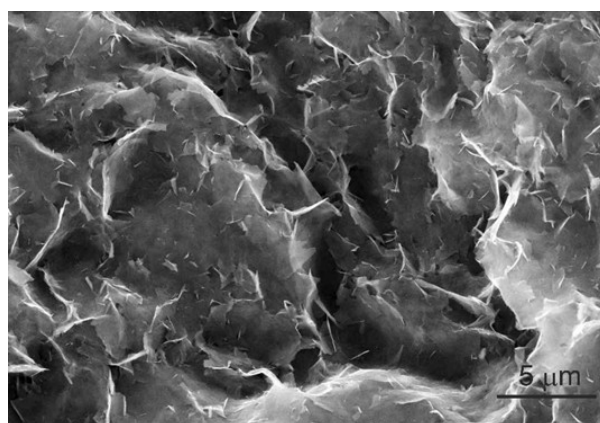
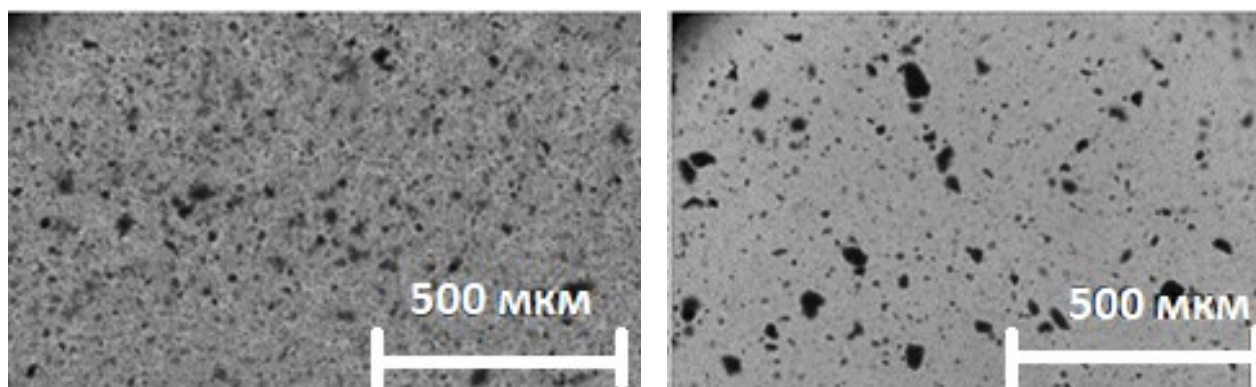


Рис. 2. СЭМ-изображение РСГ, модифицированных ФФС
Fig. 2. SEM-image of EGC modified with PFR



a

b

Рис. 3. Образцы ЭС с содержанием графита 20 масс. %:
a – ЭС/РСГ/ФФС; b – ЭС/РСГ
Fig. 3. ER specimens with 20 wt.% graphite:
a – ER/EGC/PFR; b – ER/EGC

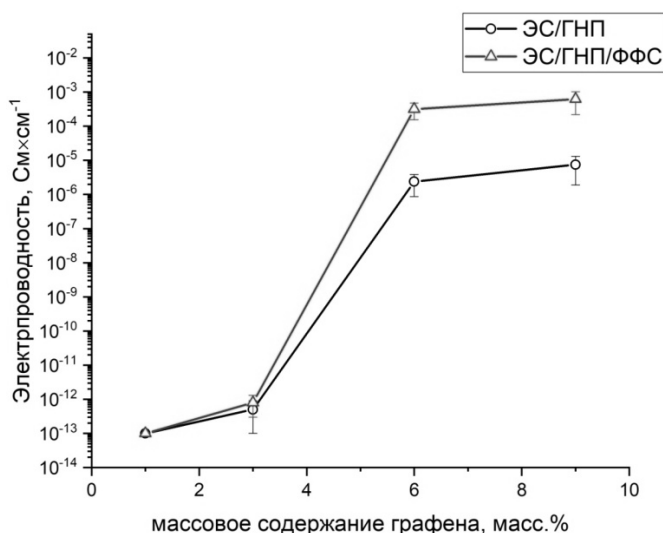


Рис. 4. Электропроводность композитов на основе ЭС, модифицированной графеном
Fig. 4. Electrical conductivity of composites based on ER modified with graphene

дальнейшего удаления ПАВ из полученной эпоксидной композиции. При использовании обычных ПАВ это является проблемой, поскольку наличие ПАВ существенно ухудшает свойства эпоксидной композиции.

Выявлено, что применение ФФС в качестве модификатора для РСГ приводит к увеличению электропроводящих свойств ЭС на 2 порядка по сравнению с ЭС, содержащей немодифицированное РСГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов В.А., Русаков С.В., Гилев В.Г. Об электропроводности эпоксидной матрицы с углеродными нанотрубками // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2019. № 3. С. 88–93.
DOI: 10.15593/PERM.MECH/2019.3.09.
- Bauhofer W., Kovacs J. A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites // Composites Science and Technology. 2009. Vol. 69. № 10. P. 1486–1498.
DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- Fang H., Bai S.-L., Wong C.P. Microstructure engineering of graphene towards highly thermal conductive composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. Vol. 112. P. 216–238.
- Araby S., Zhang L., Kuan H.-C., Dai J.-B., Majewski P., Ma J. A novel approach to electrically and thermally conductive elastomers using graphene // Polymer. 2013. Vol. 54. № 14. P. 3663–3670.
- Юрченкова А.А., Федоровская Е.О. Композиты на основе восстановленного оксида графита и электропроводящих полимеров // МНСК-2018: Химия. Новосибирск, 2018. С. 165.
- Лобов И.А., Давлеткильдеев Н.А., Соколов Д.В. Особенности формирования морфологии пленок полианилина и композита полианилин/углеродные нанотрубки, допированных додецилбензолсульфокислотой // Омский научный вестник. 2016. № 4. С. 128–131.
- Garlof S., Fukuda T., Mecklenburg M., Smazna D., Mishra Y.K., Adelung R. Electro-mechanical piezoresistive properties of three dimensionally interconnected carbon aerogel (Aerographite)-epoxy composites // Composites Science and Technology. 2016. Vol. 134. P. 226–233.
- Yousefi N., Sun X., Lin X., Shen X., Jia J., Zhang B. Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high-performance electromagnetic interference shielding // Advanced Materials. 2014. Vol. 26. № 31. P. 5480–5487.
- Li Y., Zhang H., Porwal H., Huang Z., Bilotti E., Peijs T. Mechanical, electrical and thermal properties of in-situ exfoliated graphene/epoxy nanocomposites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2017. Vol. 95. P. 229–236.
- Li S., Li Y., Han X., Zhao X., Zh Y. High-efficiency enhancement on thermal and electrical properties of epoxy nanocomposites with core-shell carbon foam template-coated grapheme // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 120. P. 95–105.
- Kernin A., Wan K., Liu Y., Shi X., Kong J., Bilotti E., Peijs T., Zhang H. The effect of graphene network formation on the electrical, mechanical, and multifunctional properties of graphene/epoxy nanocomposites // Composites Science and Technology. 2019. Vol. 169. P. 224–231.
- Songa P., Liang C., Wang L., Qiu H., Gu H., Kong J., Gu J. Obviously improved electromagnetic interference shielding performances for epoxy composites via constructing honeycomb structural reduced graphene oxide // Composites Science and Technology. 2019. Vol. 181. P. 107698.
- Abdullah S.I., Ansari M.N.M. Preparation and characterization of electrical properties of graphene oxide

- (GO)/epoxy composites // *Materials today: Proceedings*. 2020. Vol. 20. P. 474–477.
DOI: 10.1016/j.matpr.2019.09.169.
- Zheng W., Chen W.G., Zhao Q., Ren S.X., Fu Y.Q. Interfacial structures and mechanisms for strengthening and enhanced conductivity of graphene/epoxy nanocomposites // *Polymer*. 2019. Vol. 163. P. 171–177.
 - Li Y., Zhang H., Porwal H., Huang Z., Bilotti E., Peijs T. Mechanical, electrical and thermal properties of in-situ exfoliated graphene/epoxy nanocomposites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. Vol. 95. P. 229–236.
 - Yim Y.-J., Park S.-J. Effect of silver-plated expanded graphite addition on thermal and electrical conductivities of epoxy composites in the presence of graphite and copper // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 123. P. 253–259.
 - Miller S.G., Bauer J.L., Maryanski M.J., Heimann P.J., Barlow J.P., Gosau J.-M., Allred R.E. Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites // *Composites Science and Technology*. 2010. Vol. 70. № 7. P. 1120–1125.
 - Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of graphene nanoplate from peroxosulfate graphite intercalation compounds // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2014. Vol. 5. № 2. P. 294–306.
 - Ягубов В.С., Щегольков А.В. Саморегулируемый электронагреватель на основе эластомера, модифицированный многослойными углеродными нанотрубками // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2018. Т. 80. № 3. С. 341–345.
 - Taherian R., Hadianfard M.J., Golikand A.N. A new equation for predicting electrical conductivity of carbon-filled polymer composites used for bipolar plates of fuel cells // *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. Vol. 128. № 3. P. 1497–1509.
- ### REFERENCES
- Semenov V.A., Rusakov S.V., Gilev V.G. About electrical conductivity of the epoxy matrix with carbon nanotubes. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika*, 2019, no. 3, pp. 88–93.
DOI: 10.15593/PERM.MECH/2019.3.09.
 - Bauhofer W., Kovacs J. A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites. *Composites Science and Technology*, 2009, vol. 69, no. 10, pp. 1486–1498.
DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
 - Fang H., Bai S.-L., Wong C.P. Microstructure engineering of graphene towards highly thermal conductive composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, vol. 112, pp. 216–238.
 - Araby S., Zhang L., Kuan H.-C., Dai J.-B., Majewski P., Ma J. A novel approach to electrically and thermally conductive elastomers using graphene. *Polymer*, 2013, vol. 54, no. 14, pp. 3663–3670.
 - Yurchenko A.A., Fedorovskaya E.O. Composites based on reduced graphite oxide and electrically conductive polymers. *MNSK-2018: Khimiya*. Novosibirsk, 2018, p. 165.
 - Lobov I.A., Davletkildeev N.A., Sokolov D.V. Features of morphology formation of polyaniline and polyaniline/carbon nanotubes composite films doped with dodecylbenzenesulfonic acid. *Omsky nauchny vestnik*, 2016, no. 4, pp. 128–131.
 - Garlof S., Fukuda T., Mecklenburg M., Smazna D., Mishra Y.K., Adelung R. Electro-mechanical piezoresistive properties of three dimensionally interconnected carbon aerogel (Aerographite)-epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 2016, vol. 134, pp. 226–233.
 - Yousefi N., Sun X., Lin X., Shen X., Jia J., Zhang B. Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high-performance electromagnetic interference shielding. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, no. 31, pp. 5480–5487.
 - Li Y., Zhang H., Porwal H., Huang Z., Bilotti E., Peijs T. Mechanical, electrical and thermal properties of in-situ exfoliated graphene/epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, vol. 95, pp. 229–236.
 - Li S., Li Y., Han X., Zhao X., Zh Y. High-efficiency enhancement on thermal and electrical properties of epoxy nanocomposites with core-shell carbon foam template-coated graphene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 120, pp. 95–105.
 - Kernin A., Wan K., Liu Y., Shi X., Kong J., Bilotti E., Peijs T., Zhang H. The effect of graphene network formation on the electrical, mechanical, and multifunctional properties of graphene/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2019, vol. 169, pp. 224–231.
 - Songa P., Liang C., Wang L., Qiu H., Gu H., Kong J., Gu J. Obviously improved electromagnetic interference shielding performances for epoxy composites via constructing honeycomb structural reduced graphene oxide. *Composites Science and Technology*, 2019, vol. 181, pp. 107698.
 - Abdullah S.I., Ansari M.N.M. Preparation and characterization of electrical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites. *Materials today: Proceedings*. 2020, vol. 20, pp. 474–477.
DOI: 10.1016/j.matpr.2019.09.169.
 - Zheng W., Chen W.G., Zhao Q., Ren S.X., Fu Y.Q. Interfacial structures and mechanisms for strengthening and enhanced conductivity of graphene/epoxy nanocomposites. *Polymer*, 2019, vol. 163, pp. 171–177.
 - Li Y., Zhang H., Porwal H., Huang Z., Bilotti E., Peijs T. Mechanical, electrical and thermal properties of in-situ exfoliated graphene/epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, vol. 95, pp. 229–236.
 - Yim Y.-J., Park S.-J. Effect of silver-plated expanded graphite addition on thermal and electrical conductivities of epoxy composites in the presence of graphite and copper. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 123, pp. 253–259.
 - Miller S.G., Bauer J.L., Maryanski M.J., Heimann P.J., Barlow J.P., Gosau J.-M., Allred R.E. Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, no. 7, pp. 1120–1125.

18. Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of graphene nanoplate from peroxosulfate graphite intercalation compounds. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 294–306.
19. Yagubov V.S., Shchegolkov A.V. Self-regulating electric heater based on elastomer, modified with multilayer carbon nanotubes. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy*, 2018, vol. 80, no. 3, pp. 341–345.
20. Taherian R., Hadianfard M.J., Golikand A.N. A new equation for predicting electrical conductivity of carbon-filled polymer composites used for bipolar plates of fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, vol. 128, no. 3, pp. 1497–1509.

Electrically conductive composites based on epoxy resin modified with graphene

© 2020

Alyona V. Gerasimova^{*1,2}, researcher, lecturer-researcher

Nariman R. Memetov^{1,3}, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

Aleksey G. Tkachev^{1,4}, Doctor of Sciences (Engineering), Professor,

Head of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

Viktor S. Yagubov^{1,5}, postgraduate student of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

¹*Tambov State Technical University, Tambov (Russia)*

*E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1912-6642>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7449-5208>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5099-9682>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4855-0530>

Abstract: The development of composite materials based on polymers modified with carbon nanostructures (CNS) is a promising area of scientific research as their application allows one to more efficiently improve the functional properties of polymers in comparison with other modifiers. The paper deals with the study of the electrically conductive properties of an epoxy resin modified with the expanded graphite compound (EGC), which was previously modified with the phenol-formaldehyde resin (PFR) by ultrasonic treatment in an aqueous solution. The authors flocculated the resulting concentrated dispersion of EGC with PFR with the acetic acid, filtered and washed with water. The PFR-modified EGC aqueous paste was introduced into the ER matrix by the mechanical stirring in a three-roll mill. The study proved that the modification of RSF with FFS before introduction into the epoxy matrix contributes to the better distribution of the carbon material, as well as to the decrease in the size of its particle aggregates. The authors carried out the investigations of the electrical conductivity of the composites obtained by hot curing, according to which they found that samples based on epoxy resin containing 9 wt.% graphite modified with PFR had the maximum electrical conductivity of $6.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, which was 2 orders of magnitude higher than the electrical conductivity of samples using graphite without preliminary processing. The percolation threshold was observed at 3 wt.% graphite in the epoxy composite. The obtained results prove that the use of EGC modified with PFR as the epoxy resin filler allows achieving higher electrical conductivities than when using untreated EGC. Moreover, the use of PFR for the EGC modification has an advantage over other surfactants as, due to the interaction of active PFR molecules with the epoxy resin molecules, there is no need in further removal of the surface-active substance (SAS) from a composite.

Keywords: electrically conductive composites; epoxy resin (ER); phenol-formaldehyde resin (PFR); graphene; graphene nanoplatelets (GNP); ED-22 resin; expanded graphite compound (EGC).

For citation: Gerasimova A.V., Memetov N.R., Tkachev A.G., Yagubov V.S. Electrically conductive composites based on epoxy resin modified with graphene. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 3, pp. 19–25. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-19-25.

Оценка эффективности применения процесса карбонитрации для упрочнения резьбовых соединений бурильных труб из заготовок зарубежного производства

© 2020

Степанчукова Анна Викторовна^{*1,3}, кандидат технических наук, ведущий инженер-металловед лаборатории «Металловедение и термическая обработка»
Приймак Елена Юрьевна^{1,2,4}, кандидат технических наук, заведующий лабораторией «Металловедение и термическая обработка»

¹ОАО «Завод бурового оборудования», Оренбург (Россия)

²Оренбургский государственный университет, Оренбург (Россия)

*E-mail: annastep56@zbo.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1050-3504>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4571-2410>

Аннотация: На сегодняшний день одним из эффективных способов поверхностного упрочнения сталей и сплавов является метод химико-термической обработки – карбонитрация – одновременное насыщение стальной поверхности азотом и углеродом в расплаве солей при температуре 540–580 °С. Данный способ поверхностного упрочнения позволяет обеспечить высокие эксплуатационные характеристики упрочненного слоя, однако влияние карбонитрации на свойства основного металла, неизбежно подвергающегося нагреву в процессе насыщения, остается неизученным. Это особенно актуально для сталей, у которых температурный интервал 540–560 °С реализации технологического процесса совпадает с интервалом проявления отпускной хрупкости. В работе апробирована технология карбонитрации для упрочнения резьбовых соединений бурильных труб для комплексов со съемным керноприемником (ССК). Изучена кинетика формирования карбонитрированного слоя на сталях зарубежных марок Drillmax 950, 4130 и 1541. Рассмотрено влияние процесса карбонитрации на механические свойства исследуемых сталей. Произведен анализ строения изломов сталей Drillmax 950, 4130 и 1541 до и после карбонитрации. Установлено, что влияние карбонитрации в стали Drillmax 950 проявляется более заметно, в виде развития процессов отпускной хрупкости. Произведена оценка зависимости эксплуатационных характеристик готового резьбового соединения от продолжительности процесса карбонитрации. Показано, что высоким уровнем усталостной прочности как до, так и после карбонитрации обладают резьбовые соединения из стали 1541. Сталь марки 1541 рекомендована для изготовления замковых соединений бурильных труб с поверхностным упрочнением резьбы методом карбонитрации.

Ключевые слова: бурильная труба; резьбовое соединение; карбонитрация; ударная вязкость; отпускная хрупкость; циклическая долговечность; предельный момент затяжки.

Благодарности: Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

Для цитирования: Степанчукова А.В., Приймак Е.Ю. Оценка эффективности применения процесса карбонитрации для упрочнения резьбовых соединений бурильных труб из заготовок зарубежного производства // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3. С. 26–37. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-26-37.

ВВЕДЕНИЕ

Современный метод бурения труб со съемными керноприемниками (ССК), за рубежом известный как “Wireline”, вытесняет все прочие методы геологоразведки на твердые полезные ископаемые, поскольку в 2,5 раза превосходит по производительности классическое колонковое бурение [1]. Данный факт обусловлен возможностью извлечения керна на поверхность без подъема бурильной колонны и, как следствие, сокращением времени спуско-подъемных операций и увеличением времени чистого бурения. Самым ответственным и в то же время наиболее уязвимым элементом бурильной трубы является резьбовое соединение [2; 3], к которому предъявляются наиболее жесткие требования по его прочности, износостойкости и стойкости к знакопеременным нагрузкам.

В качестве способа поверхностного упрочнения резьбовых соединений бурильных труб на предприятии ОАО «Завод бурового оборудования» (г. Оренбург) уже более 15 лет используется технология жидкостной карбонитрации, разработанная в 1970 году в МГТУ им. Н.Э. Баумана под руководством профессора Д.А. Прокошкина. В предыдущей работе была проведена оценка эффективности применения процесса карбонитрации для поверхностного упрочнения бурильных труб различных марок сталей. Показано, что в среднеуглеродистых легированных сталях формируется слой из карбонитридных фаз, толщина которого определяется системой легирования стали и продолжительностью изотермической выдержки при карбонитрации [4]. В работе [5] было изучено влияние карбонитрации на свойства основного металла, в частности на его склонность к хрупкому разрушению. Определена критическая температура

хрупкости сталей марок 30ХГСА, 40ХН2МА, 38ХМА и 40Г2 как в исходном состоянии, так и после воздействия карбонитрации. Показано, что склонность к проявлению отпускной хрупкости в исследуемых сталях различна и в значительной степени зависит от их химического состава [5].

В настоящий момент ОАО «Завод бурового оборудования» изготавливает бурильные трубы для комплексов ССК с приваренными замками методом сварки трением, так как цельной заготовки, удовлетворяющей всем заданным требованиям, на сегодняшний день найти не удалось [3]. Однако создание цельной бурильной трубы по-прежнему остается нерешенной и актуальной задачей. На данный момент российская трубная промышленность не может обеспечить требуемую высокую точность геометрических параметров (кривизна любого участка трубы не более 0,3 мм на 1 м, эксцентриситет не более 5 %), поэтому, опираясь на последние предложения зарубежных производителей, в качестве цельных заготовок были выбраны заготовки Drillmax 950 производства «Salzgitter Mannesmann» (Германия – Франция) и 5130 и 1531 производства «ОВАКО» (Япония).

Цель исследования – оценка возможности применения заготовок зарубежного производства для изготовления цельных бурильных труб для комплексов ССК с поверхностным упрочнением резьбы методом карбонитрации.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованию подвергались трубные заготовки Ø89×5,6 мм зарубежных производителей, а именно компании «Salzgitter Mannesmann» (Германия – Франция) – сталь марки Drillmax 950 – и предприятия «ОВАКО» – стали марок 5130 и 1541. Сталь Drillmax 950 соответствует российскому аналогу стали марки 20Г2С, сталь 5130 – стали марки 40Х, а сталь 1541 – стали марки 45Г2. Фактический химический состав исследуемых сталей приведен в таблице 1.

Концевые части исследуемых заготовок бурильных труб были подвергнуты объемной индукционной термической обработке предприятием-изготовителем по режиму закалки и высокого отпуска. Фрагменты трубных заготовок из исследуемых сталей подвергались химико-термической обработке – карбонитрации. Термический цикл карбонитрации осуществляли в расплаве солей 80 % K₂CO₃ + 20 % KCNO при температуре 560 °С, продолжительность обработки составляла от 10 до 90 мин [4; 6; 7].

Для металлографического анализа использовали оптический микроскоп «Nikon ECLIPSE MA100» при увеличении в 400 крат. Фрактографический анализ поверхности образцов проводили на растровом электронном микроскопе «JEOL-6000 NeoScope».

Механические свойства при растяжении определяли по ГОСТ 1497-84. Динамические испытания на ударный изгиб проводили на маятниковом копре «RESIL 300J» производства фирмы CEAST при комнатной температуре на образцах размером 5×10×55 мм с U-м концентратором напряжений согласно ГОСТ 9454-78. Перед изготовлением образцов для механических испытаний заготовки протачивали по внешней и внутренней поверхности, снимая карбонитрированный слой, тем самым исключая его воздействие на основные свойства металла.

Циклическую долговечность резьбового соединения определяли на испытательном стенде БП-106 конструкции СКБ НПО «Геотехника» в условиях воздействия знакопеременных нагрузок по схеме изгиба с вращением.

Для испытаний применяли образцы готовых бурильных труб длиной 1,5 м. Трубы свинчивались с предварительным моментом затяжки 1500 Н·м, затем осуществлялось нагружение резьбы. В ходе испытаний на циклическую долговечность определяли количество циклов до разрушения резьбового соединения при массе груза 37 кг, что соответствовало величине изгибающего момента 770 Н·м. База испытаний составила не менее 6 млн циклов.

Испытания на определение предельного крутящего момента проводились на муфтонавертном станке СМП-2. Натяг в паре от руки между упорным уступом ниппеля и упорным торцом муфты составил 2,3 мм. Цель испытания – определить максимальный момент затяжки резьбового соединения, при котором произойдет деформация замковых деталей.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После проведения процесса карбонитрации на поверхности изделия образуется упрочненный слой, по своей структуре отличающийся от основного металла (рис. 1). Образование такого слоя связано с реакциями, протекающими в расплаве солей и обеспечивающими получение атомарного азота и углерода. В процессе диффузии атомы этих элементов доставляются в поверхностные слои металла, где происходит адсорбция, и протекают реакции, в результате которых атомы

Таблица 1. Химический состав исследуемых сталей, масс. %
Table 1. Chemical composition of steels under the study, mass. %

Марка стали	C	Si	Mn	Cr	S	P	Mo	Ni	Al	Cu	Ti	V
Drillmax 950	0,20	0,61	1,74	0,590	0,012	0,014	0,290	0,032	0,052	0,036	0,038	0,018
5130	0,37	0,27	0,57	0,780	0,010	0,010	0,028	0,024	0,023	0,011	0,002	0,034
1541	0,41	0,16	1,45	0,011	0,010	0,014	0,008	0,017	0,030	0,100	0,002	0,004

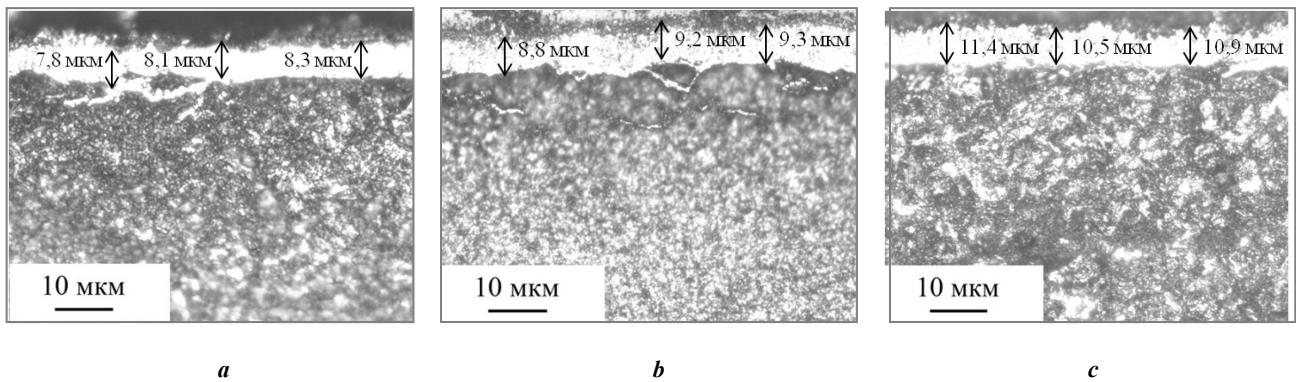


Рис. 1. Микроструктура исследуемых сталей после карбонитрации $t=560\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=40\text{ мин}$:
a – Drillmax 950; *b* – 1541; *c* – 5130
Fig. 1. Microstructure of steels under the study after carbonitriding at $t=560\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=40\text{ min}$:
a – Drillmax 950; *b* – 1541; *c* – 5130

насыщаемых элементов диффундируют вглубь изделия. Основными составляющими, ответственными за особые свойства карбонитрированного слоя, являются $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{CN})$ и $\gamma\text{-Fe}_4(\text{CN})$ фазы, насыщенные в известной степени азотом и углеродом согласно диаграмме Fe-N [8–10].

Под слоем карбонитридной фазы располагается диффузионная зона сложного гетерофазного строения. Зеренная структура гетерофазного слоя карбонитрированных сталей практически не отличается от структуры основного металла. Структура в этой зоне настолько тонка, что обычным оптическим микроскопом рассмотреть ее не удастся даже при больших увеличениях. Особенность гетерофазной зоны заключается лишь в повышенной травимости границ зерен, что может быть связано с дополнительным выделением карбидов в процессе карбонитрации [11–13].

В работе [14] были установлены основные особенности тонкой структуры диффузионной зоны на приме-

ре стали 38ХМА. Электронно-микроскопические исследования показали, что благодаря повышенной концентрации азота в гетерофазной зоне выделяются мелкодисперсные пластинчатые частицы нитридной фазы Fe_4N , которые располагаются преимущественно вдоль плоскостей $\{100\}$ ОЦК-решетки α -фазы.

Толщина карбонитрированного слоя определяется продолжительностью процесса карбонитрации [15; 16]. Влияние продолжительности насыщения на скорость роста карбонитрированных слоев показано на рис. 2.

Согласно полученным результатам толщина слоя для исследуемых сталей приближается к параболической зависимости от времени. Это свидетельствует о том, что кинетика карбонитрации имеет общий для исследуемых сталей характер и определяется процессами диффузии азота и углерода в металл. При этом у стали 5130 рост карбонитрированного слоя происходит несколько интенсивнее по сравнению с другими исследуемыми сталями, что объясняется особенностями их

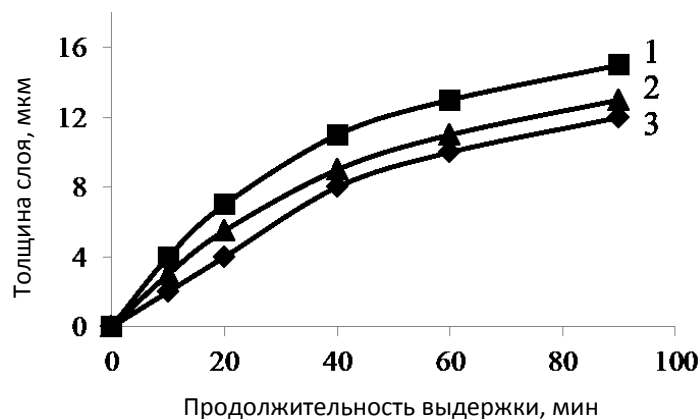


Рис. 2. Толщина карбонитрированного слоя в зависимости от продолжительности выдержки в сталях различного химического состава: 1 – 5130; 2 – 1541; 3 – Drillmax 950
Fig. 2. Carbonitrided layer thickness depending on the duration of holding in steels of various chemical compositions: 1 – 5130; 2 – 1541; 3 – Drillmax 950

химического состава, поскольку толщина карбонитрированного слоя определяется диффузионным потоком атомарного азота и углерода вглубь металла, а легирующие элементы способствуют замедлению их диффузии.

На рис. 3 представлены результаты определения величины KCU после испытаний на ударный изгиб. Анализируя полученные данные, можно отметить, что наиболее высоким уровнем значений ударной вязкости после всех режимов обработки обладает сталь 5130, при этом за 20 мин выдержки значения увеличиваются от 150 до 185 Дж/см². Таким образом, можно предположить, что в течение первых 20 мин происходит дополнительный отпуск стали. После 20 мин выдержки величина ударной вязкости материала снижается (до 173 Дж/см²), что свидетельствует о его охрупчивании в процессе карбонитрации.

У сталей Drillmax 950 и 1541 наблюдается общая тенденция к снижению ударной вязкости с увеличением длительности выдержки при карбонитрации, причем у стали Drillmax 950 это становится заметным уже после 20 мин выдержки, а у стали 1541 – после 40 мин. При этом общее снижение KCU за 90 мин процесса колеблется в пределах от 25 до 30 % по сравнению с исходным состоянием.

Рассмотрим фрактографические особенности изломов исследуемых образцов. В исходном состоянии все исследуемые стали имеют все признаки вязкого разрушения: поверхность изломов матовая, имеет волокнистое строение, наблюдаются ярко выраженные следы пластической деформации в виде утяжки по краям. С увеличением времени выдержки при карбонитрации наблюдается постепенное исчезновение следов пластической деформации образцов и исчезновение утяжки. После карбонитрации в течение 60 и 90 мин у всех образцов утяжка отсутствует, поверхность изломов перпендикулярна направлению распространения трещины.

Наиболее полно оценить влияние карбонитрации на склонность к хрупкому разрушению исследуемых сталей позволяет метод микрофрактографического анализа

разрушенных образцов. В исходном состоянии без воздействия карбонитрации поверхность разрушения образцов из стали 5130 однородна и образована неглубокими ямками разных размеров (рис. 4 а). Очагом зарождения крупных ямок являются частицы неметаллических включений. После воздействия карбонитрации в течение 10 и 20 мин характер разрушения изменяется в сторону более энергоемкого, о чем свидетельствует увеличение глубины ямок (рис. 4 b, 4 c). После карбонитрации в течение 40 мин и более происходит увеличение неоднородности поверхности излома, появляются вторичные микротрещины в виде глубоких впадин, нарушающих сплошность металла (рис. 4 d, 4 e, 4 f). Из этого следует, что в процессе карбонитрации стали 5130 в течение первых 20 мин происходит ее дополнительный отпуск, сопровождающийся увеличением вязкости разрушения. При дальнейшем увеличении времени карбонитрации в объеме металла развиваются процессы, нарушающие сплошность границ зерен, вследствие чего образуются вторичные микротрещины, вызывающие снижение ударной вязкости материала. Как предположение, эти процессы могут быть объяснены с позиции отпускной хрупкости материала.

В исходном состоянии и после карбонитрации вплоть до 40 мин выдержки поверхность разрушения образцов из стали 1541 образована мелкоямочным микрорельефом, свидетельствующим о достаточно энергоемком разрушении (рис. 5 a, 5 b, 5 c, 5 d). В некоторых местах на поверхности излома наблюдаются признаки образования микротрещин. При увеличении времени выдержки при карбонитрации до 90 мин количество и глубина микротрещин существенно увеличиваются, что приводит к снижению величины ударной вязкости материала (рис. 5 e, 5 f).

На рис. 6 представлены микрофрактограммы поверхности разрушения стали Drillmax 950. Анализ изломов образцов в исходном состоянии показал наличие на поверхности участков хрупкого разрушения в виде фасеток транскристаллитного скола, в которых произошло

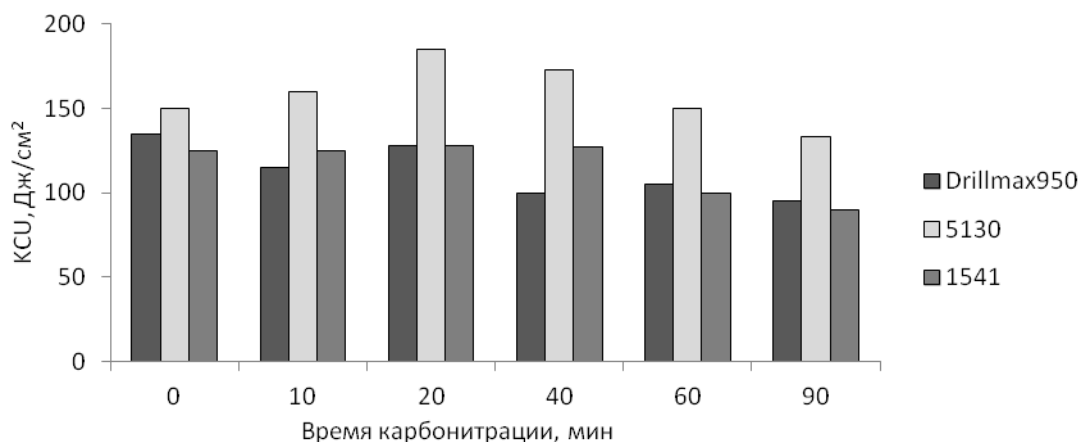


Рис. 3. Изменение ударной вязкости исследуемых сталей с увеличением продолжительности насыщения при карбонитрации

Fig. 3. Change in the impact strength of steels under the study with the increase of duration of saturation when carbonitriding

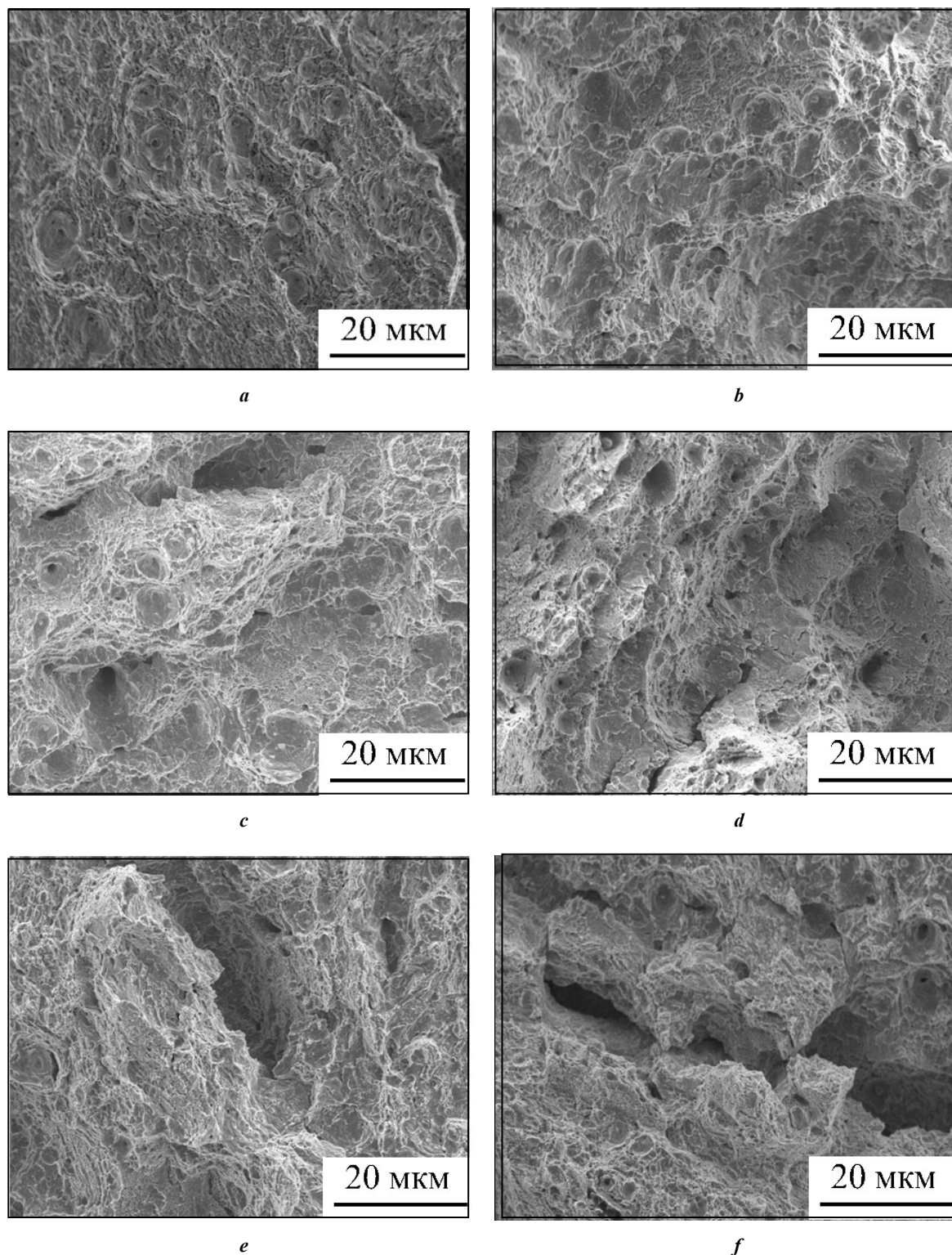


Рис. 4. Микрофрактограммы поверхности разрушения стали 5130 в исходном состоянии (**a**) и после карбонитрации (**b–f**):
a – без карбонитрации; **b** – 10 мин.; **c** – 20 мин.; **d** – 40 мин.; **e** – 60 мин.; **f** – 90 мин
Fig. 4. Microfractographs of fracture surface of 5130 steel in initial state (**a**) and after carbonitriding (**b–f**):
a – without carbonitriding; **b** – 10 min.; **c** – 20 min.; **d** – 40 min.; **e** – 60 min.; **f** – 90 min

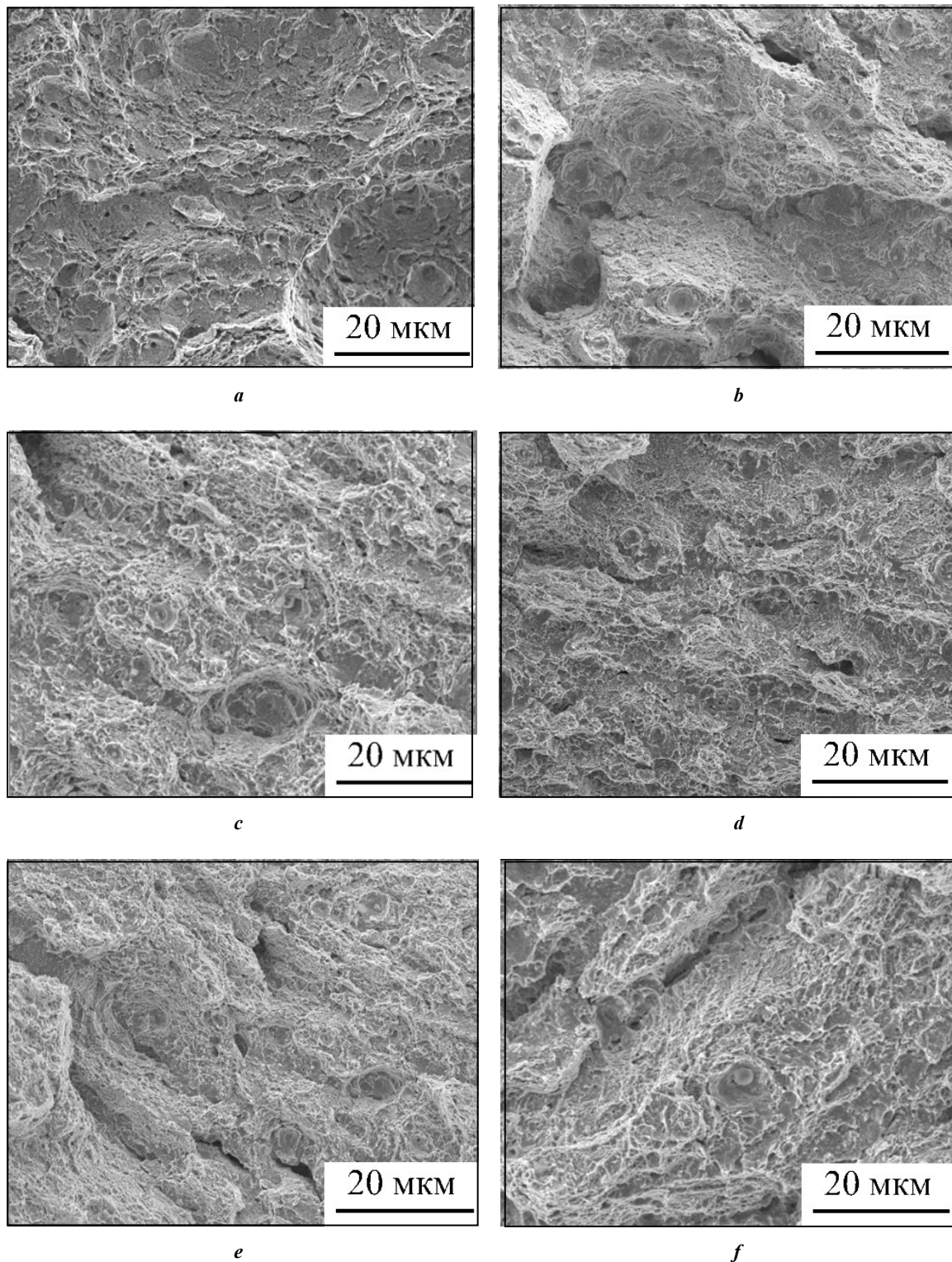


Рис. 5. Микрофрактограммы поверхности разрушения стали 1541 в исходном состоянии (а) и после карбонитрации (b–f):
а – без карбонитрации; б – 10 мин; с – 20 мин; д – 40 мин; е – 60 мин; ф – 90 мин
Fig. 5. Microfractographs of fracture surface of 1541 steel in initial state (a) and after carbonitriding (b–f):
a – without carbonitriding; b – 10 min.; c – 20 min.; d – 40 min.; e – 60 min.; f – 90 min

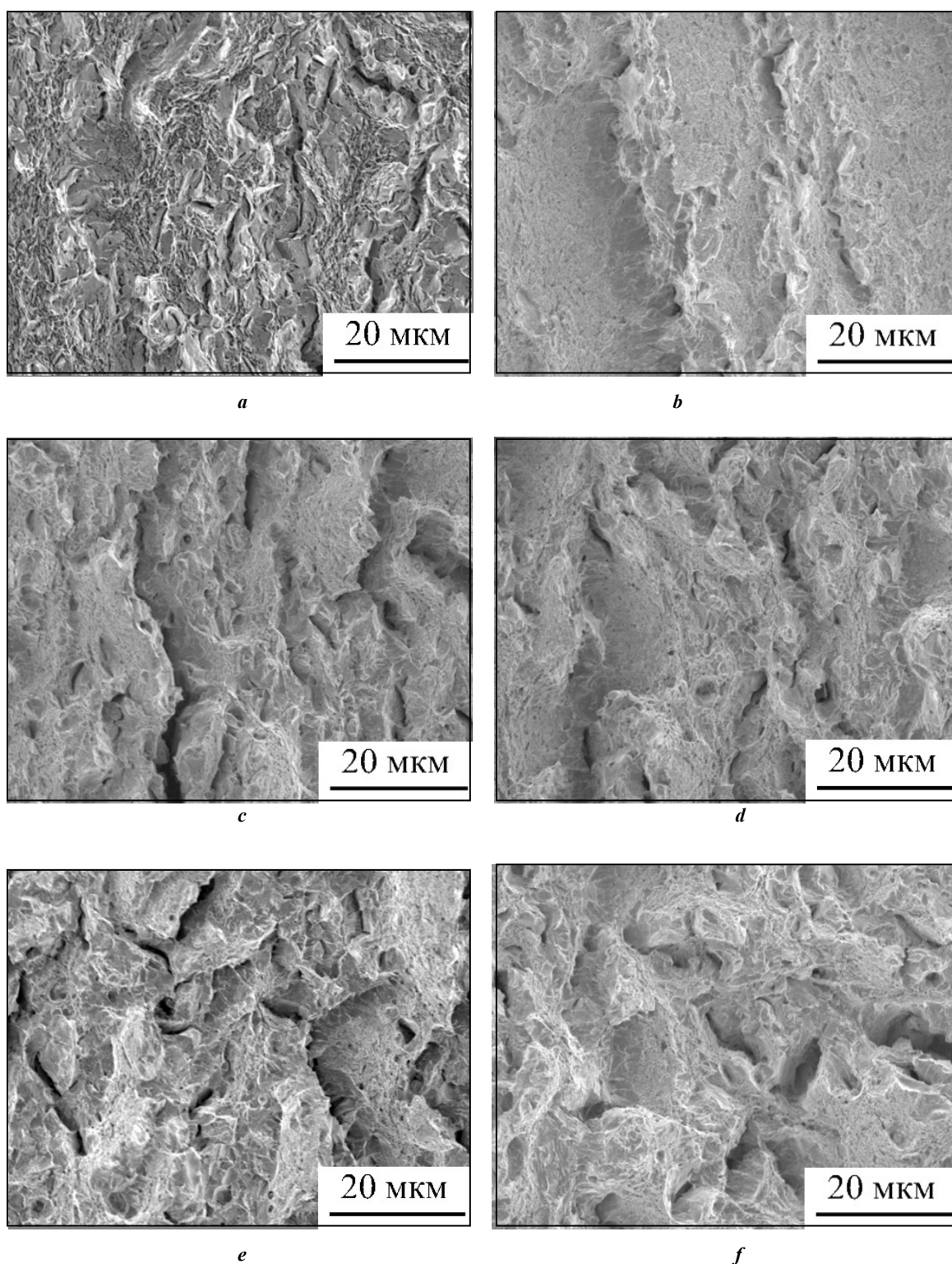


Рис. 6. Микрофрактограммы поверхности разрушения стали Drillmax 950 в исходном состоянии (а) и после карбонитрации (b–f):
а – без карбонитрации; б – 10 мин; с – 20 мин; д – 40 мин; е – 60 мин; ф – 90 мин
Fig. 6. Microfractographs of fracture surface of Drillmax 950 steel in initial state (a) and after carbonitriding (b–f):
a – without carbonitriding; b – 10 min.; c – 20 min.; d – 40 min.; e – 60 min.; f – 90 min

образование глубоких микротрещин (рис. 6 а). Образование микротрещин, имеющих зернограничную траекторию, указывает на тот факт, что после объемной термической обработки трубной заготовки, полученной методом холодного волочения, выявилась структурная наследственность строчечности ее исходной структуры. Такой характер разрушения является заведомо нежелательным с позиции обеспечения высокой надежности материала. После воздействия карбонитрации в течение 10 мин площадь участков хрупкого разрушения и количество образованных в них микротрещин постепенно снижается (рис. 6 б). Данное обстоятельство указывает на тот факт, что температура предшествующего отпуска материала была ниже температуры последующего объемного нагрева при карбонитрации, вследствие чего произошел дополнительный отпуск и исчезновение признаков хрупкого разрушения. При дальнейшем увеличении времени карбонитрирования доля хрупкой составляющей в изломе постепенно возрастает, наряду с этим в изломе резко увеличивается количество образованных вторичных микротрещин, распространяющихся по границам зерен вглубь металла (рис. 6 с, 6 d, 6 e, 6 f). Таким образом, влияние карбонитрации в данной стали проявляется более заметно, в виде развития процессов, ослабляющих прочность границ зерен, что, вероятнее всего, связано с отпускной хрупкостью материала [17; 18].

Оценка механических характеристик исследуемых сталей до и после карбонитрации представлена в таблице 2.

Полученные данные показывают, что выдержка в среде карбонитрации практически не оказывает влияния на механические свойства стали Drillmax 950. Небольшое снижение прочностных характеристик (порядка 7–10 %) наблюдается у стали 1541. У стали 5130 наблюдается значительное снижение прочностных и пластичных характеристик (порядка 30 %).

Существенное значение для эксплуатации бурильных труб имеет величина предела текучести материала замковой части. Чем выше $\sigma_{0,2}$, тем больше допустимый вращающий момент и линейные нагрузки, которые способны выдерживать резьбовое соединение, и, соответственно, тем больше глубина бурения скважины [19; 20]. На рис. 7 представлена гистограмма изменения предела текучести в зависимости от времени выдержки при карбонитрации.

Для сталей Drillmax 950 и 1541 предел текучести после воздействия карбонитрации остается на достаточно высоком уровне и составляет от 900 до 960 МПа. Однако для стали 5130 отмечается существенное снижение данной характеристики до уровня 735 МПа за 20 мин процесса, что, вероятнее всего, связано с дополнительным отпуском стали, температура предшествующего отпуска которой была ниже температуры карбонитрации.

Важной эксплуатационной характеристикой бурильных труб является сопротивление усталости резьбового соединения. В таблице 3 приведены результаты испытаний на циклическую долговечность резьбовых соединений исследуемых сталей, прошедших весь цикл обработки. Время карбонитрации – 10 мин. База испытаний составила не менее 6 млн циклов.

Полученные результаты свидетельствуют о высоком сопротивлении усталости резьбовых соединений из исследуемых сталей, не подвергнутых карбонитрации, при изгибающем моменте 770 Н·м. Все образцы выдержали заданную нагрузку без поломок. После карбонитрации сопротивление усталости резьбовых соединений из сталей Drillmax 950 и 5130 несколько снижается, о чем свидетельствует разрушение образцов при заданной нагрузке при прохождении от 0,365 до 3,021 млн циклов. У резьбовых соединений из стали 1541 снижение усталостной прочности после карбонитрации при нагрузке 37 кг не наблюдается. База испытаний успешно пройдена, поломки отсутствуют.

Таблица 2. Механические свойства исследуемых сталей до и после карбонитрации
Table 2. Mechanical properties of steels under the study before and after carbonitriding

Материал заготовок	Время карбонитрации	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Относительное удлинение δ_5 , %	Твердость, HRC
Drillmax 950	Без карбонитрации	953–960	1045–1075	11,8–12	30–32
	10 мин	950–960	1050–1060	11–11,5	30–31
	20 мин	950–960	1050–1070	10,5–11	30–31
5130	Без карбонитрации	1017–1019	1117–1122	10–10,5	31–33
	10 мин	754–780	862–895	10,3–10,7	29–31
	20 мин	735–755	842–855	11–11,5	28–30
1541	Без карбонитрации	964–1078	1113–1116	10,3–10,8	31–33
	10 мин	921–935	1038–1055	10,5–10,8	31–33
	20 мин	901–920	1009–1025	10,5–10,8	30–32

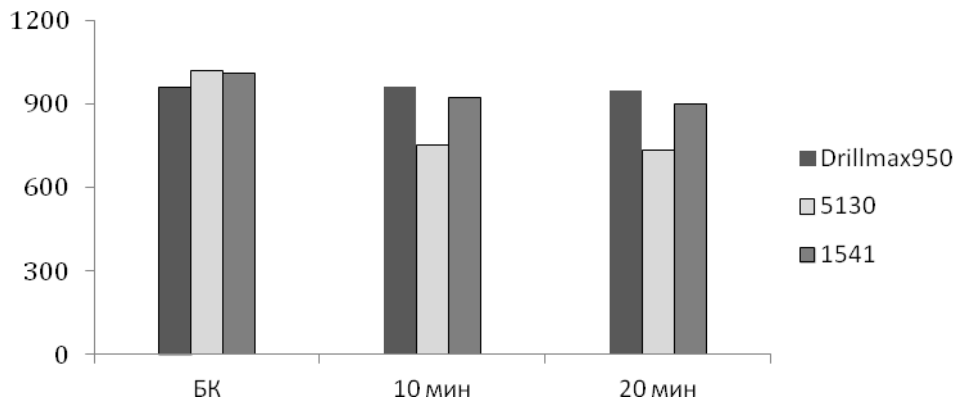


Рис. 7. Влияние карбонитрации на механические свойства ($\sigma_{0,2}$) основного металла. БК – без карбонитрации
Fig. 7. The influence of carbonitriding on the mechanical properties ($\sigma_{0,2}$) of basis metal. БК – without carbonitriding

Таблица 3. Результаты испытаний на циклическую долговечность и предельный момент затяжки исследуемых резьбовых соединений
Table 3. The results of tests for cyclic durability and tightening limit moment of threaded joints under the study

Марка стали		Вес груза, кг	$M_{изг}, H\cdot m$	Количество циклов до разрушения	Наличие поломки	$M_{пред}, H\cdot m$
5130	без К	37	770	6,04–6,53·10 ⁶	нет	7090
	К			0,365–0,397·10 ⁶	поломка по ниппелю	4355
1541	без К			6,05–6,42·10 ⁶	нет	6415
	К			6,68–6,03·10 ⁶	нет	5090
Drillmax 950	без К			6,024–6,045	нет	5444
	К			2,03–3,021·10 ⁶	поломка по ниппелю	4267

Примечание. К – карбонитрация.

Еще одним важным свойством замковых соединений бурильных труб является предельный момент затяжки резьбового соединения, характеризующий появление видимых признаков пластической деформации резьбовой части. Чем выше предельный момент затяжки, тем меньше вероятность преждевременной деформации резьбы при эксплуатации во время аварийных ситуаций в скважине, и тем больше глубина бурения [21]. Результаты определения данной характеристики показали (таблица 3), что без карбонитрации резьбовые соединения из сталей 5130 и 1541 обладают уровнем значений, существенно превышающих требуемое (≥ 5030 Н·м – величина предельного момента затяжки серийной бурильной трубы, выпускаемой ОАО «Завод бурового оборудования»). После карбонитрации наблюдается снижение величины предельного момента затяжки резьбы из стали 5130 на 13,5 % ниже требуемого. Отмечается снижение данной характеристики для резьбовых соединений из стали 1541,

но при этом полученные значения остаются на уровне предъявляемых требований.

У резьбовых соединений из стали Drillmax 950 в состоянии без карбонитрации предельный момент затяжки находится на уровне предъявляемых требований, а после карбонитрации – ниже требуемого на 15 %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Исходя из результатов проведенных исследований, можно заключить, что в ходе карбонитрации на поверхности исследуемых сталей образуется упрочненный слой, кинетика образования которого определяется параболической зависимостью от времени. При этом после 20 мин выдержки в насыщающей среде величина слоя карбонитрации у стали 5130 становится несколько выше, что объясняется особенностями химического состава исследуемых сталей, поскольку толщина карбонитрированного слоя определяется диффузионным

потоком атомарного азота и углерода вглубь металла, а легирующие элементы способствуют замедлению их диффузии.

Оценка влияния карбонитрации на склонность к крупному разрушению исследуемых сталей показала, что повторный нагрев заготовок при карбонитрации оказывает влияние на ударную вязкость и характер разрушения при ударе, связанных с образованием вторичных микротрещин, в различной степени: с увеличением времени карбонитрации происходит снижение величины КСЧ и увеличение количества микротрещин в объеме металла. Вместе с тем существенного негативного влияния после карбонитрации в течение 10 мин для всех исследованных сталей не обнаруживается, поэтому рекомендуемым временем карбонитрации следует считать 10 мин.

Оценка влияния карбонитрации на механические свойства исследуемых сталей показала, что для сталей Drillmax 950 и 1541 их существенного изменения под воздействием процесса в течение 10 мин не происходит: снижение предела текучести находится в пределах от 5 до 10 %, однако для стали 5130 наблюдается существенное падение прочностных характеристик порядка 30 %.

Оценка эксплуатационных свойств замковых соединений из исследуемых сталей показала, что сталь 1541 как в состоянии без карбонитрации, так и после обладает требуемым уровнем эксплуатационных характеристик. В то же время у сталей 5130 и Drillmax 950 в результате воздействия карбонитрации наблюдается снижение усталостной прочности и предельного момента затяжки резьбы ниже уровня предъявляемых требований.

Таким образом, сталь марки 1541 может быть рекомендована для изготовления бурильных труб для комплексов ССК с упрочнением резьбы методом карбонитрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мусанов А.А. Совершенствование бурения скважин алмазными коронками. Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. 60 с.
2. Музапаров М.Ж. Направленное бурение. Т. 4: Детерминированная технология. Снаряды со съёмными керноприемниками. Алматы: КазНТУ, 2011. 204 с.
3. Приймак Е.Ю. Характеристика бурильных труб и обзор трубных заготовок, применяемых в современном геологоразведочном бурении // Черная металлургия. 2017. № 2. С. 70–76.
4. Приймак Е.Ю., Степанчукова А.В., Яковлева И.Л., Терещенко Н.А. Применение карбонитрации для упрочнения резьбовых соединений бурильных труб из среднеуглеродистых легированных сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 2. С. 38–44.
5. Степанчукова А.В., Приймак Е.Ю., Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Чирков Е.Ю. Оценка воздействия карбонитрации на положение порога хладноломкости в среднеуглеродистых легированных сталях // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2017. № 4. С. 141–148.
6. Цих С.Г., Гришин В.И., Лисицкий В.Н., Глебова Ю.А. Современные российские технологии химико-термической обработки в машиностроении // Труды ГОСНИТИ. 2011. Т. 107. № 2. С. 114–117.
7. Pang H., Lv G.-H., Chen H., Wang X.-Q., Zhang G.-L., Yang S.-Z. Microstructure and corrosion performance of carbonitriding layers on cast iron by plasma electrolytic carbonitriding // Chinese Physics Letters. 2009. Vol. 26. № 8. P. 086805.
8. Surface hardening of steels; understanding the basics / ed. J.R. Davis. USA: ASM International, 2002. 364 p.
9. Cho Y.-W., Kang Y.-J., Baek J.-H., Woo J.-H., Cho Y.-R. Investigation of microstructure, nano-hardness and corrosion resistance for oxi-nitrocarburized low carbon steel // Metals. 2019. Vol. 9. № 2. P. 190.
10. Ladyanov V.I., Goncharov O.Y., Malenko P.I., Leonov A.Y., Relmasira K.D. Influence of manufacturing conditions of carbonitriding on formation of surface layers and protective properties of hot-work structural steel // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. № 4. P. 610–617.
11. Костин Н.А. Повышение эксплуатационных свойств штамповой стали 5Х2ГФ путем создания карбонитридных слоев химико-термической обработкой // Металловедение и термическая обработка металлов. 2016. № 8. С. 19–22.
12. Fares M.L., Touhami M.Z., Belaid M., Bruyas H. Surface characteristics analysis of nitrocarburized (Tenifer) and carbonitrided industrial steel AISI102 types // Surface and Interface Analysis. 2009. Vol. 41. № 3. P. 179–186.
13. Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. 518 с.
14. Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Степанчукова А.В., Приймак Е.Ю., Чирков Ю.А. Структура и износостойкость карбонитрированных среднеуглеродистых сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 2017. № 10. С. 25–31.
15. Цих С.Г., Корнеев А.А., Сонц А.В. Исследование кинетики изменения приповерхностных слоев металла при карбонитрации // Научное обозрение. 2013. № 1. С. 84–90.
16. Беласс Л., Кастро Ж., Мера Л., Миер Д.Л., Гарсия А., Варела А. Влияние карбонитрации в соляной ванне по схеме QPQ на микроструктуру и служебные свойства нержавеющей стали 321 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2016. № 6. С. 58–65.
17. Тихонцева Н.Т., Софрыгина О.А., Жукова С.Ю., Пышминцева И.Ю., Битюков С.М. Исследование обратимой отпускной хрупкости современных конструкционных сталей // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2012. № 5. С. 60–64.
18. Устиновщиков Ю.И., Шабанова И.Н., Сапунин В.А., Тапезников В.А. Охрупчивание легированных сталей при отпуске // Физика металлов и металловедение. 1977. Т. 44. № 2. С. 336–344.
19. Бучковский Е.В. Повышение эффективности бурения глубоких разведочных скважин с применением КССК-76 // Разведка и охрана недр. 2012. № 3. С. 55–58.
20. Белинин Д.С., Казанцев А.В., Морев И.М., Овчинников И.П., Хомутинин И.С. Повышение

эксплуатационных характеристик замков бурильных труб // *Master's Journal*. 2019. № 2. С. 7–11.

21. Мокроносов Е.Д. Повышение надежности бурильных труб // *Деловой журнал Neftegaz.RU*. 2016. № 3. С. 26–27.

REFERENCES

- Musanov A.A. *Sovershenstvovanie bureniya skvazhin almaznymi koronkami* [Improving the drilling of holes with diamond crowns]. Saarbrücken, LAP LAMBERT Publ., 2016. 60 p.
- Muzaparov M.Zh. *Napravlennoe burenie. Tom 4: Determinirovannaya tekhnologiya. Snaryady so s'emnymi kernopriemnikami* [Directional drilling. Vol. 4: Deterministic technology. Shells with removable core receivers]. Almaty, KazNTU Publ., 2011. 204 p.
- Priymak E.Yu. Characteristics of drill pipes and an overview of pipe billets used in modern geological prospecting. *Chernaya metallurgiya*, 2017, no. 2, pp. 70–76.
- Priymak E.Yu., Stepanchukova A.V., Yakovleva I.L., Tereshchenko N.A. Use of carbonitriding for strengthening threaded joints of drill pipes from medium-carbon alloy steels. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2015, no. 2, pp. 38–44.
- Stepanchukova A.V., Priymak E.Yu., Yakovleva I.L., Tereshchenko N.A., Chirkov E.Yu. The assessment of impact of carbonitriding on the location of cold-brittleness threshold in the medium-carbon alloy steels. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2017, no. 4, pp. 141–148.
- Tsikh S.G., Grishin V.I., Lisitsky V.N., Glebova Yu.A. Modern Russian technologies of chemical-thermal treatment in mechanical engineering. *Trudy GOSNITI*, 2011, vol. 107, no. 2, pp. 114–117.
- Pang H., LvG.-H., Chen H., Wang X.-Q., Zhang G.-L., Yang S.-Z. Microstructure and corrosion performance of carbonitriding layers on cast iron by plasma electrolytic carbonitriding. *Chinese Physics Letters*, 2009, vol. 26, no. 8, p.086805.
- Davis J.R., ed. *Surface hardening of steels; understanding the basics*. ASM International, 2002. 364 p.
- Cho Y.-W., Kang Y.-J., Baek J.-H., Woo J.-H., Cho Y.-R. Investigation of microstructure, nanohardness and corrosion resistance for oxi-nitrocarburized low carbon steel. *Metals*, 2019, vol. 9, no. 2, p. 190.
- Ladyanov V.I., Goncharov O.Y., Malenko P.I., Leonov A.Y., Relmasira K.D. Influence of manufacturing conditions of carbonitriding on formation of surface layers and protective properties of hot-work structural steel. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, no. 4, pp. 610–617.
- Kostin N.A. Raising the operating properties of die steel 5Kh2GF by creating carbonitride layers by thermochemical treatment. *Metal Science and Heat Treatment*, 2016, vol. 58, no.7-8, pp. 466–469.
- Fares M.L., Touhami M.Z., Belaid M., Bruyas H. Surface characteristics analysis of nitrocarburized (Tenifer) and carbonitrided industrial steel AISI02 types. *Surface and Interface Analysis*, 2009, vol. 41, no. 3, pp. 179–186.
- Gerasimov S.A., Kuksenova L.I., Lapteva V.G. *Struktura i iznosostoykost' azotirovannykh konstruktsionnykh staley i splavov* [Structure and wear resistance of nitrided structural steels and alloys]. Moscow, MGТУ im. N.E. Bauman Publ., 2014. 518 p.
- Yakovleva I.L., Tereshchenko N.A., Stepanchukova A.V., Priymak E.Yu., Chirkov Yu.A. Structure and wear resistance of carbonitrided medium-carbon steels. *Metal Science and Heat Treatment*, 2018, vol. 59, no. 9-10, pp. 630–636.
- Tsikh S.G., Korneev A.A., Sonts A.V. Studying the kinetics of the change of near-surface layers of metal during carbonitration. *Nauchnoe obozrenie*, 2013, no. 1, pp. 84–90.
- Bellas L., Castro G., Mera L., Mier J.L., Garcia A., Varela A. Effect of carbonitriding in a salt bath by a QPQ scheme on stainless steel 321 microstructure and service properties. *Metal Science and Heat Treatment*, 2016, vol. 58, no. 5-6, pp. 369–375.
- Tikhontseva N.T., Sofrygina O.A., Zhukova S.Yu., Pshmintsev I.Yu., Bityukov S.M. Reversible tempering brittleness of structural steel. *Steel in Translation*, 2012, vol. 42, no. 5, pp. 415–418.
- Ustinovshchikov Yu.I., Shabanova I.N., Sapukhin V.A., Tapeznikov V.A. Embrittlement of alloy steels during tempering. *Physics of metals and metallography*, 1977, vol. 44, no. 2, pp. 91–99.
- Buchkovsky E.V. Increase the efficiency of drilling deep wells of exploration stations KSSK-76. *Razvedka i okhrana nedr*, 2012, no. 3, pp. 55–58.
- Belinin D.S., Kazantsev A.V., Morev I.M., Ovchinnikov I.P., Khomutinin I.S. Performance enhancement of drill pipe locks. *Master's Journal*, 2019, no. 2, pp. 7–11.
- Mokronosov E.D. Improving drill pipe reliability. *Delovoy zhurnal Neftegaz.RU*, 2016, no. 3, pp. 26–27.

The assessment of the efficiency of carbonitriding process application for hardening of the threaded joints of drill pipes made of foreign blank parts

© 2020

Anna V. Stepanchukova^{*1,3}, PhD (Engineering),
leading engineer-metallurgist of the Laboratory “Metallurgy and Heat Treatment”
Elena Yu. Priymak^{1,2,4}, PhD (Engineering),
Head of the Laboratory “Metallurgy and Heat Treatment”

¹ZBO Drill Industries, Inc., Orenburg (Russia)

²Orenburg State University, Orenburg (Russia)

*E-mail: annastep56@zbo.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1050-3504>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4571-2410>

Abstract: Currently, one of the effective methods of surface hardening of steels and alloys is chemical heat treatment (ChHT) – carbonitriding – simultaneous saturation of steel surface with nitrogen and carbon in molten salts at the temperature of 540–580 °C. This method of surface hardening allows achieving high performance of a hardened layer; however, the influence of carbonitriding on the properties of the base metal, which is inevitably exposed to heating during the saturation process, remains unexplored. It is particularly topical for steels, in which temperature interval of technological process implementation of 540–560 °C coincides with the interval of temper embrittlement manifestation. In this work, the authors tested the carbonitriding technology to strengthen the threaded joints of drill pipes for the complexes with removable core receivers, studied the kinetics of the carbonitrided layer formation on the Drillmax 950, 4130 and 1541 grades of steels. The paper considers the influence of the carbonitriding process on the mechanical properties of steels under the study. The authors carried out the analysis of the structure of fractures of Drillmax 950, 4130, and 1541 steel before and after carbonitriding and identified that the influence of carbonitriding in the Drillmax 950 steel is more visible in the form of development of the temper embrittlement processes. The authors estimated the dependence of the performance characteristics of a finished threaded connection on the duration of the carbonitriding process. The study shows that the threaded connections of 1541 steel have a high level of fatigue resistance. The authors recommended 1541 steel to produce the locking joints of drill pipes with the thread surface hardening by carbonitriding.

Keywords: drill pipe; threaded joints; carbonitriding; impact strength; temper embrittlement; cyclic durability; tightening limit moment.

Acknowledgements: The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

For citation: Stepanchukova A.V., Priymak E.Yu. The assessment of the efficiency of carbonitriding process application for hardening of the threaded joints of drill pipes made of foreign blank parts. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 3, pp. 26–37. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-26-37.

О влиянии скорости деформирования на механическое поведение сплава титана Ti–3,5Al–1,1Zr–2,5V при растяжении

© 2020

Толмачев Тимофей Павлович^{1,2,4}, кандидат физико-математических наук,
научный сотрудник лаборатории физики высоких давлений,
научный сотрудник кафедры «Физика конденсированного состояния и наноразмерных систем»
Института естественных наук и математики

Зайцев Дмитрий Викторович^{*2,3,5}, доктор физико-математических наук,
доцент кафедры «Физика конденсированного состояния и наноразмерных систем»,
ведущий научный сотрудник лаборатории «Медицинское материаловедение и биокерамика»

Якупов Ратмир Раильевич², младший научный сотрудник кафедры «Физика конденсированного состояния
и наноразмерных систем» Института естественных наук и математики

Панфилов Глеб Петрович^{2,6}, магистрант, лаборант кафедры «Физика конденсированного состояния
и наноразмерных систем» Института естественных наук и математики

Панфилов Петр Евгеньевич^{2,7}, доктор физико-математических наук,
профессор кафедры «Физика конденсированного состояния
и наноразмерных систем» Института естественных наук и математики

¹Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург (Россия)

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург (Россия)

³Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург (Россия)

*E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9073-4507>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8045-5309>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5757-3374>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9068-049X>

Аннотация: Изучена скоростная зависимость деформационного поведения образцов круглого сечения, приготовленных из сплава Ti–3,5Al–1,1Zr–2,5V, в условиях одноосного растяжения при комнатной температуре. Образцы длиной 200 мм были разделены на три группы по пять штук в каждой. Первая группа образцов была испытана при скорости перемещения траверса 0,05 мм/мин, вторая группа – при скорости 5 мм/мин, третья группа – при скорости 500 мм/мин. Аттестация микроструктуры титанового сплава в недеформированном состоянии показала, что средний размер зерен α -фазы титана был около 7 мкм, а межзеренные границы преимущественно больше угловые, т. е. соседние зерна разориентированы более чем на 15°. Проведение механических испытаний показало, что характер деформационного поведения титанового сплава не зависит от скорости нагружения. Несмотря на это, с увеличением скорости деформирования возрастали пределы текучести и прочности, тогда как величина полной деформации снижалась. В месте разрушения образцов наблюдалась шейка. Коэффициент сужения не зависел от скорости растяжения. Качественных изменений в характере механического поведения и в морфологии поверхности изломов образцов (присущий вязкому разрушению чашечный излом) не наблюдалось. Увеличение деформируемости образцов со снижением скорости растяжения подтверждается исследованиями микроструктуры образцов. Ширина дифракционных пиков образцов, испытанных с меньшей скоростью, была больше. Флуктуация полученных значений ширины дифракционных линий относительно аппроксимирующей прямой свидетельствует о скоростной чувствительности зерен «твердых» и «мягких» ориентировок. Это указывает на существование последовательности активации систем скольжения. Так, в первую очередь нагружаются «мягкие» зерна, благоприятно ориентированные для легкого призматического скольжения в плоскостях (100) и (110). Далее происходит их упрочнение, что способствует перераспределению нагрузки на «твердые» зерна с базисными нормальными, близкими к оси нагружения, которые на начальном этапе деформировались упруго.

Ключевые слова: титановый сплав; растяжение; разрушение; поверхности изломов; Ti–3,5Al–1,1Zr–2,5V.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-19-00217).

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

Для цитирования: Толмачев Т.П., Зайцев Д.В., Якупов Р.Р., Панфилов Г.П., Панфилов П.Е. О влиянии скорости деформирования на механическое поведение сплава титана Ti–3,5Al–1,1Zr–2,5V при растяжении // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3. С. 38–45. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-38-45.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с разработкой новых материалов конструкционного назначения на основе металлов, возникает необходимость аттестации физических механизмов, отвечающих за их деформационное поведение [1–3]. Понимание механизмов деформации открывает возможность получения материалов с заданными прочностными свойствами [4; 5]. Одним из наиболее действенных способов получения информации о механизмах деформации и разрушения новых металлических материалов является сравнение их деформационного поведения с поведением чистых металлов и классических сплавов, механизмы релаксации напряжений в которых хорошо известны и детально описаны [6; 7]. Одним из методов повышения эксплуатационных характеристик сплавов, предназначенных для работы при повышенных температурах, является введение в металлическую матрицу тугоплавких неметаллических частиц [8; 9]. Частицы упрочняют материал, но не снижают его способность сопротивляться коррозии [10–12]. Концентрация введенных частиц и их размеры в дисперсно-упрочненных (ДУ) металлических композитах определяют тип деформационного поведения, который может меняться от вязкого до хрупкого [13; 14]. Определить причины таких изменений можно, имея детальную информацию о макроскопическом поведении металлической матрицы без упрочняющих частиц. Хотя основные особенности поведения металлов и сплавов под нагрузкой давно известны [7; 10; 15], много деталей, имеющих большое значение для сравнения с ДУ материалами, восстановить из литературы практически невозможно. Поэтому возникает необходимость в проведении детального изучения деформационного поведения классических сплавов на современной испытательной технике с использованием современных методов исследования. Сплав Ti–3,5Al–1,1Zr–2,5V, который используется при производстве промышленных ДУ материалов на основе титана, был выбран в качестве модельного материала для такого рода работы.

Цель работы – изучение зависимости прочностных свойств титанового сплава Ti–3,5Al–1,1Zr–2,5V от скорости нагружения.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве модельного материала для исследования зависимости прочностных свойств от скорости нагружения образцов круглого сечения при комнатной температуре был выбран титановый сплав Ti–3,5Al–1,1Zr–2,5V. Пятнадцать образцов для испытаний изготовили из проволоки диаметром 3 мм, произведенной ВСМПО «Ависма» (Верхняя Салда, Свердловская область). Общая длина образцов была 200 мм при длине рабочей части 150 мм. Образцы были разделены на три группы по пять образцов в каждой. Первая группа образцов была испытана при скорости перемещения траверсы 0,05 мм/мин, вторая группа – при скорости 5 мм/мин, третья группа – 500 мм/мин. Испытания по схеме одноосного растяжения проводили на электромеханической разрывной машине Shimadzu AG-X 50kN без применения экстензометра. Фиксацию образцов на рамке машины осуществляли при помощи пневматических гу-

бочных захватов. Перед испытаниями образцы выпрямляли в испытательной машине Shimadzu AG-X 50kN и подвергали гомогенизационному отжигу на воздухе при 1100 К в течение 30 мин с остыванием в печи. При этом в процессе выпрямления деформация образцов не превышала 1,5 %. После отжига на образцах образовывался налет, который механически сошлифовывали и химически полировали в смеси азотной и плавиковой кислоты (HNO₃ (32 %)+HF (60 %) в течение 10 с, после чего их промывали в проточной воде и сушили на воздухе. Все образцы в исходном недеформированном состоянии были задокументированы.

Микроструктуру образцов аттестовывали в исходном и деформированном состоянии. Металлографическое исследование поверхности образцов проводили на оптическом микроскопе МИМ-8М и сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390, оборудованном BSED- и EBSD-детекторами. От образцов отрезали кусочки около излома длиной 15 мм, которые сошлифовывали до середины диаметра на наждачных бумагах. Полученные таким образом поверхности образцов картировали в режиме дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD). EBSD-карты площадью 70×200 мкм² и шагом 0,2 мкм снимали с образцов в недеформированном (исходном) состоянии и с образцов после испытаний. На деформированных образцах методом рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра Bruker D8 Advance (Cu K_α излучение, детектор LynxEye, шаг 0,020, 1 с, 2θ=34–115°) изучали участки, расположенные на расстояниях 1,3 мм и 2 мм от излома, соответствующие области шейки и области, в которой локализации деформации не происходит.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые «напряжение – деформация», наиболее близкие к средним для образцов сплава Ti–3,5Al–1,1Zr–2,5V, полученные при испытаниях по схеме одноосного растяжения при скоростях 0,05 мм/мин, 5 мм/мин и 500 мм/мин, приведены на рис. 1. Морфология поверхности изломов проволочных образцов (чашечный излом, характерный для вязкого разрушения металлов при растяжении) в условиях данного эксперимента показана на рис. 2. Как и следовало ожидать, характер (тип) деформационного поведения этого титанового сплава, включая морфологию излома, не зависит от скорости приложения нагрузки [4; 7; 10]. На начальном этапе нагружения образцы деформировались упруго, на что указывала линейная зависимость напряжения от деформации (рис. 1). Далее, после достижения предела текучести, происходило деформационное упрочнение в образцах, а ход деформационной кривой становился нелинейным. После достижения максимального напряжения (предел прочности), при дальнейшем удлинении образца, происходило снижение напряжения, что соответствовало локализации деформации, или, другими словами, образованию шейки. Несмотря на то, что деформационное поведение образцов не меняется с изменением скорости нагружения, с ростом скорости нагружения наблюдается увеличение предела прочности и предела текучести, но снижается величина полной деформации (деформации при максимальном напряжении или пределе прочности).

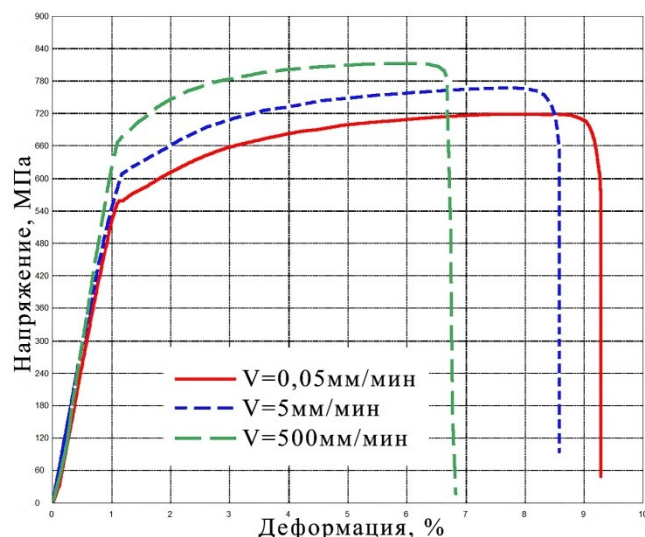


Рис. 1. Кривые «напряжение – деформация» проволочных образцов сплава $Ti-3.5Al-1.1Zr-2.5V$, полученные при растяжении со скоростями 0,05 мм/мин, 5 мм/мин и 500 мм/мин
Fig. 1. “Strain – deformation” curves of wire specimens of the $Ti-3.5Al-1.1Zr-2.5V$ alloy obtained under tension at the rates of 0.05 mm/min, 5 mm/min, and 500 mm/min

Коэффициент утонения в шейке практически не зависит от скорости деформации (таблица 1). Повышение прочностных и снижение пластических свойств с увеличением скорости нагружения объясняется уменьшением вклада термоактивационных механизмов деформации в общий процесс деформации.

Аттестация микроструктуры титанового сплава до проведения механических испытаний показала, что средний размер зерен составляет 7 мкм, а соседние зерна разориентированы между собой на углы свыше 15° (рис. 3). Кристаллографическая текстура проволоки аксиального типа, т. е. ось гексогена в кристалликах α -фазы титана ориентирована преимущественно ортогонально оси проволоки. На дифрактограмме присутствуют линии α - и β -фазы титана. Дифракционные линии α -фазы острые, с разделением на $K\alpha_1-K\alpha_2$ дублет, что свидетельствует о том, что металл находится в рекристаллизованном состоянии, т. е. текстура прокатки, характерная для титановых проволок, была унаследована образцами после отжига.

В процессе растяжения происходит формирование текстуры независимо от скорости приложения нагрузки, близкой к текстуре прокатки, на что указывает уширение линий на дифрактограммах образцов (рис. 4). При этом чем меньше скорость деформации, тем больше ширина пиков на дифрактограммах. Флуктуация полученных значений ширины дифракционных линий относительно аппроксимирующей прямой свидетельствует о скоростной чувствительности зерен «твердых» и «мягких» ориентировок. Это доказывает существование последовательности активации систем скольжения. Так, в первую очередь нагружаются «мягкие» зерна, благоприятно ориентированные для легкого призматического скольжения в плоскостях (100) и (110) [10; 16; 17]. Далее происходит их упрочнение, что способствует перераспределению нагрузки на «твердые» зерна с базисными нормаль-

ми, близкими к оси нагружения, которые на начальном этапе деформировались упруго.

На рис. 5 даны построения графика Вильямсона – Холла для титанового образца в исходном состоянии и после деформации для скоростей нагружения 0,05 мм/мин и 500 мм/мин [18]. Полученные данные по ширинам рентгеновских линий аппроксимировались линейными зависимостями типа $y=ax+b$ в координатах Вильямсона – Холла, в которых пересечение с осью ординат определяет размер кристаллитов ($D=1/b$), а наклон прямой – микроискажения кристаллической решетки. Наклон аппроксимирующих прямых различен. Это соответствует различной величине микроискажений кристаллической решетки. Чем больше угол наклона, тем больше микроискажения кристаллической решетки. Для образцов после деформации аппроксимирующая прямая не проходит через ноль, величина b имеет отрицательное значение. Это значит, что измельчения области когерентного рассеяния до величин меньше 0,1 мкм не происходит, а основной вклад в уширение дифракционных линий дают микроискажения кристаллической решетки [5; 9; 19].

Полученные графические зависимости уширения дифракционных линий деформированных образцов не дают линейной зависимости Вильямсона – Холла, наблюдается разброс значений. Это также свидетельствует о существовании последовательности активации систем скольжения, обеспечивающих рост дефектности в соответствующих плоскостях. Деформация зерен с «твердой» ориентировкой происходит преимущественно пирамидальным скольжением в плоскостях (101) и (112) вдоль направления 113 [20]. У исследованных деформированных образцов видно, что у образца, нагружаемого с меньшей скоростью деформации, ширина всех дифракционных линий больше, чем у образца с более высокой скоростью нагружения, что свидетельствует о большей плотности дислокаций и большей разориентации кристаллической решетки.

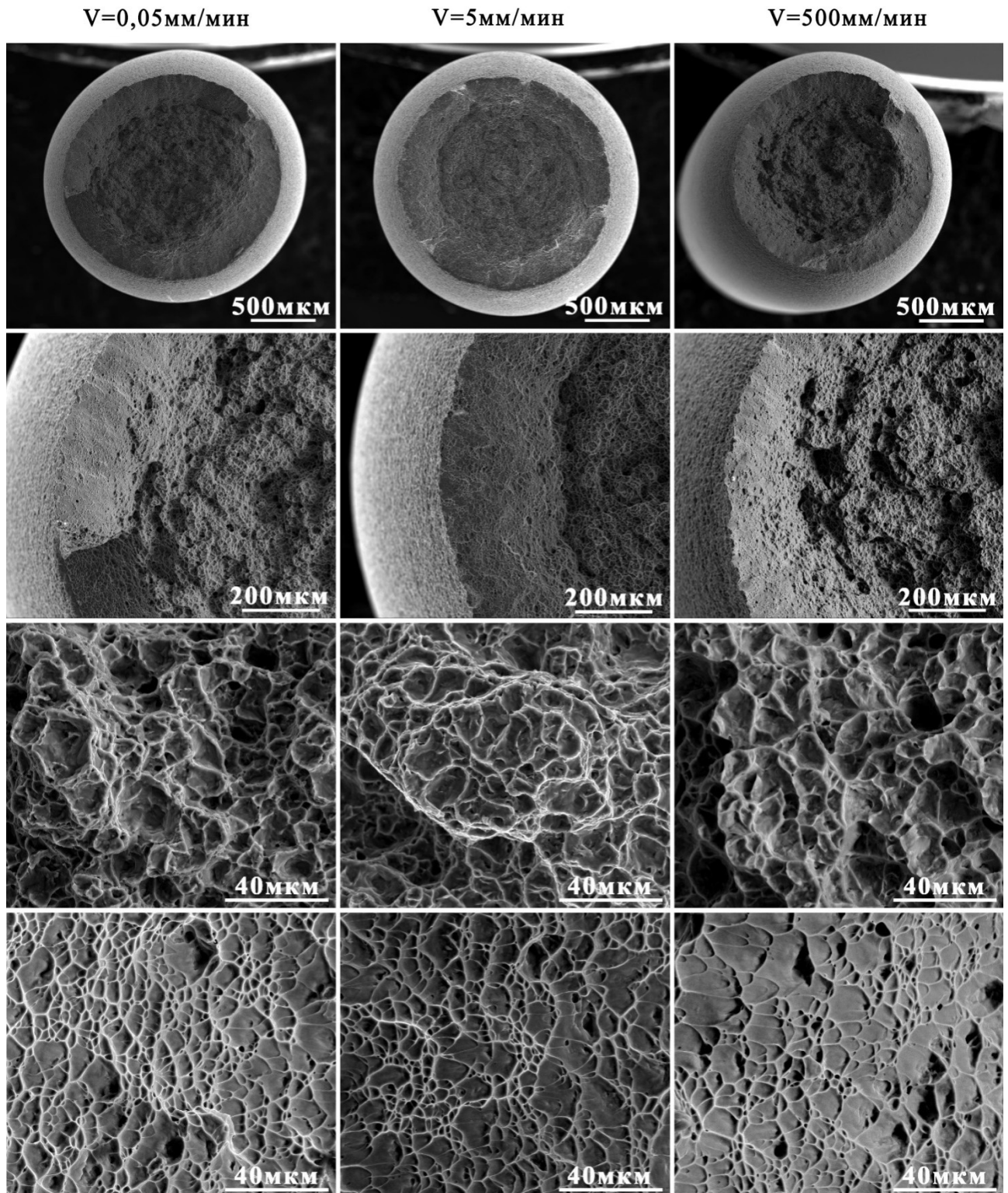
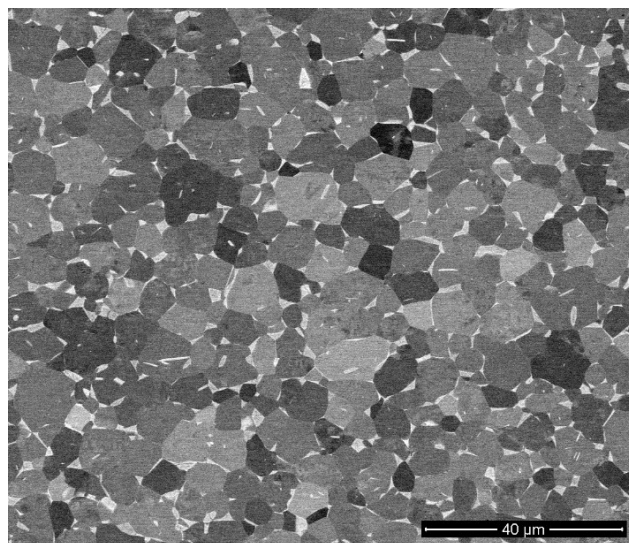
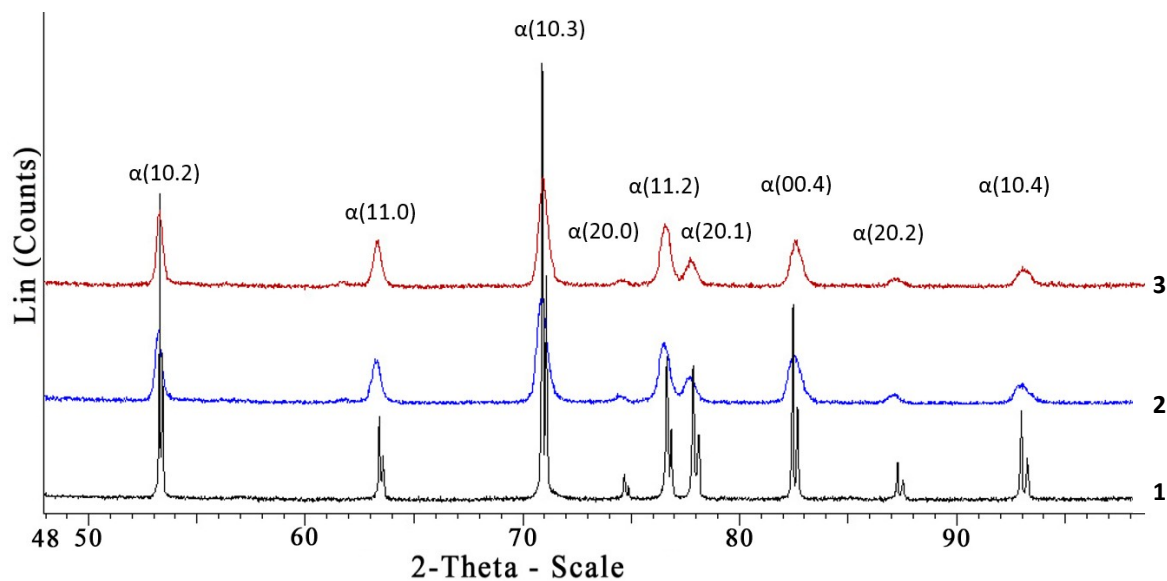


Рис. 2. Морфология поверхности изломов образцов сплава $Ti-3,5Al-1,1Zr-2,5V$ при испытании на растяжение со скоростями 0,05 мм/мин, 5 мм/мин и 500 мм/мин
Fig. 2. The morphology of fracture surface of the $Ti-3.5Al-1.1Zr-2.5V$ alloy specimens under the tensile tests at the rates of 0.05 mm/min, 5 mm/min, and 500 mm/min

Таблица 1. Механические свойства титанового сплава Ti-3,5Al-1,1Zr-2,5V при растяжении с разными скоростями**Table 1.** Mechanical properties of the Ti-3.5Al-1.1Zr-2.5V titanium alloy under tension at different rates

V , мм/мин	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	$\epsilon_{\text{впр}}$, %	$\epsilon_{\text{пл}}$, %	δ , %	ψ , %
0,05	539±27	719±21	0,95±0,14	6,43±1,58	7,39±1,68	32,9±2,0
5	533±31	758±9	0,88±0,07	6,29±1,15	7,17±1,19	34,9±2,4
500	653±16	797±22	1,07±0,06	4,50±0,84	5,58±0,86	34,0±2,7

**Рис. 3.** Микроструктура сплава Ti-3,5Al-1,1Zr-2,5V в исходном состоянии (SEM BSED)**Fig. 3.** Microstructure of Ti-3.5Al-1.1Zr-2.5V alloy in the initial state (SEM BSED)**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов сплава Ti-3,5Al-1,1Zr-2,5V:

1 – исходное состояние; 2 – после деформации со скоростью 0,05 мм/мин;

3 – после деформации со скоростью 500 мм/мин

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the Ti-3.5Al-1.1Zr-2.5V alloy specimens:

1 – initial state; 2 – after deformation at the rate of 0.05 mm/min; 3 – after deformation at the rate of 500 mm/min

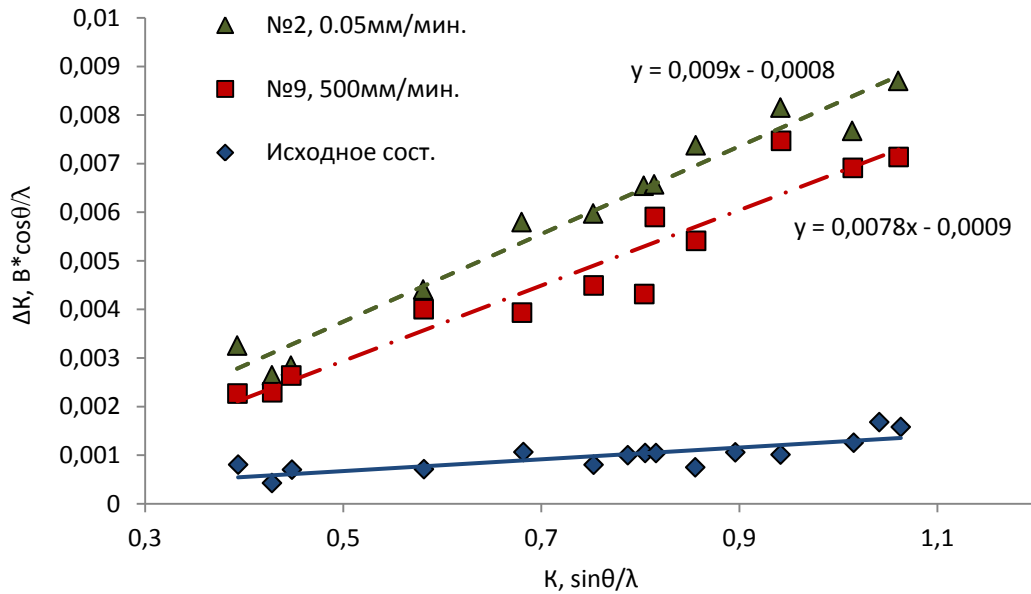


Рис. 5. График Вильямсона – Холла для исходного состояния и после деформации
Fig. 5. Williamson – Hall diagram for the initial state and after deformation

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Получено детальное описание деформационного поведения сплава Ti–3,5Al–1,1Zr–2,5V в условиях одноосного растяжения при комнатной температуре.

Показано, что с ростом скорости деформирования возрастает предел текучести и предел прочности, но снижается величина полной деформации. Качественных изменений в характере механического поведения (вязкое поведение) и в морфологии поверхности изломов образцов (чашечный излом, характерный для вязкого разрушения) не происходит.

Наблюдается скоростная чувствительность зерен «твердых» и «мягких» ориентировок, что свидетельствует о существовании последовательности активации систем скольжения. Так, в первую очередь нагружаются «мягкие» зерна, благоприятно ориентированные для легкого призматического скольжения в плоскостях (100) и (110). Далее происходит их упрочнение, что способствует перераспределению нагрузки на «твердые» зерна с базисными нормальными, близкими к оси нагружения, которые на начальном этапе деформировались упруго.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Singh G., Ramamurty U. Boron modified titanium alloys // Progress in Materials Science. 2020. Vol. 111. P. 100653.
- Wu Z., Zhang Y.-W., Jhon M.H., Gao H., Srolovitz D.J. Nanowire Failure: Long = brittle and short = ductile // Nano Letters. 2012. Vol. 12. № 2. P. 910–914.
- Hémery S., Villechaise P. Investigation of Size Effects in Slip Strength of Titanium Alloys: α Nodule Size Dependence of the Critical Resolved Shear Stress // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metal-

- lurgy and Materials Science. 2018. Vol. 49. № 10. P. 4394–4397.
- Zhang J., Li X., Xu D., Yang R. Recent progress in the simulation of microstructure evolution in titanium alloys // Progress in Natural Science: Materials International. 2019. Vol. 29. № 3. P. 295–304.
- Patnaik S.N., Hopkins D.A. Strength of materials: a unified theory. Amsterdam: Elsevier, 2004. 750 p.
- Smallman R.E., Bishop R.J. Modern physical metallurgy and materials engineering. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. 438 p.
- Campbell J. Castings. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003. 335 p.
- Thompson R.P., Clegg W.J. Predicting whether a material is ductile or brittle // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2018. Vol. 22. № 3. P. 100–108.
- Falodun O.E., Obadele B.A., Oke S.R., Okoro A.M., Olubambi P.A. Titanium-based matrix composites reinforced with particulate, microstructure, and mechanical properties using spark plasma sintering technique: a review // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2019. Vol. 102. № 5-8. P. 1689–1701.
- Argon A.S. Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity. Oxford: Oxford University Press, 2007. 207 p.
- Anderson P.M., Rice J.R. Dislocation Emission from Cracks in Crystals or along Crystal Interfaces // Scripta Metallurgica. 1986. Vol. 20. № 11. P. 1567–1472.
- Eylon D., Fujishiro S., Postans H.J., Froes F.H. High-temperature titanium alloys – A Review // JOM. 1984. Vol. 36. № 11. P. 55–62.
- Swinburne T.D., Dudarev S.L., Sutton A.P. Classical Mobility of Highly Mobile Crystal Defects // Physical Review Letters. 2014. Vol. 113. № 21. P. 215501.
- Ohr S.M. An electron-microscopy study of crack tip deformation and its impact on the dislocation theory of

- fracture // *Materials Science and Engineering*. 1985. Vol. 72. № 1. P. 1–35.
15. Rajadurai M., Raja Annamalai A. Effect of various sintering methods on microstructures and mechanical properties of titanium and its alloy (Ti–Al–V–X): A review // *Russian Journal of Non-ferrous Metals*. 2017. Vol. 58. № 4. P. 434–448.
 16. Lee T.C., Robertson I.M., Birnbaum H.K. TEM in situ deformation study of the interaction of lattice dislocations with grain boundaries in metals // *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical*. 1990. Vol. 62. № 1. P. 131–153.
 17. Kacher J., Robertson I.M. In situ and tomographic analysis of dislocation / grain boundary interactions in α -titanium // *Philosophical Magazine*. 2014. Vol. 94. № 8. P. 814–829.
 18. Moussa C., Bernacki M., Besnard R., Bozzolo N. Statistical analysis of dislocations and dislocation boundaries from EBSD data // *Ultramicroscopy*. 2017. Vol. 179. P. 63–72.
 19. Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А., Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
 20. Niezgodna S.R., Kanjarla A.K., Beyerlein I.J., Tome C.N. Stochastic modeling of twin nucleation in polycrystals: an application in hexagonal close-packed metals // *International Journal of Plasticity*. 2014. Vol. 56. P. 119–138.
 7. Campbell J. *Castings*. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2003. 335 p.
 8. Thompson R.P., Clegg W.J. Predicting whether a material is ductile or brittle. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2018, vol. 22, no. 3, pp. 100–108.
 9. Falodun O.E., Obadele B.A., Oke S.R., Okoro A.M., Olubambi P.A. Titanium-based matrix composites reinforced with particulate, microstructure, and mechanical properties using spark plasma sintering technique: a review. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, vol. 102, no. 5-8, pp. 1689–1701.
 10. Argon A.S. *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*. Oxford, Oxford University Press, 2007. 207 p.
 11. Anderson P.M., Rice J.R. Dislocation Emission from Cracks in Crystals or along Crystal Interfaces. *Scripta Metallurgica*, 1986, vol. 20, no. 11, pp. 1567–1472.
 12. Eylon D., Fujishiro S., Postans H.J., Froes F.H. High-temperature titanium alloys – A Review. *JOM*, 1984, vol. 36, no. 11, pp. 55–62.
 13. Swinburne T.D., Dudarev S.L., Sutton A.P. Classical Mobility of Highly Mobile Crystal Defects. *Physical Review Letters*, 2014, vol. 113, no. 21, pp. 215501.
 14. Ohr S.M. An electron-microscopy study of crack tip deformation and its impact on the dislocation theory of fracture. *Materials Science and Engineering*, 1985, vol. 72, no. 1, pp. 1–35.
 15. Rajadurai M., Raja Annamalai A. Effect of various sintering methods on microstructures and mechanical properties of titanium and its alloy (Ti–Al–V–X): A review. *Russian Journal of Non-ferrous Metals*, 2017, vol. 58, no. 4, pp. 434–448.
 16. Lee T.C., Robertson I.M., Birnbaum H.K. TEM in situ deformation study of the interaction of lattice dislocations with grain boundaries in metals. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical*, 1990, vol. 62, no. 1, pp. 131–153.
 17. Kacher J., Robertson I.M. In situ and tomographic analysis of dislocation / grain boundary interactions in α -titanium. *Philosophical Magazine*, 2014, vol. 94, no. 8, pp. 814–829.
 18. Moussa C., Bernacki M., Besnard R., Bozzolo N. Statistical analysis of dislocations and dislocation boundaries from EBSD data. *Ultramicroscopy*, 2017, vol. 179, pp. 63–72.
 19. Ivanov A.N., Rastorguev L.N., Skakov Yu.A., Umansky Ya.S. *Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya* [Crystallography, radiography and electron microscopy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 632 p.
 20. Niezgodna S.R., Kanjarla A.K., Beyerlein I.J., Tome C.N. Stochastic modeling of twin nucleation in polycrystals: an application in hexagonal close-packed metals. *International Journal of Plasticity*, 2014, vol. 56, pp. 119–138.

REFERENCES

1. Singh G., Ramamurty U. Boron modified titanium alloys. *Progress in Materials Science*, 2020, vol. 111, pp. 100653.
2. Wu Z., Zhang Y.-W., Jhon M.H., Gao H., Srolovitz D.J. Nanowire Failure: Long = brittle and short = ductile. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 2, pp. 910–914.
3. Hémy S., Villechaise P. Investigation of Size Effects in Slip Strength of Titanium Alloys: α Nodule Size Dependence of the Critical Resolved Shear Stress. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2018, vol. 49, no. 10, pp. 4394–4397.
4. Zhang J., Li X., Xu D., Yang R. Recent progress in the simulation of microstructure evolution in titanium alloys. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2019, vol. 29, no. 3, pp. 295–304.
5. Patnaik S.N., Hopkins D.A. *Strength of materials: a unified theory*. Amsterdam, Elsevier, 2004. 750 p.
6. Smallman R.E., Bishop R.J. *Modern physical metallurgy and materials engineering*. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1999. 438 p.

Concerning the influence of deformation rate on the mechanical behavior of the Ti–3.5Al–1.1Zr–2.5V titanium alloy under tension

© 2020

Timofey P. Tolmachev^{1,2,4}, PhD (Physics and Mathematics), researcher of High Pressure Physics Laboratory, researcher of Chair “Condensed-Matter Physics and Nanosized Systems” of the Institute of Natural Sciences and Mathematics

Dmitry V. Zaytsev^{2,3,5}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics),
assistant professor of Chair “Condensed-Matter Physics and Nanosized Systems”,
leading researcher of the Laboratory “Medical Materials Science and Bioceramics”

Ratmir R. Yakupov², junior researcher of Chair “Condensed-Matter Physics and Nanosized Systems”
of the Institute of Natural Sciences and Mathematics

Gleb P. Panfilov^{2,6}, graduate student, laboratory assistant of Chair “Condensed-Matter Physics and Nanosized Systems”
of the Institute of Natural Sciences and Mathematics

Petr E. Panfilov^{2,7}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics),
professor of Chair “Condensed-Matter Physics and Nanosized Systems”
of the Institute of Natural Sciences and Mathematics

¹*Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg (Russia)*

²*Ural Federal University, Yekaterinburg (Russia)*

³*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg (Russia)*

*E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9073-4507>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8045-5309>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5757-3374>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9068-049X>

Abstract: The authors studied the rate dependence of the deformation behavior of the circular section samples prepared from the Ti–3.5Al–1.1Zr–2.5V alloy under the uniaxial tension at room temperature. Samples 200 mm long were divided into three groups of five pieces each. The authors tested the first group of samples at a traverse rate of 0.05 mm/min, the second group – at a rate of 5mm/min, and the third group – at a rate of 500 mm/min. The evaluation of the titanium alloy microstructure in the undeformed state showed that the average grain size of the titanium α -phase was about 7 μm , and the grain boundaries were mostly angular, i.e. the neighboring grains were disordered by more than 15°. The mechanical tests showed that the nature of the titanium alloy deformation behavior did not depend on the loading rate. Despite this, the yield and strength limit increased with an increase in the strain rate, while the total strain value decreased. At the place of sample fracture, a neck was observed. The contraction coefficient did not depend on the tensile speed. The authors did not observe any qualitative changes in the mechanical behavior nature and the morphology of the surface of sample fractures (a cup fracture typical for viscous fracture). The study of samples microstructure justifies an increase in the deformability of samples with a decrease in the tensile rate. The width of the diffraction peaks of the samples tested at a lower speed was greater. The fluctuation of the obtained values of the diffraction lines' width relative to the approximating straight line indicates the speed sensitivity of the grains of “hard” and “soft” orientations. This indicated the existence of the slip system activation sequence. Thus, first of all, “soft” grains are loaded, which are favorably oriented for easy prismatic sliding in the (100) and (110) planes. Then they harden, which contributes to the redistribution of the load on the “hard” grains with basic normals close to the axis of loading, which, at the initial stage, were deformed elastically.

Keywords: titanium alloy; tension; destruction; fracture surfaces; Ti–3.5Al–1.1Zr–2.5V.

Acknowledgements: This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant No. 18-19-00217).

The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

For citation: Tolmachev T.P., Zaytsev D.V., Yakupov R.R., Panfilov G.P., Panfilov P.E. Concerning the influence of deformation rate on the mechanical behavior of the Ti–3.5Al–1.1Zr–2.5V titanium alloy under tension. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 3, pp. 38–45. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-38-45.

Определение влияния антифрикционных компонентов на трибологические свойства резьбовых покрытий

© 2020

Чурикова Татьяна Николаевна^{*1,3}, ведущий инженер сектора химико-технологических исследований

Самкова Нина Петровна^{1,4}, начальник сектора химико-технологических исследований

Саврай Роман Анатольевич^{2,5}, кандидат технических наук, заведующий лабораторией конструкционного материаловедения

¹ОАО «Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности», Челябинск (Россия)

²Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург (Россия)

*E-mail: churikova@rosnit.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4395-9786>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0694-2707>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9873-3621>

Аннотация: В рамках разработки материала, образующего на резьбовой поверхности труб и муфт многофункциональное покрытие, установлены требования, предъявляемые к покрытию. Одним из основных требований является возможность проведения многократного свинчивания резьбового соединения без повреждения резьбы. Необходимость получения высокого уровня антифрикционных свойств покрытия обусловила проведение исследований влияния антифрикционных добавок различной природы действия на трибологические свойства покрытия: уменьшение коэффициента трения сопряженных поверхностей и обеспечение стойкости покрытия к истиранию. Для определения влияния антифрикционных добавок различной природы действия на функциональные свойства покрытия проведены сравнительные лабораторные испытания резьбовых покрытий, содержащих различные антифрикционные добавки, в условиях трения скольжения при возвратно-поступательном перемещении по схеме «неподвижная пластина – палец». В качестве антифрикционных компонентов использованы графит, дисульфид молибдена и политетрафторэтилен (ПТФЭ), которые имеют различные антифрикционные свойства. Испытания проведены также для покрытий, содержащих комплекс добавок: графит – ПТФЭ, дисульфид молибдена – ПТФЭ. Трибологические свойства получаемых покрытий оценивали по величине коэффициента трения и стойкости покрытия к истиранию. Для выбора оптимальных концентраций антифрикционных компонентов проведены испытания материалов, содержащих комплекс добавок с различной концентрацией графита и дисульфида молибдена. В целях подтверждения результатов лабораторных испытаний проведены натурные испытания в заводских условиях при нанесении выбранных покрытий на резьбовую поверхность муфты и трубы. В результате проведенных исследований установлено положительное влияние комплексного использования антифрикционных компонентов. Определены системы антифрикционных компонентов (графит – ПТФЭ и дисульфид молибдена – ПТФЭ) и их оптимальные концентрации (графита и дисульфида молибдена – 8 масс. %, ПТФЭ – 6 масс. %) в материале резьбового покрытия. Результаты лабораторных исследований подтверждены натурными испытаниями в заводских условиях.

Ключевые слова: резьбовое смазочное покрытие; трибологические свойства; антифрикционные компоненты; коэффициент трения; стойкость к истиранию.

Для цитирования: Чурикова Т.Н., Самкова Н.П., Саврай Р.А. Определение влияния антифрикционных компонентов на трибологические свойства резьбовых покрытий // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3. С. 46–52. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-46-52.

ВВЕДЕНИЕ

Для защиты металлической поверхности от механических повреждений в качестве альтернативы резьбовым консистентным смазкам при сборке колонны труб используют твердые смазочные покрытия. Покрытия обладают комплексом функциональных свойств (антифрикционных, антикоррозионных, адгезионных) и предназначены для использования в технологии «чистого свинчивания» резьбовых соединений [1; 2].

В патентах различных компаний представлены однослойные покрытия, которые обеспечивают только антифрикционные свойства. В этом случае возникает риск коррозионных повреждений резьбового соединения при транспортировании и хранении трубной продукции [3; 4].

В ряде патентов рассматриваются многослойные покрытия, каждый слой которых обеспечивает одно из требуемых свойств [5–7]. В таком варианте нанесение нескольких слоев увеличивает общую толщину покрытия и является риском неполного смыкания резьбового соединения. Кроме того, процесс получения многослойных покрытий технологически сложен. Наиболее часто упоминаются покрытия, разработчиками которых являются различные иностранные компании. Создание покрытия с аналогичными свойствами актуально для настоящего времени.

Наиболее важными свойствами резьбового покрытия являются его стойкость к повреждениям и возможность многократной сборки резьбового соединения. Низкий коэффициент трения резьбового покрытия

обеспечивает легкость свинчивания и уменьшение значений моментов свинчивания. Устойчивость покрытия к истиранию защищает резьбу от повреждений. Эти свойства покрытия обеспечивают антифрикционные компоненты. В качестве антифрикционных компонентов используются различные соединения, обладающие способностью уменьшения коэффициента трения при силовом свинчивании резьбового соединения.

По своим свойствам антифрикционные твердые соединения подразделяют на несколько классов:

– твердые вещества с кристаллической структурой, которые обладают способностью к расслоению под действием усилий сдвига между кристаллическими плоскостями (графит, оксид цинка, нитрид бора);

– твердые вещества с кристаллической структурой и входящими в состав химическими элементами, способными взаимодействовать с металлической поверхностью (дисульфид молибдена, сульфид олова, сульфид висмута, фторид кальция);

– твердые вещества, обладающие пластичным или вязкопластичным поведением под действием напряжения трения или усилия сдвига (политетрафторэтилен, полиамиды, полиэтилен) [8; 9].

Наиболее часто используют в качестве антифрикционных компонентов графит, дисульфид молибдена и политетрафторэтилен [10–12].

Применение антифрикционных компонентов в составе резьбового покрытия не всегда приводит к улучшению качества резьбового покрытия, поэтому необходимо проведение дополнительных исследований влияния антифрикционных компонентов на свойства покрытия.

Для определения трибологических свойств покрытий используют установки с различными схемами контакта трущихся частей: «неподвижный диск – твердый палец», «вращающийся диск – твердый палец», «неподвижная колодка – вращающийся диск». Перемещение трущихся деталей может происходить при поступательном и возвратно-поступательном движении. Выбор метода испытаний определяется эксплуатационными характеристиками [13–15].

Для проведения исследований резьбовых покрытий выбрана методика, наиболее приближенная к реальным условиям (резьбовое соединение труба – муфта):

«неподвижная пластина – палец» при возвратно-поступательном перемещении.

Цель работы – изучение трибологических свойств покрытий с антифрикционными компонентами различного состава; определение оптимального состава и концентрации специальных добавок для обеспечения необходимых антифрикционных свойств покрытия.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве резьбовых покрытий использованы акрил-уретановые системы, содержащие антифрикционные добавки различной природы действия: индивидуально (графит, дисульфид молибдена и политетрафторэтилен – ПТФЭ), а также системы добавок разного действия при различном соотношении компонентов.

Исследования в условиях трения скольжения проведены на трибологической установке по схеме «палец – пластина» при возвратно-поступательном движении пальца призматической формы по неподвижно закрепленной пластине с покрытием (образец) при комнатной температуре на воздухе, что имитирует процесс свинчивания в реальных условиях (рис. 1). Палец и пластина изготовлены из стали Ст3, размеры пальца – 7×7×20 мм, размеры пластины – 60×40×10 мм. На поверхность пластин нанесены резьбовые покрытия в соответствии с технологией нанесения исследуемого материала.

Испытания проведены при нормальной нагрузке $P=588,6$ Н (60 кг·с) и средней скорости скольжения $V=0,072$ м/с (рис. 1). Длина рабочего хода составляет 40 мм, продолжительность испытаний – 500 двойных проходов. Общий путь трения в каждом испытании составил 40 м. При площади контактирующей поверхности $7 \times 7 \text{ мм} = 49 \text{ мм}^2$ удельная нагрузка составила 12 МПа.

В процессе испытаний шла непрерывная регистрация силы трения F . Коэффициент трения (f) рассчитывали по формуле

$$f = \frac{F}{P},$$

где F – сила трения;
 P – нормальная нагрузка.

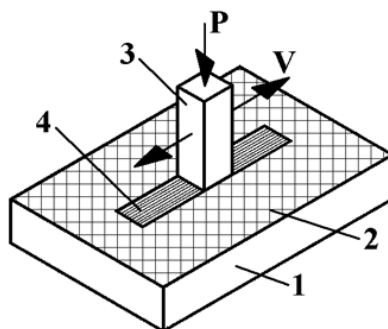


Рис. 1. Схема трибологических испытаний материалов на трение скольжения:

1 – пластина; 2 – покрытие; 3 – палец; 4 – дорожка износа

Fig. 1. The scheme of tribological sliding friction tests of materials:

1 – plate; 2 – coating; 3 – finger; 4 – wear track

Для каждого состава покрытия коэффициент трения определен как среднее арифметическое по результатам трех испытаний.

Стойкость покрытия к истиранию оценивали по уменьшению толщины (линейное истирание) и массы (массовое истирание) покрытия в процессе испытаний.

Степень линейного истирания (I_d , мкм/дв. ход) рассчитывали по формуле

$$I_d = \frac{d_n - d_k}{N},$$

где d_n – исходная толщина покрытия, мкм;
 d_k – толщина покрытия после испытания, мкм;
 N – количество двойных проходов.

Степень массового истирания (I_m , мг/дв. ход) рассчитывали по формуле

$$I_m = \frac{m_n - m_k}{N},$$

где m_n – исходная масса образца, г;
 m_k – масса образца после испытания, г;
 N – количество двойных проходов.

Определение массы образцов до и после испытаний проводили на электронных весах OHAUS PA214C. Толщину покрытия до и после испытаний определяли толщиномером Elcometer 456.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В результате проведенных исследований получены значения показателя истирания покрытия как величины уменьшения массы и толщины покрытия за один двойной проход (рис. 2). Для всех покрытий определены коэффициенты трения (рис. 3).

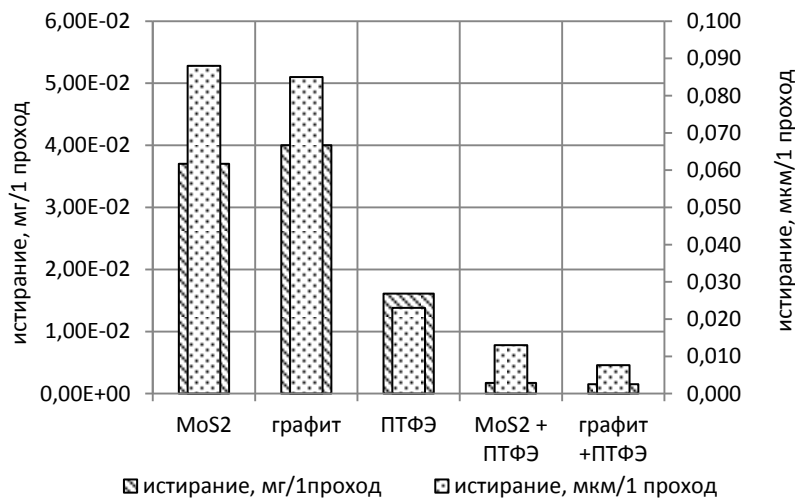


Рис. 2. Сравнение показателей стойкости к истиранию
 Fig. 2. The comparison of the abrasion resistance indicators

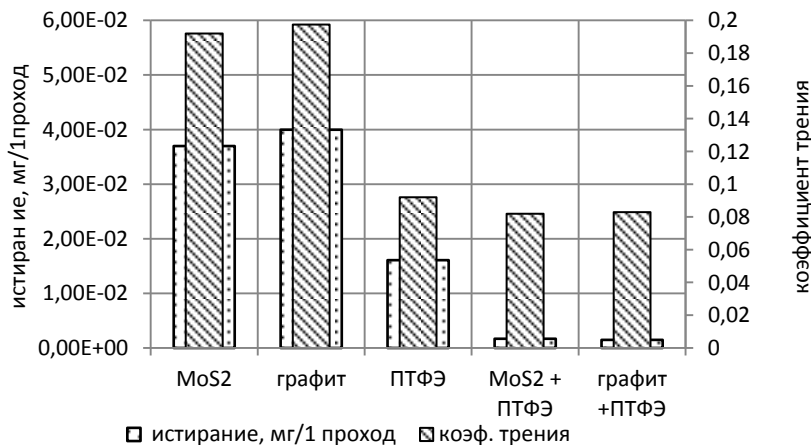


Рис. 3. Свойства покрытий с различными антифрикционными добавками
 Fig. 3. The properties of coatings with different anti-friction additives

В процессе исследований установлено различие трибологических свойств покрытий (коэффициент трения и показатели истирания) в зависимости от природы антифрикционных добавок.

Действие антифрикционных свойств компонентов, таких как графит и дисульфид молибдена, определяется слоистой кристаллической решеткой. При направленном движении и нагрузке наблюдается расслоение и сдвиг слоев композита, а также формирование вторичной поверхностной структуры [16; 17].

Действие антифрикционных свойств полимеров, например ПТФЭ, определяется вязкопластичными свойствами компонента и способностью к ориентации частиц под действием деформации сдвига [18].

При сравнении показателей истирания покрытия (линейное и массовое) следует учитывать, что процесс истирания при возвратно-поступательном перемещении происходит неравномерно, толщина слоя по траектории перемещения имеет различные значения. Неравномерность толщины слоя может быть связана со способностью графита и дисульфид молибдена образовывать вторичный слой с более плотной структурой при перемещении движущегося элемента под нагрузкой [9; 19]. Следовательно, более достоверным является показатель массового истирания.

Установлено положительное влияние комплексного использования антифрикционных компонентов (рис. 2, рис. 3). Покрытия, в составе которых присутствуют два вида антифрикционных добавок, обладают меньшими коэффициентами трения и значительной стойкостью к истиранию. Можно предположить, что, обладая различной структурой, антифрикционные компоненты достаточно хорошо самоорганизуются в покрытия, обеспе-

чивая хорошую адгезию и низкий коэффициент трения [18–20].

Для определения оптимальной концентрации антифрикционной добавки проведены испытания покрытий с различной концентрацией графита и дисульфид молибдена. Во всех составах массовая концентрация ПТФЭ составляла 6 %. При увеличении концентрации фторопласта покрытие склонно к растрескиванию, меньшее значение концентрации фторопласта не обеспечивает необходимые трибологические свойства покрытия. Результаты испытаний представлены на рис. 4, рис. 5.

По результатам испытаний установлено, что оптимальные трибологические свойства покрытий обеспечивают смеси антифрикционных добавок (графит + ПТФЭ и дисульфид молибдена + ПТФЭ) с массовой концентрацией для графита и для дисульфид молибдена 8 %.

Для проведения испытаний в заводских условиях были выбраны покрытия, показавшие лучшие результаты при лабораторных испытаниях в различных сочетаниях. Резьбовые покрытия наносили на резьбовую поверхность муфты и ниппеля. Испытания проводили на станке для сборки резьбового соединения, состояние резьбы после каждого цикла свинчивания-развинчивания оценивали визуально, цикл свинчивания-развинчивания считали успешным при отсутствии повреждений резьбы. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Испытания в заводских условиях подтвердили достоверность применения описанной методики для сравнительных испытаний в лабораторных условиях. Установлено сочетание покрытий, обеспечивающее возможность трехкратной сборки резьбового соединения без повреждения резьбовой поверхности.

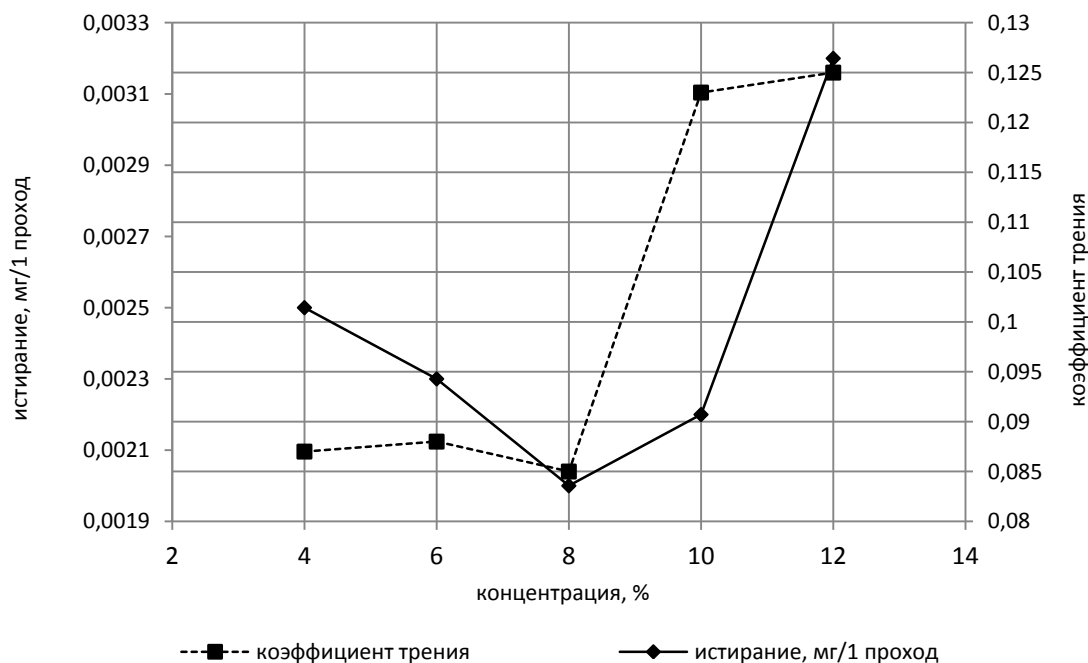


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения и удельного износа покрытия от концентрации графита
 Fig. 4. The dependence of friction coefficient and specific wear of a coating on graphite concentration

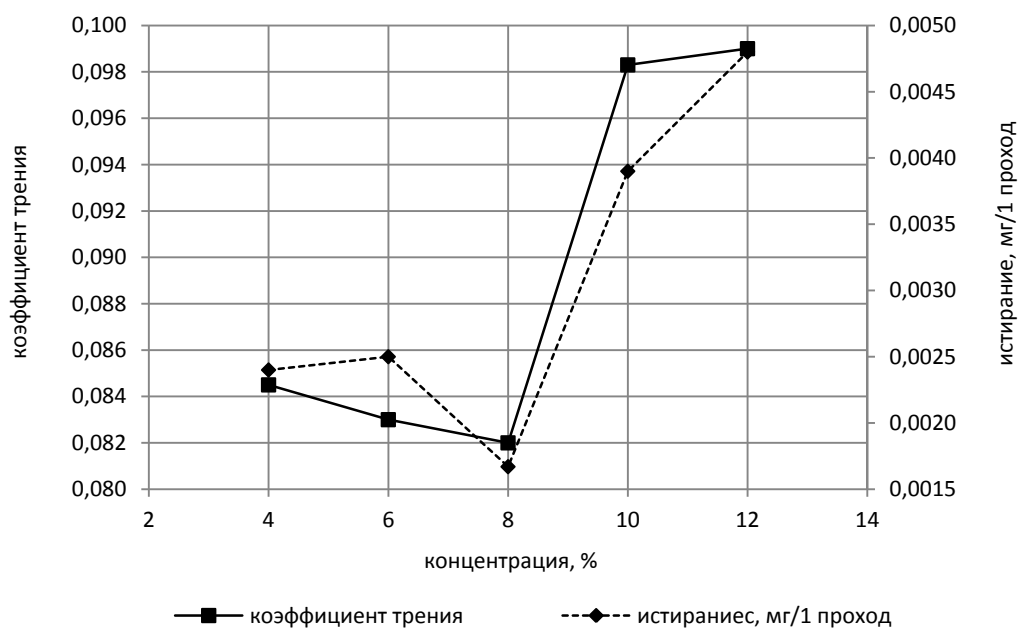


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения и удельного износа покрытия от концентрации дисульфида молибдена
 Fig. 5. The dependence of friction coefficient and specific wear of a coating on molybdenum disulfide concentration

Таблица 1. Результаты испытаний резьбовых соединений
 Table 1. Test results of threaded connections

Наименование покрытия на резьбе трубы	Наименование покрытия на резьбе муфты	Количество циклов свинчивания без повреждения резьбы	Описание внешнего вида резьбы
Графит + ПТФЭ	Графит + ПТФЭ	3	Отсутствие задиrow и повреждений на резьбе трубы и муфты
MoS ₂ + ПТФЭ	MoS ₂ + ПТФЭ	2	Задиры на резьбе муфты и трубы
MoS ₂ + ПТФЭ	Графит + ПТФЭ	2	Единичный задиrow на резьбе трубы
Графит + ПТФЭ	MoS ₂ + ПТФЭ	3	Отсутствие задиrow и повреждений на резьбе трубы и муфты

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведены сравнительные трибологические испытания в условиях трения скольжения по схеме «палец – пластина» при возвратно-поступательной траектории перемещения трущихся элементов под действием нормальной нагрузки.

Исследовано влияние антифрикционных добавок в составе полимерных материалов на трибологические свойства покрытий. Установлен положительный эффект применения смеси антифрикционных компонентов различной природы действия.

Определена концентрация антифрикционных добавок (при совместном присутствии) в составе материалов с получением минимального коэффициента трения при незначительном истирании покрытия.

В результате проведения натурных испытаний в заводских условиях получены результаты, согласующиеся с лабораторными исследованиями; подтверждена возможность применения трибологической установки по схеме «палец – пластина» для сравнительных испытаний свойств антифрикционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвитин Г.В., Биргер Е.М., Поляков А.Н., Полякова Г.Н. Современные упрочняющие покрытия критических деталей механизмов и инструмента // Металлообработка. 2015. № 2. С. 22–27.
2. Емельянов А.В., Токарев А.В. Новое решение проблемы герметичности резьбовых соединений обсадных колонн с использованием «Технологии чистого свинчивания» // Бурение и нефть. 2012. № 2. С. 46–48.

3. Рибальта Хесус Касар, Делльерба Диего Николас, Каркагно Габриэль Эдуардо. Трубные соединения с улучшенной герметичностью, смазыванием и коррозионной стойкостью : патент ЕАПО № 201370020; заяв. от 20.07.2011; опубл. 29.09.2017.
4. Рибальта Хесус Касар, Делльерба Диего Николас, Каркагно Габлтел Эдуардо. Трубные соединения с улучшенной герметичностью, смазыванием и коррозионной стойкостью : патент ЕАПО № 201790346; заяв. от 20.07.2011; опубл. 30.06.2017.
5. Гард Э., Пинель Э., Пети М., Гуидер М. Устойчивый к образованию задиров резьбовый трубный компонент и способ нанесения покрытия на указанный компонент : патент ЕАПО № 020833; заяв. от 10.12.2010; опубл. 27.02.2015.
6. Питман Манкольм. Уплотнение соединительного устройства : патент ЕАПО № 201171057; заяв. от 12.02.2010; опубл. 30.03.2012.
7. Пинель Элит, Гард Эрик, Баудин Николая. Смазочный состав с адаптивным коэффициентом трения для резьбового элемента составной части трубных резьбовых соединений : патент ЕАПО № 017185; заяв. от 04.04.2008; опубл. 30.10.2012.
8. Брейтуэйт Е.Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия. М.: Химия, 1967. 320 с.
9. Кутков А.А. Износостойкие антифрикционные покрытия. М.: Машиностроение, 1976. 151 с.
10. Сафина Г.Ф., Нонишнева Н.П., Дыскина Б.Ш. Исследование пористой структуры графита для сцилирования // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2018. Т. 10. № 4. С. 5–11.
11. Иванов В.В., Марченко Ю.В. Перспективы применения дисульфида молибдена для формирования вибрационных механохимических твердосмазочных покрытий // Вестник Донского государственного технического университета. 2010. Т. 10. № 3. С. 381–385.
12. Маркова М.А., Готовцева М.Е. Исследование композитов на основе ПТФЭ и углеродных наполнителей // Вестник науки и образования Северо-Запада России. 2017. Т. 3. № 1. С. 87–93.
13. Васильев А.П., Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Алексеев А.Г., Иванова З.С. Разработка антифрикционных материалов на основе политетрафторэтилена с углеродными волокнами // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. 2017. № 3. С. 39–47.
14. Павлов А.В., Меркулова Ю.И., Зеленская А.Д., Железняк В.Г. Износостойкость лакокрасочных покрытий (обзор литературы) // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. № 1-2. С. 40–43.
15. Васин В.А., Прожега М.В., Сомов О.В. Исследование трибологических свойств пиролитических карбидохромовых покрытий // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 2. С. 50–54.
16. Шевчуков А.П., Сенатов Ф.С., Чердынцев В.В. Исследование трибологических свойств композиционных покрытий на основе полисульфона // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 5. С. 125–130.
17. Заславский Ю.С. Трибология смазочных материалов. М.: Химия, 1991. 240 с.
18. Ипатов А.Г., Харанжевский Е.В., Стрелкин С.М., Шмыков С.Н. Исследование триботехнических свойств металлополимерных покрытий системы «Б83-МоS2-Ф4» // Вестник Ижевской государственной сельскохозяйственной академии. 2015. № 3. С. 14–20.
19. Данилова С.Н., Охлопкова А.А., Гаврильева А.А., Охлопкова Т.А., Борисова Р.В., Дьяконов А.А. Износостойкие полимерные композиционные материалы с улучшенным межфазным взаимодействием в системе полимер-волокно // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. 2016. № 5. С. 80–92.
20. Кузнецова В.А., Деев И.С. Железняк В.Г., Силаева А.А. Износостойкие лакокрасочные покрытия с квазикристаллическим наполнителем // Труды ВИАМ. 2018. № 3. С. 68–76.

REFERENCES

1. Moskvitin G.V., Birger E.M., Polyakov A.N., Polyakova G.N. Modern strengthening coatings critical parts of machines and tools. *Metalloobrabotka*, 2015, no. 2, pp. 22–27.
2. Emelyanov A.V., Tokarev A.V. New solution of hermetic problems of thread connections of casing columns with use of “clear screw-up know-how” (clear make-up technology or smt). *Burenie i neft*, 2012, no. 2, pp. 46–48.
3. Ribalta Khesus Kasar, Dellerba Diego Nikolas, Karkagno Gabriel Eduardo. *Trubnye soedineniya s ulushshennoy germetichnostyu, smazyvaniem i korrozionnoy stoykostyu* [Pipe joints with the improved leak tightness, lubrication and corrosion resistance]. Patent EAPO no. 201370020, 2017. (In Russian)
4. Ribalta Khesus Kasar, Dellerba Diego Nikolas, Karkagno Gabltel Eduardo. *Trubnye soedineniya s ulushshennoy germetichnostyu, smazyvaniem i korrozionnoy stoykostyu* [Pipe joints with the improved leak tightness, lubrication and corrosion resistance]. Patent EAPO no. 201790346, 2017. (In Russian)
5. Gard E., Pinel E., Peti M., Guider M. *Ustoychivyy k obrazovaniyu zadirov rezbovyi trubnyy komponent i sposob naneseniya pokrytiya na ukazannyi komponent* [Scoring-resistant threaded pipe component and the method of applying a coating to this component]. Patent EAPO no. 020833, 2015. (In Russian)
6. Pitman Mankolm. *Uplotnenie soedinitelnogo ustroystva* [Connecting device sealing]. Patent EAPO no. 201171057, 2012. (In Russian)
7. Pinel Elit, Gard Erik, Baudin Nikoloya. *Smazochnyy sostav s adaptivnym koefitsientom treniya dlya rezbovogo elementa sostavnoy chasti trubnykh rezbovykh soedineniy* [Lubricator with the adaptive friction coefficient for a threaded element of a component of pipe threaded connections]. Patent EAPO no. 017185, 2012. (In Russian)
8. Breytueyt E.R. *Tverdye smazochnye materialy i antifriktsionnye pokrytiya* [Solid lubricants. and anti-friction coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1967. 320 p.
9. Kutkov A.A. *Iznosostoykie antifriktsionnye pokrytiya* [Wear-resistant anti-friction coatings]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1976. 151 p.

10. Safina G.F., Nonishneva N.P., Dyskina B.Sh. Investigation of the porous graphite structure for silication. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya*, 2018, vol. 10, no. 4, pp. 5–11.
11. Ivanov V.V., Marchenko Yu.V. Application prospects of molybdenum disulfide for forming vibratory mechano-chemical solid oil coverings. *Vestnik Don-skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 381–385.
12. Markova M.A., Gotovtseva M.E. The study of composites based on PTFE and carbon fillers. *Vestnik nauki i obrazovaniya Severo-Zapada Rossii*, 2017, vol. 3, no. 1, pp. 87–93.
13. Vasilev A.P., Okhlopko A.A., Struchkova T.S., Alekseev A.G., Ivanova Z.S. Development of antifriction materials based on polytetrafluoroethylene with carbon fibers. *Vestnik Severo-Vostochnogo federalnogo universiteta im. M.K. Ammosova*, 2017, no. 3, pp. 39–47.
14. Pavlov A.V., Merkulova Yu.I., Zelenskaya A.D., Zheleznyak V.G. Wear resistance of coatings. *Lakrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2018, no. 1-2, pp. 40–43.
15. Vasin V.A., Prozhega M.V., Somov O.V. The research of tribological properties of pyrolytic carbide-chromium coatings. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Poroshkova metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya*, 2014, no. 2, pp. 50–54.
16. Shevchukov A.P., Senatov F.S., Cherdyntsev V.V. Study of tribological properties of protective composite coatings based on polysulfone. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2012, no. 5, pp. 125–130.
17. Zaslavskiy Yu.S. *Tribologiya smazochnykh materialov* [Tribology lubricants]. Moscow, Khimiya Publ., 1991. 240 p.
18. Ipatov A.G., Kharanzhevskiy E.V., Strelkin S.M., Shmykov S.N. Study of tribotechnical characteristics of metal-polymeric coatings of “B83-MoS₂-F4” system. *Vestnik Izhevskoy gosudarstvennoy sel'skokhozyaystvennoy akademii*, 2015, no. 3, pp. 14–20.
19. Danilova S.N., Okhlopko A.A., Gavrileva A.A., Okhlopko T.A., Borisova R.V., Dyakonov A.A. Wear resistant polymer composite materials with improved interfacial interaction in the system “polymer – fiber”. *Vestnik Severo-Vostochnogo federalnogo universiteta im. M.K. Ammosova*, 2016, no. 5, pp. 80–92.
20. Kuznetsova V.A., Deev I.S., Zheleznyak V.G., Silaeva A.A. Anti wear coating with quasicrystal filler. *Trudy VIAM*, 2018, no. 3, pp. 68–76.

Determination of influence of anti-friction components on the tribological properties of thread coatings

© 2020

Tatiana N. Churikova^{*1,3}, leading engineer of Chemical and Engineering Research sector

Nina P. Samkova^{1,4}, Head of Chemical and Engineering Research sector

Roman A. Savray^{2,5}, PhD (Engineering), Head of Laboratory of Materials Science

¹The Russian Research Institute of the Tube & Pipe Industries, Chelyabinsk (Russia)

²Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg (Russia)

*E-mail: churikova@rosnit.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4395-9786>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0694-2707>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9873-3621>

Abstract: Within the development of a material, which forms a multifunctional coating on the threaded surface of tubes and joints, the authors identified the requirements specified for a coating. One of the main requirements is the possibility to perform the repetitive screwing of threaded connections without thread damage. The necessity to obtain a high level of anti-friction properties of a coating aroused the study of the influence of anti-friction additives of various effect on the tribological properties of a coating: the decrease in the friction coefficient of conjugate surfaces and ensuring the abrasion resistance of a coating. To identify the influence of anti-friction additives of various effects on the functional properties of a coating, the authors carried out the comparative laboratory tests of thread coatings containing various anti-friction additives under the sliding friction at the reciprocation according to the “fixed plate – finger” scheme. As the anti-friction components, the authors used graphite, molybdenum disulfide, and polytetrafluoroethylene (PTFE), which have different anti-friction properties. The tests were carried out for the coatings containing the complex of additives as well: graphite – PTFE, molybdenum disulfide – PTFE. The authors evaluated the tribological properties of the resulting coatings according to their friction coefficient value and abrasion resistance. To select optimum concentrations of anti-friction components, the authors tested the materials containing the complex of additives with different concentrations of graphite and molybdenum disulfide. To confirm the results of laboratory tests, the authors carried out full-scale tests in the factory environment when applying the selected coating to the threaded surface of a tube and a joint. The research identified the positive effect of the multipurpose utilization of anti-friction components. The authors determined the systems of anti-friction components (graphite – PTFE and molybdenum disulfide – PTFE) and their optimum concentrations (graphite and molybdenum disulfide – 8 wt. %, PTFE – 6 wt. %) in the thread coating material. The full-scale tests in the factory environment confirmed the results of laboratory tests.

Keywords: thread lubricating coating; tribological properties; anti-friction components; friction coefficient; abrasion resistance.

For citation: Churikova T.N., Samkova N.P., Savray R.A. Determination of influence of anti-friction components on the tribological properties of thread coatings. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 3, pp. 46–52. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-46-52.

Закономерности связи аномалий физико-механических свойств цветных сплавов с диаграммами фазового равновесия

© 2020

*Шахназаров Карэн Юрьевич**, кандидат технических наук,
доцент кафедры материаловедения и технологии художественных изделий
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург (Россия)

*E-mail: karen812@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7501-6590>

Аннотация: Существующие многочисленные экспериментально построенные диаграммы фазового равновесия цветных сплавов отражают специфику взаимодействия компонентов при их различном соотношении и при разных температурах и дают представление о так называемой «металлографической» структуре сплавов. В общем случае в литературных источниках между структурой и свойствами установлена достаточно хорошая связь, что позволяет управлять свойствами, прогнозировать их возможное изменение при варьировании концентрации компонентов и условий формирования структуры. Однако применяемые критерии, позволяющие в ряде случаев объяснить и спрогнозировать уровень получаемых свойств по виду диаграммы фазового равновесия, не дают возможности объяснить природу достаточно большого числа существующих аномалий физико-механических свойств промышленно используемых цветных сплавов. В статье на основании исследования многочисленных литературных данных определена закономерность, позволяющая установить связь аномалий физико-механических свойств цветных сплавов с диаграммами фазового равновесия. Впервые вводится представление о диаграмме фазового равновесия как о концентрационной зависимости качественных изменений интервалов кристаллизации (перекристаллизации), что позволяет связать с диаграммой фазового равновесия экстремальные значения физико-механических свойств, которые невозможно объяснить особенностями фазового состава или структуры. Разработана методика, позволяющая связать аномалии свойств сплавов с диаграммами фазового равновесия на основании впервые установленного критерия – качественного изменения (протяженности по температуре) интервала кристаллизации (перекристаллизации) (QALS), а также с различием в структурной наследственности (генеалогии) атомов компонентов, составляющих двойную систему. Совместный анализ аномалий свойств двойных сплавов с диаграммами состояния (на основании установленного критерия (QALS)) позволяет связать последние с наличием промежуточных фаз в системах Cu–Zn, Cu–Sn, Cu–Si, Al–Cu, Al–Si, Al–Mg, Al–Cu–Mg, Cu–Mn. На основании установленной закономерности связи аномалий физико-механических свойств сплавов с качественными изменениями интервалов кристаллизации (перекристаллизации) (QALS) предлагается альтернативная версия закона Курнакова.

Ключевые слова: диаграмма фазового равновесия; интервал кристаллизации; аномалии физико-механических свойств; закон Курнакова; аддитивное изменение свойств; ликвидус; солидус.

Для цитирования: Шахназаров К.Ю. Закономерности связи аномалий физико-механических свойств цветных сплавов с диаграммами фазового равновесия // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3. С. 53–64. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-53-64.

ВВЕДЕНИЕ

Приведем цитату из монографии [1, с. 228]: «пластичность меди не только не падает от добавки цинка, но заметно растет <...> максимум удлинения достигается при 30–32 % Zn». Через 32 года в учебнике [2] приводится эта же цитата без какого-то объяснения природы почти двукратного повышения пластичности и полукторного повышения прочности однофазной латуни. Отметим, что ~32 % Zn соответствует концу эвтектической горизонтали.

В монографии [3] без каких-либо комментариев приводятся одновременные максимумы δ и σ_B оловянистой бронзы в отожженном и литом состояниях. Максимум δ в отожженном (равновесном) состоянии строго соответствует концу перитектической горизонтали (~13 % Sn), в литом состоянии – ~8 % Sn, т. е. соответствует концу, сместившемуся к ~8 % Sn этой же перитектической горизонтали.

У немодифицированного силумина эвтектического состава одновременный максимум σ_B и δ при ~12 % Si, а у модифицированного – при ~14 % Si [3–5]. Оба максимума даются без комментариев. Известно, что модифицирование смещает эвтектическую точку от ~12 к 14 % Si, следовательно, аномалии пластичности в обоих случаях связаны с эвтектическими точками. Интересен комментарий этой аномалии в монографии [6, с. 262, 263]: «предел прочности... непрерывно увеличивается, относительное удлинение непрерывно снижается», т. е. желаемое выдается за действительное.

Острый максимум σ_B при ~6 % Cu при практически неизменной δ закаленного и состаренного дуралюмина в монографии [7] оставлен без каких-либо комментариев. Отметим, что ~6 % Cu строго соответствует концу эвтектической горизонтали. Абсолютный максимум δ при непрерывном росте σ_B кремнистой бронзы при монотонном ликвидусе отвечает изгибу солидуса [8; 9].

Таким образом, аномальное соотношение прочности и пластичности во всех перечисленных выше сплавах связано с диаграммами фазового равновесия.

Цель работы – установление критерия, позволяющего связать аномалии физико-механических свойств цветных сплавов с диаграммами фазового равновесия.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ состояния имеющихся аномальных изменений физико-механических свойств двойных сплавов показывает, что указанные аномалии связаны с наличием промежуточных фаз, которые, как известно из основ физико-химического анализа, приводят к экстремумам на кривых «состав – свойство» [10].

Отличительным признаком промежуточной фазы, помимо экстремумов на кривых физико-механических свойств, является качественное изменение (протяженности по температуре) интервала кристаллизации (перекристаллизации) QALS (QALS – это аббревиатура, где Q – качественное изменение; L – температура начала плавления (ликвидуса), соответствующая сплаву определенного химического состава; S – температура конца кристаллизации (солидуса) сплава того же состава; Δ – разница между ними в градусах).

Возьмем для примера эвтектическую систему, где солидус является горизонталью, т. е. если идти от эвтектической точки влево (вправо), интервал кристаллизации увеличивается, достигает максимума на конце горизонтали, далее начинает уменьшаться (рис. 1). В этой точке произошло качественное изменение интервала кристаллизации QALS. Для сплава эвтектического состава (идем к эвтектической точке слева или справа) интервал кристаллизации уменьшается, становится нулевым, далее начинает расширяться. В эвтектической точке имеет место качественное изменение интервала кристаллизации QALS. При любом изгибе линии ликвидуса (солидуса), при монотонном солидусе (ликвидусе) в месте изгиба происходит качественное изменение интервала кристаллизации QALS.

Для идентификации QALS достаточно визуального (или с помощью прозрачной линейки) осмотра диаграмм фазового равновесия, особенно это касается «старых» диаграмм, на которых нанесены экспериментальные точки.

В связи с тем, что «всеобъемлющей классификации промежуточных фаз на основе какого-либо единственного признака в настоящее время нет» [11, с. 56], методической основой настоящей работы являются:

1) отказ в 1928 г. Н.С. Курнакова, Н.В. Агеева и С.А. Погодина от правила аддитивного изменения свойств в эвтектических системах (правила Курнакова), «теоретически установленного Н.С. Курнаковым и С.Ф. Жемчужным в 1908 г.» [12, с. 77];

2) точка зрения М. Хансена: «Промежуточная фаза может обладать выраженными химическими свойствами, подобными свойствам химических соединений, не будучи по характеру своей структуры соединением» [13, с. 377];

3) высказывание В.С. Меськина по критерию наличия промежуточной фазы – «то максимум, то минимум, то просто перелом на кривых изменения свойств... однако для использования этих кривых принципиально безразлично, чем именно объясняются наблюдаемые отступления» [14, с. 368];

4) предложение Д.А. Петрова: «Результаты, полученные для систем с непрерывным рядом твердых растворов, легко распространить на системы, образующие эвтектические смеси твердых растворов» [15, с. 19];

5) в связи с тем, что в литературе существуют разнообразные виды диаграмм фазового равновесия одной и той же системы, согласно наставлениям А.А. Бочвара, «за критерий верности и пригодности» принимается «степень ее соответствия наблюдаемым структуре и свойствам» [1, с. 196].

В настоящей работе показателями наличия фаз приняты:

1) экстремумы или изгибы на кривых «состав – свойство» двойных сплавов («Н.С. Курнаков подчеркивал, что не состав характеризует определенное

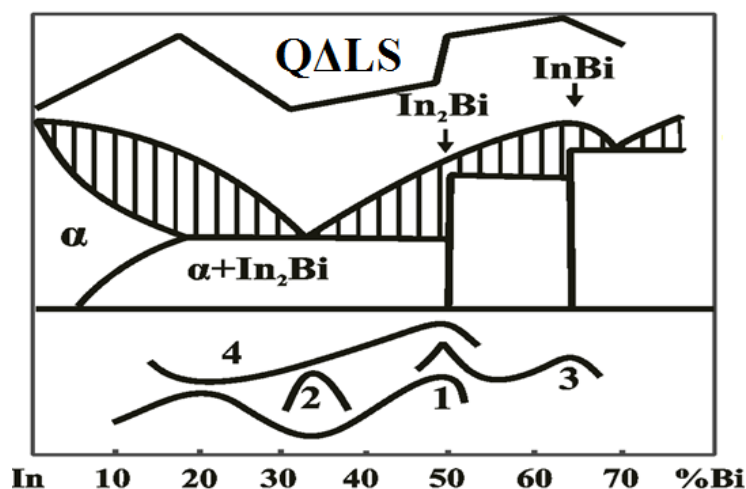


Рис. 1. Схематизированная зависимость от % Bi: QALS, σ_B (1); δ (2); HB (3); σ_{com} (4)
 Fig. 1. Schematized dependence on Bi %: QALS, σ_b (1); δ (2); HB (3); σ_{com} (4)

химическое соединение, ... а состав, отвечающий сингулярной точке на кривой различных свойств» [12, с. 55, 56];

2) качественные изменения интервала кристаллизации (перекристаллизации) QALS, что является характерным признаком для установленных химических соединений – конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся промежуточных фаз, образующихся в твердом состоянии, соединений типа σ -фазы.

Последний признак представляется фундаментальным, что хорошо иллюстрируется на примере системы In–Bi (рис. 1). На рис. 1 заштрихованная зона – интервал кристаллизации, на концах эвтектической (перитектической) горизонталей, а также в эвтектической точке хорошо видно расширение (сужение) этого интервала, т. е. его качественное изменение по температуре (QALS).

Конгруэнтно плавящейся промежуточной фазе InBi (~63 % Bi) отвечает максимум HB, а инконгруэнтно плавящейся фазе In₂Bi (~47 % Bi) – острые пики HB, σ_B и $\sigma_{сж}$ (напряжение сжатия на 10 %). Эвтектической точке (~34 % Bi, где QALS самоочевидно) отвечает исключительный пик δ (~140 %) и небольшой минимум σ_B .

Концу эвтектической горизонталей (~20 % Bi, где QALS самоочевидно) отвечает минимум $\sigma_{сж}$ и максимум σ_B . Таким образом, четырем содержаниям Bi отвечают сингулярные точки на кривых свойств и очевидные QALS. Для двухфазных сплавов-смесей с ~20 и ~34 % Bi экстремумы свойств противоречат закону Курнакова (правилу аддитивности), а для фаз In₂Bi и InBi – установленным правилам. Тем и другим можно присвоить формулу A_nB_m-QALS. Она пригодна для обозначения аномалий свойств и безусловных промежуточных фаз (In₂Bi-QALS, InBi-QALS), и предполагаемых In₇Bi-QALS (~12 ат. % Bi, ~20 % Bi), In₇Bi₃-QALS (~30 ат. % Bi, ~34 % Bi).

Наряду с QALS при анализе диаграмм состояния необходимо учитывать структурную наследственность (генеалогию) атомов элементов, составляющих двойную систе-

му. Поясим это на примере железо-хромистых сплавов. Скачок коррозионной стойкости, изгибы кривых электропроводности и теплопроводности сплавов с % Cr > ~12 (рис. 2) соответствуют замыканию γ -области (в них нет перекристаллизации $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$), т. е. у них разная структурная наследственность (генеалогия) атомов железа.

Эти изменения можно связать и с QALS из-за специфической (эвтектикоподобной) формы ликвидуса и солидуса при ~12 % Cr, а также с промежуточной фазой Fe₇Cr (Fe₁₅Cr₂) [16].

Изменение структурной наследственности атомов также имеет место на концах эвтектических (перитектических) горизонталей. Сплавы, лежащие левее, правее концов этих горизонталей, не участвуют в эвтектических (перитектических) реакциях, т. е. имеют разную структурную наследственность.

Исходя из этого, определены два фактора – QALS и изменение структурной наследственности (генеалогии) атомов, которые легли в основу предлагаемой методики, позволяющей дать объяснение приведенным ниже многочисленным аномалиям физико-механических свойств цветных сплавов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система Cu–Zn

У сплавов системы Cu–Zn хорошо известные аномалии свойств: одновременный рост σ_B и δ до ~32 % Zn, как у литой (рис. 3a), так и прокатанной и отожженной латуни (рис. 3b) [1; 3; 6; 8]. Литая и деформированная латуни кардинально различаются по микроструктуре, следовательно, к последней эта аномалия отношения не имеет, но отвечает концу перитектической горизонталей (~32 % Zn) (рис. 4), где качественное изменение интервала кристаллизации QALS самоочевидно, а также имеет место изменение структурной наследственности

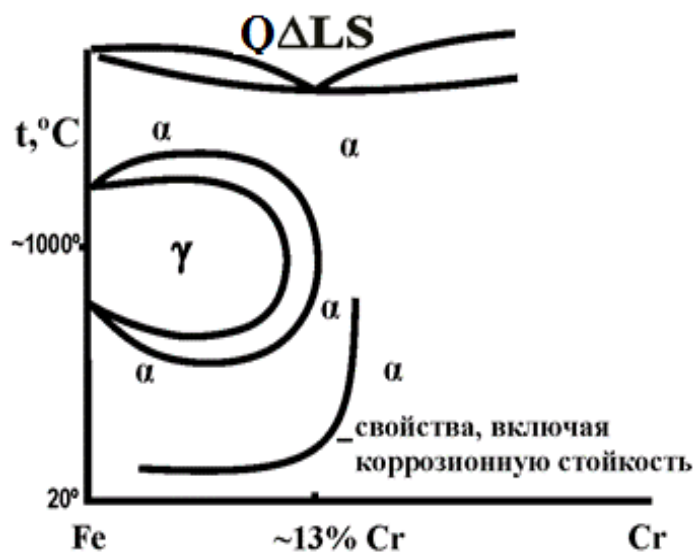


Рис. 2. Схематизированная часть диаграммы Fe–Cr и зависимость свойств от состава
Fig. 2. Schematized part of Fe–Cr diagram and the dependence of properties on the composition

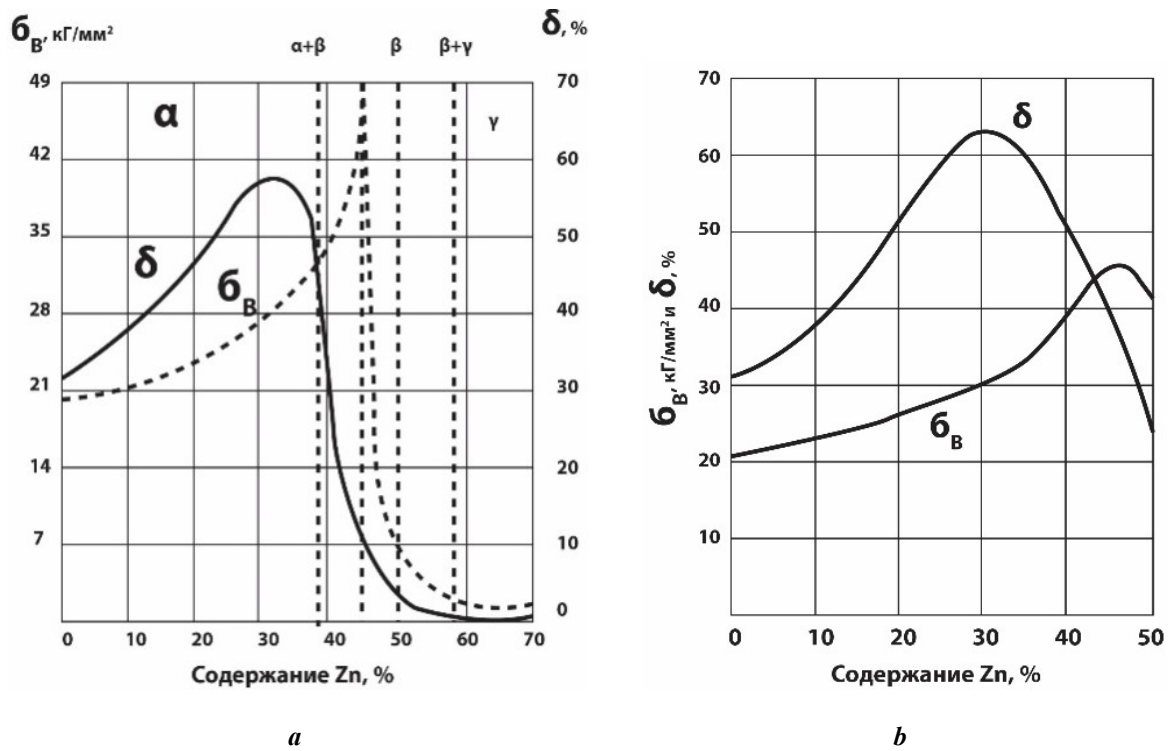


Рис. 3. Механические свойства:
a – литых сплавов [Привод. по: 8, с. 142];
b – прокатанных и отожженных медноцинковых сплавов [Привод. по: 8, с. 146]

Fig. 3. Mechanical properties:
a – cast alloys [Reproduced from: 8, p. 142];
b – rolled and annealed copper-zinc alloys [Reproduced from: 8, p. 146]

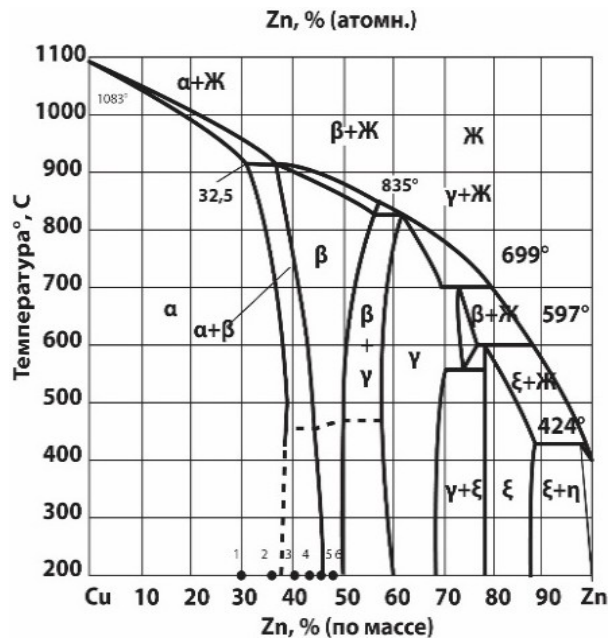


Рис. 4. Диаграмма Cu–Zn [Привод. по: 13, с. 622]
Fig. 4. Cu–Zn diagram [Reproduced from: 13, p. 622]

(генеалогии) атомов Cu и Zn: они до ~32 % Zn не участвуют в перитектической реакции.

Система Cu–Sn

У равновесных (отожженных) сплавов системы Cu–Sn (рис. 5) максимум δ отвечает концу перитектической горизонтали при ~13 % Sn, а у неравновесных (литых) сплавов (кардинально различающихся по структуре) – сместивше-

муся к ~8 % Sn концу той же горизонтали (рис. 6) [3]. Таким образом, максимум пластичности у оловянистых бронз отвечает Q Δ LS и связан с изменением структурной наследственности (генеалогией) атомов.

Система Cu–Si

Максимумы пластичности при росте прочности у кремнистой бронзы при ~3,5 % Si (рис. 7) соответствуют

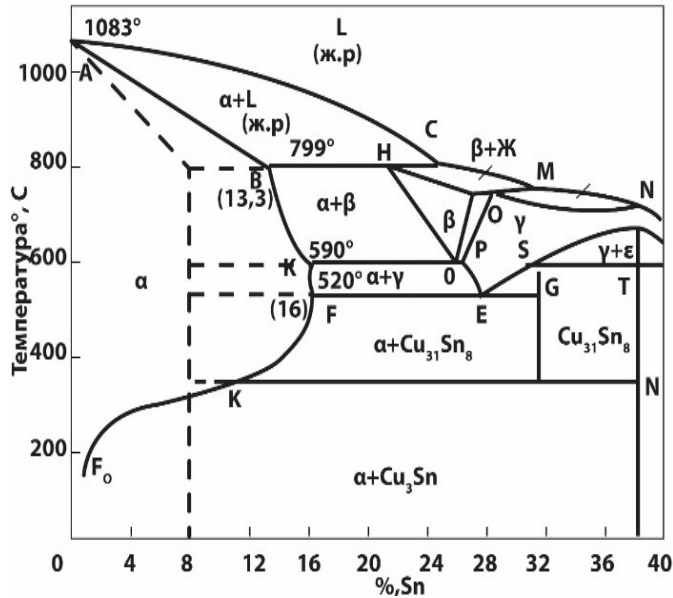


Рис. 5. Диаграмма Cu–Sn (сплошные линии – равновесное состояние (после отжига), пунктирные – неравновесное (литая бронза) [Привод. по: 3, с. 502]
Fig. 5. Cu–Sn diagram (solid graphs – equilibrium state (after annealing), dotted graphs – non-equilibrium state (cast bronze) [Reproduced from: 3, p. 502]

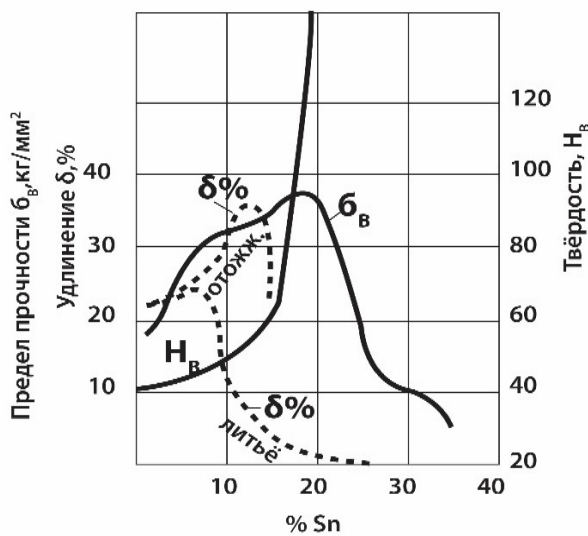


Рис. 6. Зависимость механических свойств оловянистых бронз от содержания Sn в литом и отожженном состоянии [Привод. по: 3, с. 504]
Fig. 6. The dependence of mechanical properties of straight bronzes on the Sn content in the cast and annealed states [Reproduced from: 3, p. 504]

изгибу солидуса (рис. 8), что при монотонном ликвидусе означает QALS [8; 17]. В данном случае аномалия пластичности не связана с изменением структурной наследственности (генеалогии атомов), а только с QALS.

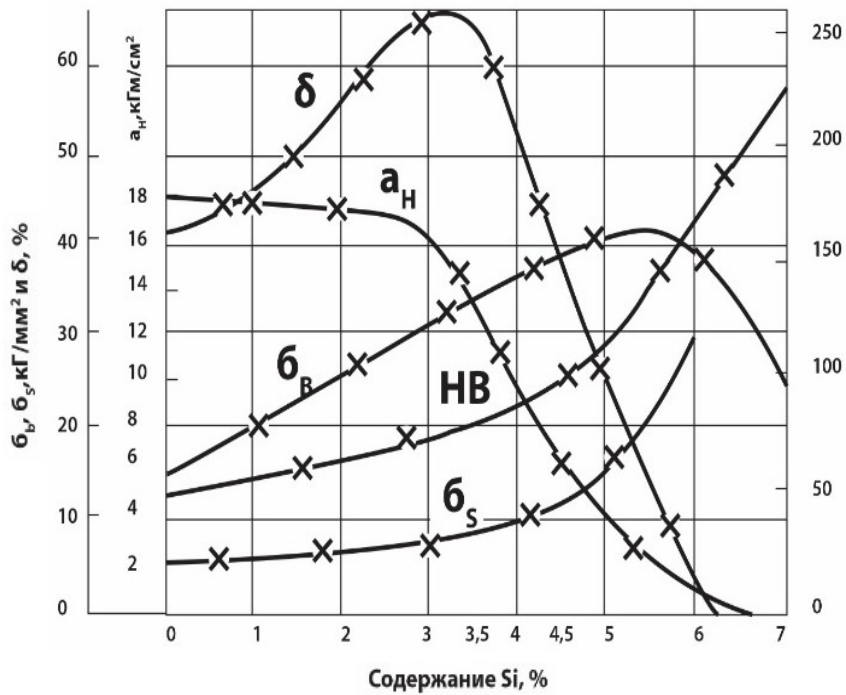


Рис. 7. Зависимость механических свойств кремнистых бронз от содержания Si [Привод. по: 8, с. 184]
 Fig. 7. The dependence of mechanical properties of silicon bronzes on the Si content [Reproduced from: 8, p. 184]

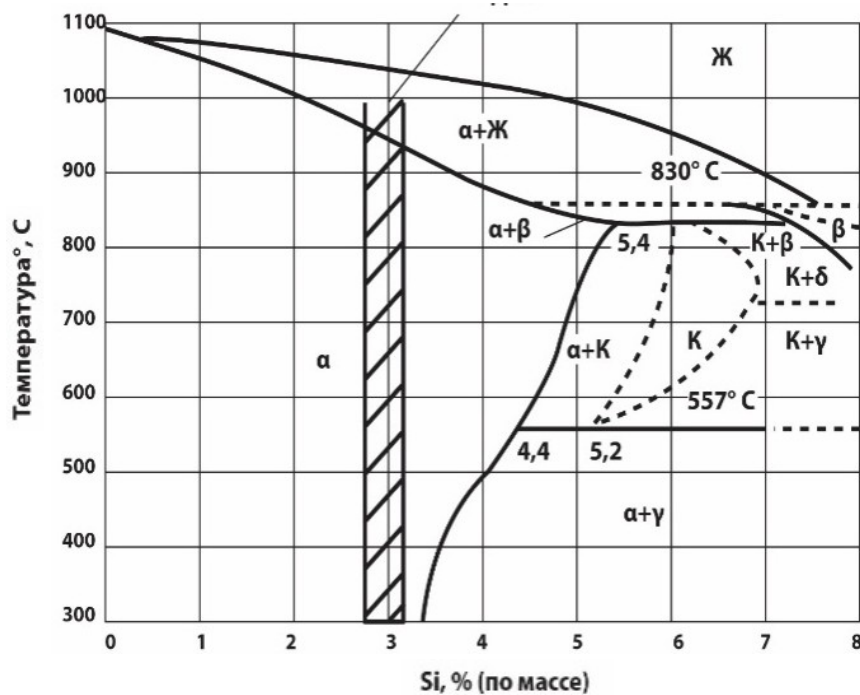


Рис. 8. Диаграмма Cu-Si [Привод. по: 8, с. 184]
 Fig. 8. Cu-Si diagram [Reproduced from: 8, p. 184]

Система Al–Cu

На кривой износа литых сплавов данной системы отчетливо фиксируется минимум, строго соответствующий эвтектической точке (~67 мас. %, 82 ат. % Al, 548 °C) [6]. Увеличение доли, обладающей максимальной твердостью по отношению к алюминию фазы Al_2Cu (примерно в 6 раз тверже, чем даже эвтектический состав), снижает износостойкость сплава. Такой ход кривой износостойкости может быть связан с наличием промежуточной фазы – $Al_{41}Cu_9$, которая является удобным обозначением аномалий свойств. Формула $Al_{41}Cu_9$ «не соответствует правилу простых соотношений: например, экспериментально установлены соединения типа $A_{97}B$, $A_{48}B$ и т.д., которые часто являются эвтектическими концентрациями в бинарных системах» [18, с. 249].

Абсолютный максимум износостойкости у конгруэнтно образующейся (1050 °C) и эвтектоидно распадающейся фазы (~14 мас. %, ~25 ат. % Al, 565 °C) [6] позволяет предполагать наличие фазы ~ $AlCu_3$. Одинаково экстремальная (симбатная) реакция уравнивает фазы $AlCu_3$ и $Al_{41}Cu_9$ по служебно важному свойству – износостойкости.

Максимум вязкости расплавов по данным [8] отвечает предельной растворимости меди в алюминии в твердом состоянии (~94,5 мас. %, 97,5 ат. % Al, 548 °C). Исходя из утверждения «изотермы вязкости часто имеют максимум при концентрациях, соответствующих составу интерметаллических соединений» [19, с. 232], можно предполагать наличие промежуточной фазы ~ $Al_{49}Cu$.

Дополнительным доводом наличия промежуточной фазы является почти неизменность плотности при температуре ликвидуса сплавов с 4,99 и 5,93 мас. % Cu (2,482 и 2,484 г/см³ соответственно), тогда как плот-

ность шести сплавов, содержащих 0,73–10,35 мас. % Cu, повышается в среднем на ~0,2 г/см³ в расчете на 1 % [6]. Реакция на HCL у экспериментально установленной фазы $CuAl_2$ (~45 % Al) минимальная, а у сплава, содержащего примерно 5 % Cu, она максимальная [6], что также может свидетельствовать о наличии предполагаемой промежуточной фазы.

Проведение закалки от 500 °C сплава с 5,96 мас. % Cu повышает твердость по Шору на 50 % по сравнению с его отожженным состоянием, а последующее естественное старение после закалки – еще на ~50 % [6]. При этом твердость сплавов с 2,13, 2,62 и 6,33 мас. % Cu практически не меняется как после закалки, так и последующего естественного старения [6], что свидетельствует об очень высокой восприимчивости сплава с 5,96 мас. % Cu к термической обработке. Этот эффект не был выявлен при измерении твердости по Бринеллю, так как медленное индентирование приводит к динамическому деформационному старению, чего не происходит на склерометре Шора при практически мгновенном контакте бойка с образцом.

Модуль упругости остро реагирует на известные фазы $AlCu_2$, $AlCu$ и Al_2Cu [6]. На последнюю фазу реакция менее остра, чем на сплав с ~19 ат. % Al, который отвечает концу эвтектической (~1040 °C) и эвтектоидной (~565 °C) горизонтали [8], где QALS очевидно, что предполагает наличие промежуточной фазы ~ Cu_4Al .

Система Al–Si

Линия ликвидус у доэвтектических силуминов имеет немонотонный характер: ликвидус линейный от ~4 до ~8 % Si, а на участках от 0 до ~4 % Si и от ~8 до 12 % Si – криволинейный (рис. 9). У заэвтектического силумина при % Si > ~85 ликвидус становится почти

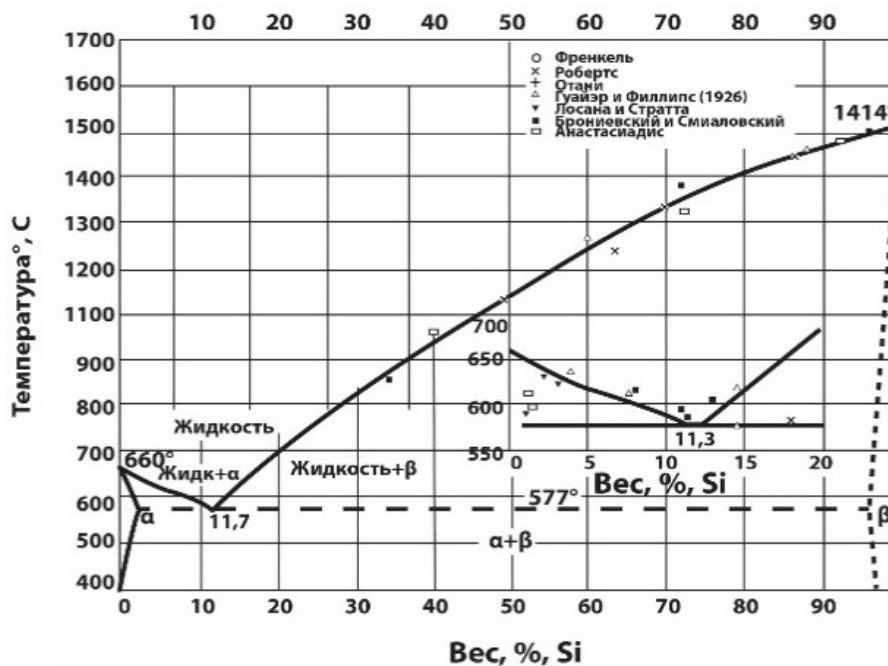


Рис. 9. Диаграмма состояния системы Al–Si [Привод. по: 13, с. 152]
Fig. 9. State diagram of the Al–Si system [Reproduced from: 13, p. 152]

плоским. Поскольку солидус горизонтален, то при ~4, ~8, ~85 % Si имеет место QALS, как в эвтектической точке (~12 % Si), так и у конца эвтектической горизонтали (~2 % Si) [6; 7; 13].

При % Si > 85 (рис. 9) имеет место незначительный, но тем не менее заметный изгиб ликвидуса, т. е. QALS, при этом твердость силумина вырастает почти в 5 раз (рис. 10) (до ~85 % Si твердость практически не растет [20]).

Попытки повысить твердость разными способами литья, отжигом, горячим прессованием не привели к желаемому результату: твердость оставалась в 5–6 раз ниже, чем это требует правило аддитивности [20]. Только приготовлением сплавов с 60, 75 и 85 % Si металло-керамическим способом удалось повысить твердость в ~3 раза (рис. 10). Такой способ приготовления сплавов исключает контакт атомов алюминия и кремния в расплаве, в котором, вероятно, закладываются указанные аномалии свойств.

У литого немодифицированного силумина эвтектического состава одновременный максимум прочности и пластичности при ~12 % Si, а у модифицированного – при ~14 % Si (рис. 11) [3; 7; 17; 21]. Модифицирование приводит к существенному изменению микроструктуры сплава, следовательно, одновременные максимумы δ и σ_B к структуре отношения не имеют. Но в обоих случаях аномалии пластичности связаны с эвтектическими точками (известно, что модифицирование смещает эвтектическую точку от ~12 к ~14 % Si), где имеет место QALS.

Кардинально меняющая структуру по сравнению с литым состоянием горячая деформация (обжиг 86,5 %)

(рис. 12) также приводит к аномальному соотношению прочности и пластичности силумина эвтектического состава (максимум и у прочности, и у пластичности) [7; 16; 22]. Следовательно, аномалия свойств со структурой не связана.

Принципиально по-иному ведут себя силумины, приготовленные методом порошковой металлургии. Рост прочности сопровождается падением пластичности (рис. 13) [7]. Это свидетельствует о том, что аномальное соотношение σ_B и δ обусловлено взаимодействием атомов Al и Si в расплаве, которого нет в порошковом силумине.

При ~2 % Si резко замедляется рост электросопротивления ρ , а у расплава того же состава минимум ρ и плотности [9; 16]. При ~4 % Si находится минимум жидкотекучести [23]. При ~8 % Si имеет место изгиб кривой линейной усадки, максимумы электросопротивления, экстремумы магнитной восприимчивости в твердом и жидком состояниях [23; 24]. Последнее привело Г.Г. Крушенко с соавторами к фактическому признанию фазы ~ Al₁₁Si, поскольку они считают, что наличие экстремальных значений связано с сильным взаимодействием между атомами компонентов в жидком и твердом состоянии по типу связи в интерметаллических соединениях [25].

В связи с ограниченным контактом между атомами компонентов в эвтектических системах в твердом состоянии (практически только по межфазным границам) и неограниченным – в жидком, можно предположить, что вышеперечисленные аномалии свойств «закладываются» в жидком состоянии и наследуются твердым

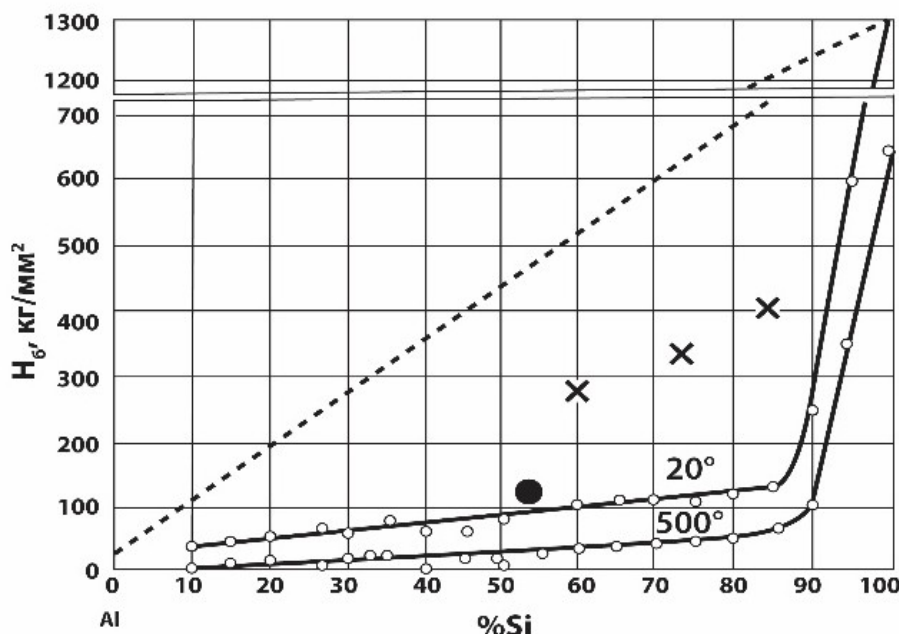


Рис. 10. Твердость сплавов системы Al–Si

(● – твердость горячепрессованного сплава; × – твердость металлокерамических образцов, твердость по правилу аддитивности) [Привод. по: 20, с. 176]

Fig. 10. Hardness of Al–Si system alloys

(● – hardness of a hot-pressed alloy; × – hardness of ceramic-metal specimens, hardness according to the rule of mixtures) [Reproduced from: 20, p. 176]

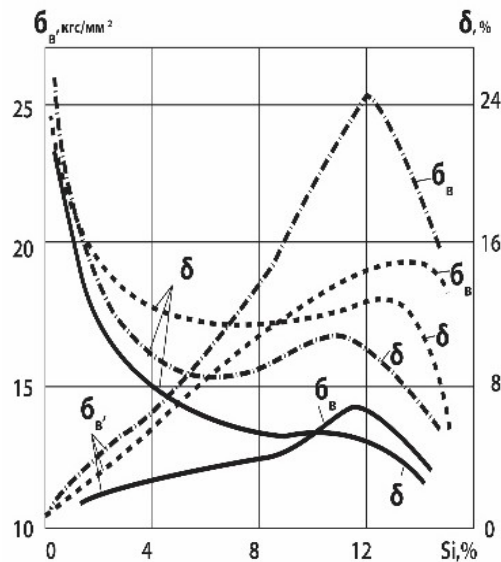


Рис. 11. Зависимость прочности и пластичности силуминов от состава (пунктирные линии – модифицированный силумин; сплошные линии – немодифицированный силумин) [Привод. по: 7, с. 121]

Fig. 11. The dependence of strength and plasticity of silumins on the composition (dotted graphs – modified silumin; solid graphs – unmodified silumin) [Reproduced from: 7, p. 121]

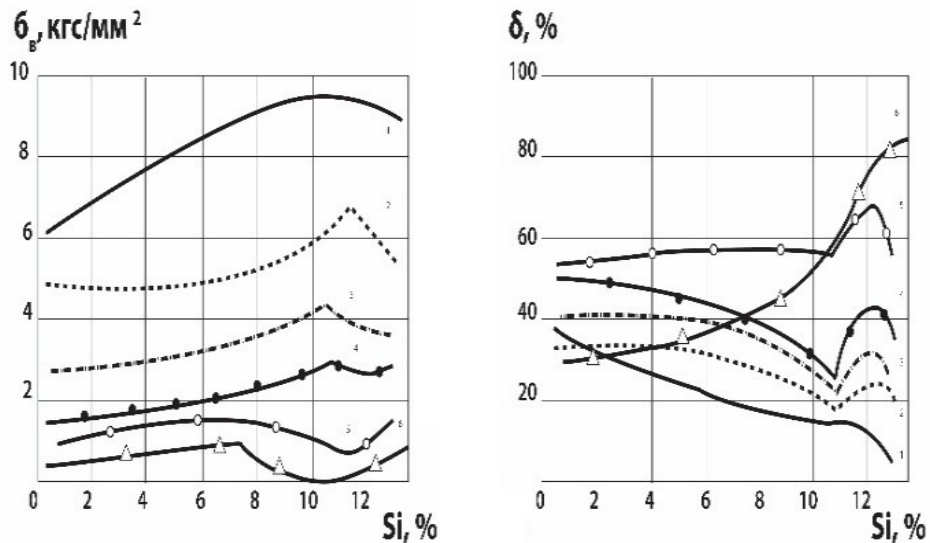


Рис. 12. Зависимость прочности и пластичности от состава горячедеформированного силумина (сплошные линии – испытания при 20 °С) [Привод. по: 7, с. 118]

Fig. 12. The dependence of strength and plasticity on the composition of a hot-deformed silumin (solid graphs – tests at 20 °C) [Reproduced from: 7, p. 118]

состоянием. Но это уже касается спорного механизма кодирования и передачи информации при передаче наследственных признаков [4; 26; 27].

Системы Al–Mg, Al–Cu–Mg и Cu–Mn

В сплавах Al + ~10 % Mg и Al + ~92 % Mg [28; 29] изгибам солидуса, т. е. QALS, отвечают одновременные максимумы δ и σв [6; 23].

Абсолютные максимумы σв и σ0,2 у дуралюмина состава конца эвтектической горизонтали (~6 % Cu), т. е. QALS, не отвечают минимумам пластичности, что свидетельствует о повышенных значениях прочности [20].

Одновременные максимумы σв, ψ и δ при 40 % Mn в системе Cu–Mn точно соответствуют эвтектикоподобному касанию ликвидуса и солидуса [20], т. е. QALS и уникальности структурной наследственности атомов

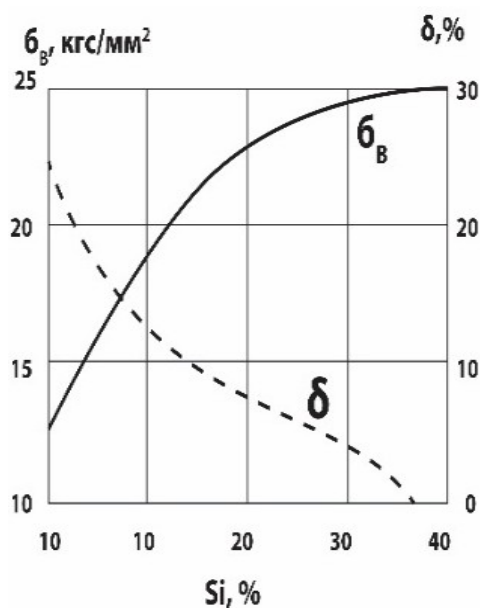


Рис. 13. Зависимость прочности и пластичности от состава порошковых силуминов [Привод. по: 7, с. 124]
 Fig. 13. The dependence of strength and plasticity on the composition of powder silumins [Reproduced from: 7, p. 124]

сплава с 40 % Mn: при его кристаллизации не требуется перераспределения атомов, как у чистого металла. Отметим, что у этого сплава абсолютный максимум термоЭДС, знак которой меняется при ~75 % Mn, когда наблюдается максимум КСУ, а интервал кристаллизации имеет максимальную ширину, что означает QALS.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Таким образом, для промышленных сплавов (латунь, оловянистая, кремнистая, бериллиевая бронзы, силумин, магналий, дуралюмин) определен критерий (QALS), позволяющий установить связь аномалий физико-механических свойств с диаграммами фазового равновесия. Поскольку QALS и экстремумы на кривых свойств являются фундаментальными признаками промежуточных фаз, можно предположить, что наличие последних и отвечает за приведенные в статье многочисленные аномалии физико-механических свойств цветных сплавов.

Установленный критерий позволяет дать объяснение существующим аномалиям физико-механических свойств, а также прогнозировать последние по виду диаграммы фазового равновесия.

На основании установленной закономерности для связи аномалий физико-механических свойств сплавов с качественными изменениями интервалов кристаллизации (перекристаллизации) (QALS) предлагается альтернативная версия закона Курнакова, которая звучит следующим образом: *аддитивное (линейное) изменение свойств сплавов-смесей ограничено абсциссами точек, включая эвтектическую точку, где имеет место качественное изменение интервалов кристаллизации (перекристаллизации) (QALS).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочвар А.А. *Металловедение*. М.: *Металлургия*, 1956. 495 с.
2. Гуляев А.П. *Металловедение*. М.: *Металлургия*, 1986. 544 с.
3. Каценко Г.А. *Основы металловедения*. Л., М.: *Металлургиздат*, 1949. 639 с.
4. Никитин К.В., Никитин В.И. *Управление качеством литых изделий из силуминов на основе явления структурной наследственности // Цветные металлы и минералы: сб. докладов 9-го междунар. конгресса*. Красноярск, 2017. С. 606–613.
5. Грищенко Н.А., Сидельников С.Б., Губанов И.Ю., Лопатина Е.С., Галиев Р.И. *Механические свойства алюминиевых сплавов*. Красноярск: СФУ, 2012. 196 с.
6. Вол А.Я. *Строение и свойства двойных металлических систем*. В 4 т. Т. 1. М.: *Изд-во физ.-мат. лит.*, 1959. 755 с.
7. Строганов Г.В., Ротенберг В.А., Гершман Г.В. *Сплавы алюминия с кремнием*. М.: *Металлургия*, 1977. 272 с.
8. Мальцев М.В. *Металлография промышленных цветных металлов и сплавов*. М.: *Металлургия*, 1970. 364 с.
9. Курганов Ю.А., Щербаков С.П. *Влияние дискретной добавки оксида алюминия на структуру и свойства алюминиевого сплава // Записки Горного института*. 2017. Т. 228. С. 717–721.
10. Бажин В.Ю., Александрова Т.А., Котова Е.Л., Суслов А.П. *Современный взгляд на аномалии в группах металлов Периодической системы Д.И. Менделеева // Записки Горного института*. 2019. Т. 239. С. 520–527.
11. Захаров А.М. *Диаграммы состояния двойных и тройных систем*. М.: *Металлургия*, 1990. 240 с.

12. Курнаков Н.С. Избранные труды. В 3 т. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 611 с.
13. Хансен М. Структуры бинарных сплавов. В 2 т. Т. 1. Л., М.: Металлургиздат, 1941. 640 с.
14. Меськин В.С. Ферромагнитные сплавы и их свойства. Л., М.: ОНТИ НКТП, 1937. 791 с.
15. Петров Д.А. Вопросы теории сплавов алюминия. М.: Металлургиздат, 1951. 256 с.
16. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. В 2 т. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1962. 608 с.
17. Андрушевич А.А., Анисович А.Г. Микроструктуры черных и цветных металлов. Минск: Беларуская навука, 2015. 132 с.
18. Аубакирова Р.К. Закономерности развития эвтектических реакций в бинарных сплавах. Алма-Ата: Наука, 1990. 168 с.
19. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976. 376 с.
20. Савицкий Е.М. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 295 с.
21. Сидельников А.С., Лопатина Е.С., Довженко Н.Н., Дроздова Т.Н., Беляев С.В., Баранов В.Н., Константинов И.Л., Сидельников А.С., Беспалов В.М. Особенности структурообразования и свойства металла при высокоскоростной кристаллизации-деформации и модифицировании алюминиевых сплавов. Красноярск: СФУ, 2015. 180 с.
22. Логинов Ю.Н. Прессование как метод интенсивной деформации металлов и сплавов. 2-е изд. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2017. 156 с.
23. Корольков А.М. Литейные свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1967. 199 с.
24. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
25. Крущенко Г.Г., Шпаков В.И., Никитин В.И., Торшилова С.И. О некоторых особенностях структурно-чувствительных характеристик сплавов Al-Si // Известия АН СССР. Металлы. 1977. № 4. С. 204–207.
26. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение, 2005. 476 с.
27. Никитин В.И., Никитин К.В. Технологии гонной инженерии в литых сплавах – это реальность // Труды 12-го съезда литейщиков России. Нижний Новгород, 2015. С. 244–251.
28. Пряхин Е.И., Шаронов Н.И. Основные положения и проблемы технологии ЭЛС применительно к изготовлению конструкций из алюминиево-магниевого сплава // Записки Горного института. 2018. Т. 229. С. 84–91.
29. Аникина В.И., Гильманшина Т.Р., Баранов В.Н. Структура и свойства алюминиево-магниевого сплава. Красноярск: СФУ, 2012. 112 с.
4. Nikitin K.V., Nikitin V.I. Quality control of Al-Si castings based on the structural heredity effect. *Sbornik dokladov 9 mezhdunarodnogo kongressa "Tsvetnye metally i mineraly"*. Krasnoyarsk, 2017, pp. 606–613.
5. Grishchenko N.A., Sidelnikov S.B., Gubanov I.Yu., Lopatina E.S., Galiev R.I. *Mekhanicheskie svoystva alyuminievykh spлавov* [Mechanical properties of aluminum alloys]. Krasnoyarsk, SFU Publ., 2012. 196 p.
6. Vol A.Ya. *Stroenie i svoystva dvoynykh metallicheskih sistem* [The structure and properties of binary metal system]. Moscow, Fiz.-mat. lit. Publ., 1959. Vol. 1, 755 p.
7. Stroganov G.V., Rotenberg V.A., Gershman G.V. *Splavy alyuminiya s kremniem* [Alloys of aluminum with silicon]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 272 p.
8. Maltsev M.V. *Metallografiya promyshlennykh tsvetnykh metallov i spлавov* [Metallography of industrial non-ferrous metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970. 364 p.
9. Kurganov Yu.A., Shcherbakov S.P. Influence of a discrete additive of aluminum oxide on structure and properties of aluminum alloy. *Journal of Mining Institute*, 2017, vol. 228, pp. 717–721.
10. Bazhin V.Yu., Aleksandrova T.A., Kotova E.L., Suslov A.P. A modern view of anomalies in the metal groups of the periodic system of D.I. Mendeleev. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 239, pp. 520–527.
11. Zakharov A.M. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i troynykh sistem* [State diagrams of binary and ternary systems]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990. 240 p.
12. Kurnakov N.S. *Izbrannye trudy* [Selected works]. Moscow, AN SSSR Publ., 1961. Vol. 2, 611 p.
13. Khansen M. *Struktury binarnykh spлавov* [Binary alloy structures]. Leningrad, Moscow, Metallurgizdat Publ., 1941. Vol. 1, 640 p.
14. Meskin V.S. *Ferromagnitnye splavy i ikh svoystva* [Ferromagnetic alloys and their properties]. Leningrad, Moscow, ONTI NKTP Publ., 1937. 791 p.
15. Petrov D.A. *Voprosy teorii splava alyuminiya* [Questions of the theory of aluminum alloys]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1951. 256 p.
16. Khansen M., Anderko K. *Struktury dvoynykh spлавov* [Double alloy structures]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1962. Vol. 1, 608 p.
17. Andrushevich A.A., Anisovich A.G. *Mikrostruktury chernykh i tsvetnykh metallov* [Microstructures of ferrous and non-ferrous metals]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2015. 132 p.
18. Aubakirova R.K. *Zakonomernosti razvitiya evtektoidnykh reaktsiy v binarnykh spлавakh* [Patterns of development of eutectoid reactions in binary alloys]. Alma-Ata, Nauka Publ., 1990. 168 p.
19. Arsentyev P.P., Koledov L.A. *Metallicheskie rasplavy i ikh svoystva* [Metal melts and their properties]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 376 p.
20. Savitsky E.M. *Vliyanie temperatury na mekhanicheskie svoystva metallov i spлавov* [The effect of temperature on the mechanical properties of metals and alloys]. Moscow, AN SSSR Publ., 1957. 295 p.
21. Sidelnikov A.S., Lopatina E.S., Dovzhenko N.N., Drozdova T.N., Belyaev S.V., Baranov V.N., Konstantinov I.L., Sidelnikov A.S., Беспалов В.М. *Osobennosti strukturoobrazovaniya i svoystva metalla pri vysokoskorostnoy*

REFERENCES

1. Bochvar A.A. *Metallovedenie* [Metal science]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1956. 495 p.
2. Gulyaev A.P. *Metallovedenie* [Metal science]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 544 p.
3. Kashchenko G.A. *Osnovy metallovedeniya* [Fundamentals of metallurgy]. Leningrad, Moscow, Metallurgizdat Publ., 1949. 639 p.

- kristallizatsii-deformatsii i modifitsirovaniy alyuminievyykh splavov* [Features of structure formation and metal properties in high-speed crystallization-deformation and modification of aluminum alloys]. Krasnoyarsk, SFU Publ., 2015. 180 p.
22. Loginov Yu.N. *Pressovanie kak metod intensivnoy deformatsii metallov i splavov* [Pressing as a method of intensive deformation of metals and alloys]. 2nd ed. Ekaterinburg, Uralskiy universitet Publ., 2017. 156 p.
23. Korolko A.M. *Liteynye svoystva metallov i splavov* [Foundry properties of metals and alloys]. Moscow, Nauka Publ., 1967. 199 p.
24. Mondolfo L.F. *Struktura i svoystva allyuminievyykh splavov* [Structure and properties of aluminum alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979. 640 p.
25. Krushenko G.G., Shpakov V.I., Nikitin V.I., Torshilova S.I. On some features of the structurally sensitive characteristics of Al-Si alloys. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Metally*, 1977, no. 4, pp. 204–207.
26. Nikitin V.I., Nikitin K.V. *Nasledstvennost v litykh splavakh* [Inheritance in cast alloys]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2005. 476 p.
27. Nikitin V.I., Nikitin K.V. Genetic engineering in cast alloys is a reality. *Trudy 12-go syezda liteyshchikov Rossii*. Nizhniy Novgorod, 2015, pp. 244–251.
28. Pryakhin E.I., Sharonov N.I. Basic provisions and problems of ELW technology for the manufacture of aluminum-magnesium alloys constructions. *Journal of Mining Institute*, 2018, vol. 229, pp. 84–91.
29. Anikina V.I., Gilmanshina T.R., Baranov V.N. *Struktura i svoystva alyuminievo-magnievyykh splavov* [The structure and properties of aluminum-magnesium alloys]. Krasnoyarsk, SFU Publ., 2012. 112 p.

The regularities of the relationship between the anomalies of physicomaterial properties of nonferrous alloys and phase equilibrium diagrams

© 2020

Karen Yu. Shakhnazarov*, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair of Materials Science and Technology of Artsy Products

Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg (Russia)

*E-mail: karen812@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7501-6590>

Abstract: The existing numerous experimentally-built phase equilibrium diagrams of nonferrous alloys reflect the specific character of interaction of the components at their different ratios and different temperatures and give an idea of the so-called “metallographic” structure of alloys. In general, the literature sources establish a rather good relation between the structure and the properties, which allows controlling properties, predicting their possible change when varying the components concentrations and the structure forming conditions. However, the applied criteria, which sometimes allow explaining and predicting the level of the achieved properties according to phase equilibrium diagram appearance, do not make it possible to explain the nature of a rather large number of existing anomalies of physicomaterial properties of the industrially used nonferrous alloys. Based on the study of numerous literature data, the author identified the regularity, which allows establishing a relationship between the anomalies in the physicomaterial properties of nonferrous alloys and phase equilibrium diagrams. The author introduced the concept of phase equilibrium diagram as the concentration dependence of the qualitative changes in the crystallization (recrystallization) intervals, which makes it possible to associate the phase equilibrium diagram with the extreme values of physicomaterial properties, which cannot be explained by the peculiarities of the phase composition or structure. The author developed the technique that allows associating anomalies in the properties of alloys with phase equilibrium diagrams based on the first established criterion – a qualitative change (temperature extension) of the crystallization (recrystallization) interval (QALS), as well as with a difference in the structural heredity (genealogy) of the component atoms that make up the dual system. The joint analysis of the anomalies in the properties of binary alloys with state diagrams (based on the established criterion (QALS)) allows relating the latter to the presence of intermediate phases in the Cu–Zn, Cu–Sn, Cu–Si, Al–Cu, Al–Si, Al–Mg, Al–Cu–Mg, Cu–Mn systems. Based on the identified regularity of the relationship between the anomalies of physicomaterial properties of alloys and the qualitative changes in the crystallization (recrystallization) interval (QALS), the author proposes an alternative version of Kurnakov’s law.

Keywords: phase equilibrium diagram; crystallization interval; anomalies of physical-chemical properties; Kurnakov’s law; additive property change; liquidus; solidus.

For citation: Shakhnazarov K. Yu. The regularities of the relationship between the anomalies of physicomaterial properties of nonferrous alloys and phase equilibrium diagrams. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 3, pp. 53–64. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-53-64.

Влияние углеродных нанотрубок на электропроводность реактопластов и эластомеров

© 2020

Щегольков Александр Викторович^{*1,4}, кандидат технических наук,
доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Комаров Фадей Фадеевич^{2,5}, доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий лабораторией элионики

Парфимович Иван Дмитриевич^{2,6}, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории элионики

Мильчанин Олег Владимирович^{2,7}, старший научный сотрудник лаборатории элионики

Щегольков Алексей Викторович^{1,8}, аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Хробак Анастасия Витальевна^{1,9}, магистрант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Семенкова Анастасия Вадимовна^{3,10}, магистрант кафедры «Химические технологии»

¹Тамбовский государственный технический университет, Тамбов (Россия)

²Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск (Беларусь)

³Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск (Россия)

*E-mail: Energynano@yandex.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4317-0689>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8292-8942>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5922-6333>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8300-1070>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1838-3842>

⁹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9732-763X>

¹⁰ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0796-5222>

Аннотация: В технологии электропроводящих полимерных композитов актуальным направлением является применение модификаторов с наноразмерными геометрическими параметрами. Такими материалами являются углеродные нанотрубки, как одностенные, так и многостенные. Использование многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в качестве добавок к полимерам позволяет добиваться хороших результатов, связанных с проявлением электропроводности, при невысоких процентных соотношениях вводимых МУНТ. В проводимых исследованиях было рассмотрено 2 разных типа полимеров: эпоксидная смола и силикон. Для модификации использовались многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Для силикона было проведено исследование электропроводности при механических деформациях, а именно при кручении с разными углами закручивания (от 0 до 90°). Рассмотрено влияние МУНТ, обладающих различной насыпной плотностью, на электропроводность композитов. На частотах измерений 100 Гц для одинаковых концентраций добавок с 1, 2, 4 и 8 вес. % в композитах с МУНТ «Таунит-М» удельная электропроводность примерно на 2 порядка выше, чем в композитах с МУНТ «Таунит». Полимер, модифицированный МУНТ с удельной поверхностью 202,3 м²/г, обладает меньшим удельным сопротивлением ($3,8 \times 10^5$ Ом×см). Модификатор МУНТ с удельной поверхностью 202,3 м²/г, которая является меньшей по сравнению с остальными типами МУНТ, и насыпной плотностью 42,6 кг/м³ позволяет получить наименьшее электрическое сопротивление. МУНТ с высокой удельной поверхностью 541,5 м²/г обеспечивает формирование электропроводности на 2 порядка ниже, чем МУНТ с удельной поверхностью 202,3 м²/г. Установлено, что электрическое сопротивление при кручении (от 0 до 90°) наномодифицированного эластомера с концентрациями МУНТ 1 и 2 масс. % меняется скачкообразно.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; эпоксидный полимер; композитный материал; удельная электропроводность.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-00032 Бел. а.

Для цитирования: Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д., Мильчанин О.В., Щегольков А.В., Хробак А.В., Семенкова А.В. Влияние углеродных нанотрубок на электропроводность реактопластов и эластомеров // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3. С. 65–72. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-65-72.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются эффективными нанонаполнителями, которые позволяют улучшить электропроводность полимеров [1; 2]. Добавление УНТ

в полимерную матрицу изменяет ее электрические свойства, что связано с явлением перколяции [1–3]. Перколяция реализуется с помощью электропроводящих сетей. Формирование электропроводящих сетей основано на условии близкого расстояния между

отдельными частицами дисперсного наполнителя, потому что проводимость между частицами невозможна, когда нанонаполнители разделены более чем на несколько нанометров [4; 5]. Эмпирическое выражение для аппроксимации доли перколированных УНТ было предложено в работе [5]. Тем не менее это выражение не было представлено в качестве определения эффективности вводимой электропроводящей составляющей и не были изучены его ограничения.

Для определения эффективной доли УНТ, которые активно участвуют в создании проводящей сети, может быть использована концепция репрезентативного элемента объема (RVE). В этом случае RVE определяется по электрической проводимости, что позволяет сравнивать шкалы «морфологических» и «функциональных» RVE. Кроме того, устанавливается связь между свойствами частиц и сети (такими как эффективность, проводимость УНТ и сопротивление соединения) и проводимостью композитов УНТ / полимеров [6].

В работе [7] установлено влияние УНТ на энергию активации процесса вулканизации. Углеродные наноструктуры активно используются в технологиях получения эпоксидных композитов [8; 9]. Распределение УНТ в эпоксидной матрице затруднено из-за склонности УНТ к самоагрегации [10; 11]. На распределение УНТ в полимерных матрицах влияет технология смешивания [12–14]. В работе [12] использована технология механического перемешивания. Может быть использовано ультразвуковое диспергирование [13]. Еще один метод описан в работе [14], где аэрогель из нанонаполнителя полиакрилонитрила (PAN) был изготовлен методом термического разделения фаз (NIPS/TIPS) и использован в качестве каркаса (трехмерной сетки) для создания эпоксидного нанокompозита. По сравнению с обычным перемешиванием этот метод привел к значительному увеличению прочности на сжатие (около 500 %) и порога электрической перколяции при объемной доле УНТ 0,0028 и нановолокон 0,019 об. %.

В работе [15] исследован гибридный наполнитель на основе нанокompозитов, армированных измельченными углеродными волокнами (УВ) – (УНТ). Рассмотрено изменение электропроводности как функция расстояния туннелирования, аспектных соотношений УНТ и УВ и собственной электропроводности для различных объемных долей УНТ. Нанокompозит проявляет порог перколяции при содержании УНТ менее 0,2 об. %.

В работе [16] для обеспечения лучшего распределения УНТ в эпоксидной матрице используется технология функционализации. Следующим методом, который может оказать влияние на распределение УНТ в эпоксидных матрицах, является использование воздействия электрических полей [17]. Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) / эпоксидные композиты отверждались под воздействием внешних электрических полей модифицированного полимера.

В исследованиях, проведенных авторами [18], электропроводность композитных пленок ОУНТ/РЕМА (полимер) увеличена до 8500 См/см благодаря добавкам AuCl₃, что связано с хемосорбцией легирующих примесей на поверхностях ОУНТ.

В работе [19] композиты с эпоксидной матрицей были изготовлены путем функционализации нанонаполнителей УНТ и графеновых нанопластинок с использо-

ванием меламинового наполнителя и технологии механического перемешивания в шаровой мельнице. Нековалентная функционализация предотвращает агломерацию нанонаполнителя и создает прямые связи СН с эпоксидной матрицей. По сравнению с нативными УНТ функционализированные УНТ продемонстрировали значительно более высокую прочность на разрыв и вязкость разрушения в составе наномодифицированного композита. Промышленное применение проводящих полимерных композитов с УНТ требует разработки математических методов прогнозирования электрических свойств, в частности, может быть использован физически ориентированный анализ с применением метода конечных элементов и технологии нейронных сетей [20]. В работе [21] на основе математической модели электропроводности предполагается, что эффективная проводимость напрямую зависит от длины УНТ, концентрации наполнителя, межфазной толщины, процентного содержания УНТ в сетях и диаметра контакта. Авторы предполагают, что радиус УНТ, удельное сопротивление туннелирования и расстояние туннелирования увеличивают эффективную проводимость. Кроме того, различные значения некоторых параметров, включая проводимость УНТ, волнистость и межфазную проводимость, не могут обеспечить эффективную проводимость.

Цель работы – исследование влияния углеродных нанотрубок на электропроводность композитных материалов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика изготовления образцов из эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок

Для получения композитных образцов использован двухкомпонентный полимер марки “SpeciFix-20” (эпоксидная смола + отвердитель) – реактопласт.

Диспергирование МУНТ в эпоксидном полимере проводилось в течение 2–4 ч при температуре 65 °С с целью снижения вязкости смолы. Процесс включал «быстрое» гидромеханическое перемешивание (до 2000 об/мин) компонентов и одновременное ультразвуковое (35 кГц) воздействие. Композитные образцы были изготовлены с различным содержанием вес. % МУНТ. Максимальное значение добавок МУНТ в матрицу “SpeciFix-20” для «Таунита» составило 16 вес. %, а для «Таунита-М» – 8 вес. %. Толщина сформированных образцов составляла 15±1 мм.

Для проведения сравнительных исследований в качестве добавок в полимерный материал были выбраны 2 типа МУНТ, имеющие различные геометрические параметры.

Методика измерений электрофизических параметров

Для определения электрофизических характеристик композитного материала использовали измерительную установку для частотной диэлектрической спектроскопии нанокompозитов и полупроводников, которая основана на методе измерений электрической проводимости на переменном токе [22]. Измерения проводили в диапазоне частот 50 Гц – 5 МГц.

Исследование электрического сопротивления наномодифицированных силиконов в зависимости от угла скручивания проводилось на образцах в форме полос с размерами $10 \times 5 \times 1,5$ мм.

Методика изготовления образцов из наномодифицированного эластомера

В качестве полимерной матрицы использовали двухкомпонентный литьевой силикон (Силагерм 8030) (ООО «Элемент 14», Москва, Россия) – эластомер. Электропроводящий наполнитель – МУНТ «Таунит-М» синтезирован по технологии CVD. Использованы 4 типа МУНТ «Таунит-М», которые отличаются удельной насыпной плотностью и удельной поверхностью (таблица 1) и один вариант «Таунит». Для удаления крупных агломератов в МУНТ использовали многофункциональную вихревую мельницу “WF-20B” (YUEYUEHONG, Чжэцзян, Китай) на частоте вращения лопастей – 25000 об/мин в течение 10–20 мин с 5-минутными перерывами после каждых 2 мин вращения лопастей. Для удаления влаги МУНТ сушили в вакуумном термощкафу «ВТШ-К52-250» при 120 °С в течение 5 ч. Компонент (А) кремнийорганический компаунд (силикон) и МУНТ смешивали на механической мешалке “WiseStir HT 120DX” (DAIHAN Scientific, Сеул, Южная Корея) при 250 об/мин в течение 15–20 мин. После этого в смесь вводили (компонент В) (силикон) с перемешиванием в течение 20 мин при температуре 22 °С. Далее готовый композит вакуумировали в вакуумном термощкафу «ВТШ-К52-250» и формовали образцы в виде плоских пластин.

Методика исследования электрического сопротивления при кручении образцов из наномодифицированного силикона

Кручение образцов из силикона, модифицированного МУНТ, производили на устройстве, которое включало в себя удерживающую пластину (выполненную из текстолита) и комплект удерживающих измерительных электродов.

Направление кручения образцов осуществлялось по часовой стрелке с шагом в 180°.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты измерений зависимости удельной электропроводности от частоты (при температуре 25 °С)

композитов на основе полимера “SpeciFix-20” с добавками наноматериалов МУНТ «Таунит» и «Таунит-М» представлены на рис. 2. Из рис. 2 следует, что для небольших концентраций МУНТ в композите наблюдается такая же зависимость удельной электропроводности от частоты, как и для исходного полимера: с ростом частоты измерений происходит заметный рост удельной электропроводности, что характерно для поляризованных диэлектриков. Для больших концентраций добавок эта зависимость менее выражена. В образце с 8 вес.% материала «Таунит-М» на частотах измерений до 10 кГц значение удельной электропроводности имеет постоянное значение порядка 10^{-7} См/см.

Подобное поведение наблюдается и для композитного материала с 16 вес. % МУНТ «Таунит»: значение удельной электропроводности остается постоянным ($\sim 10^{-5}$ См/см) во всем измеряемом частотном диапазоне. Подобное поведение удельной электропроводности композитного материала в зависимости от частоты может свидетельствовать о формировании в композите электропроводящих структур.

С увеличением концентрации МУНТ в материале наблюдается увеличение электропроводности, особенно это выражено в низкочастотном диапазоне измерений. При минимальной частоте в 50 Гц наблюдается рост удельной электропроводности на 8 порядков при использовании 16 вес. % МУНТ «Таунит» и на 5 порядков для 8 вес. % МУНТ «Таунит-М» (рис. 2).

В результате сравнения частотной зависимости удельной электропроводности для композитов (“SpeciFix-20”) с разными концентрациями МУНТ «Таунит» и «Таунит-М» можно выделить ряд особенностей:

- при одинаковых вес. % добавок МУНТ «Таунит» и «Таунит-М» в композитах на частотах измерений порядка 1 МГц значения удельной электропроводности сравнимы;

- на частотах измерений 100 Гц для одинаковых концентраций добавок с 1, 2, 4 и 8 вес. % в композитах с МУНТ «Таунит-М» удельной электропроводности примерно на 2 порядка больше, чем в композитах с материалом «Таунит».

Электрофизические характеристики полимера с различным типом МУНТ «Таунит-М» (при содержании 3 мас. % наполнителя) и результаты исследований по измерению удельной поверхности и насыпной плотности МУНТ «Таунит-М» представлены в таблице 2.

Таблица 1. Физические характеристики полимера с различным типом МУНТ «Таунит-М»
Table 1. Physical characteristics of a polymer with various types of “Taunit-M” MCNT

№	Наномодифицированный полимер	МУНТ	Насыпная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /г
1	П1	МУНТ 1	32,0	233,8
3	П2	МУНТ 2	31,5	328,1
5	П3	МУНТ 3	48,9	541,5
6	П4	МУНТ 4	42,6	202,3

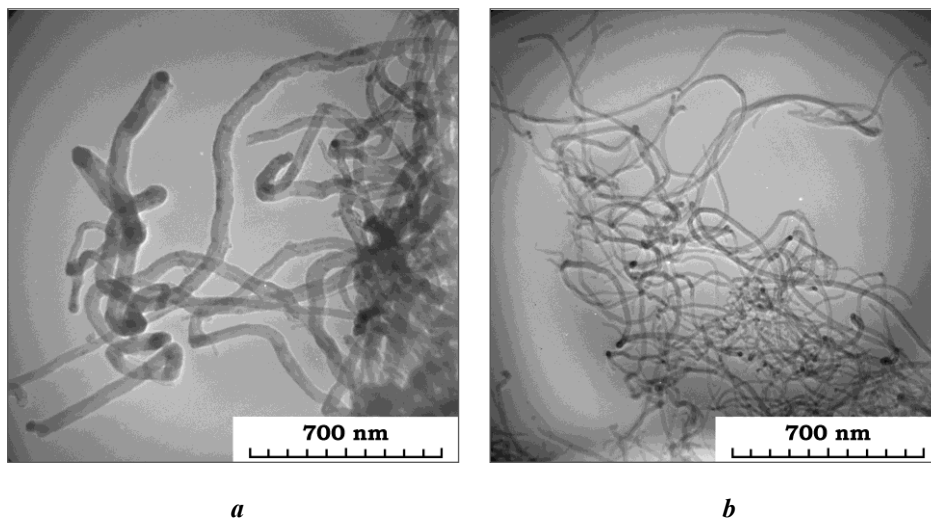


Рис. 1. ПЭМ МУНТ: **a** – «Таунит»; **b** – «Таунит-М»
 Fig. 1. TEM of an MCNT: **a** – “Таунит”; **b** – “Таунит-М”

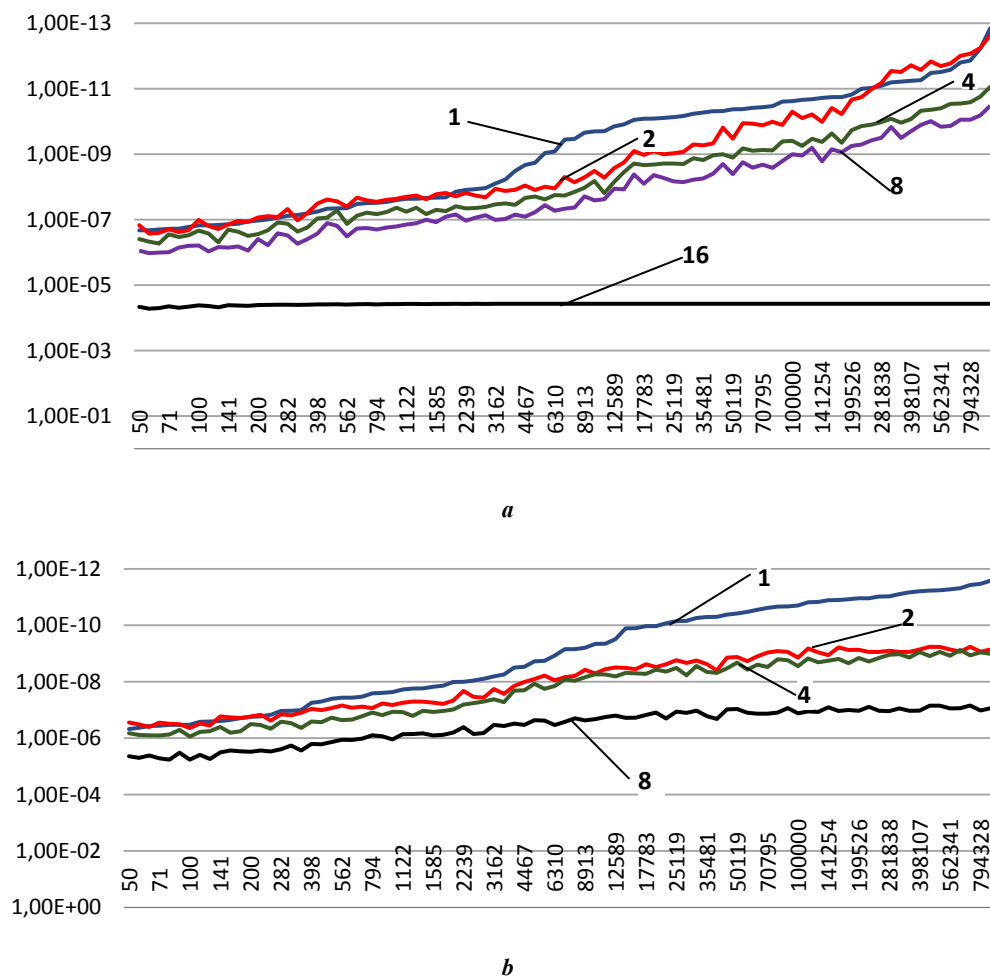


Рис. 2. Графики частотной зависимости удельной электропроводности для композитов с МУНТ
a – «Таунит»; **b** – «Таунит-М»:

1 – 1 вес. % УНТ; 2 – 2 вес. % УНТ;
 4 – 4 вес. % УНТ; 8 – 8 вес. % УНТ; 16 – 16 вес. % УНТ

Fig. 2. The diagrams of frequency dependence of specific conductivity for composites with MCNT
a – MCNT “Таунит”; **b** – MCNT “Таунит-М”:

1 – 1 wt. % CNT; 2 – 2 wt. % CNT;
 4 – 4 wt. % CNT; 8 – 8 wt. % CNT; 16 – 16 wt. % CNT

Таблица 2. Электрофизические характеристики полимера с различным типом МУНТ «Таунит-М»
Table 2. Electrophysical characteristics of a polymer with various types of “Taunit-M” MCNT

№	Наномодифицированный полимер	МУНТ	Насыпная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /г	Удельное объемное сопротивление, Ом×см			
					Точка измерения			
					1	2	3	4
1	П1	МУНТ 1	32,0	233,8	1×10 ⁶	6,3×10 ⁵	1,67×10 ⁶	5,02×10 ⁵
3	П2	МУНТ 2	31,5	328,1	9,6×10 ⁵	1,1×10 ⁶	4,2×10 ⁵	3,8×10 ⁶
5	П3	МУНТ 3	48,9	541,5	5×10 ⁷	4,2×10 ⁷	3,4×10 ⁷	2,1×10 ⁷
6	П4	МУНТ 4	42,6	202,3	4,2×10 ⁵	3,8×10 ⁵	3,8×10 ⁵	3,8×10 ⁵

Полимер П4, модифицированный МУНТ 4, обладает меньшим удельным сопротивлением ($3,8 \times 10^5$ Ом×см). МУНТ 4 с удельной поверхностью $202,3$ м²/г, которая является меньшей по сравнению с остальными типами МУНТ, и насыпной плотностью $42,6$ кг/м³ позволяет получить наименьшее электрическое сопротивление. Полимер П3, модифицированный МУНТ 3 с высокой удельной поверхностью ($541,5$ м²/г), имеет на 2 порядка меньше по сравнению с П4 (МУНТ 4) сопротивление. Для МУНТ 2 характерно придание электропроводности модифицируемому П2 на уровне П4, при этом МУНТ 2 обладает удельной поверхностью $328,1$ м²/г.

Проведенные исследования показывают, что электрическое сопротивление при кручении наномодифицированного эластомера с концентрациями МУНТ 1 и 2 масс. % меняется скачкообразно, что характерно при

углах скручивания от 0 до 900° (рис. 3). Однако при массовом содержании МУНТ в полимере от 3 до 6 масс. % электрическое сопротивление увеличивается без явно выраженных резких скачков (рис. 3).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На электрофизические параметры композитов с МУНТ существенное влияние оказывают геометрические свойства самих нанотрубок (длина, диаметр, количество структурных дефектов). Установлено, что использование МУНТ с меньшим диаметром позволяет более низкими концентрациями по отношению к массе полимерной матрицы создавать сопоставимую электропроводность. Геометрические размеры нанотрубок определяют такие их характеристики, как объемная плотность,

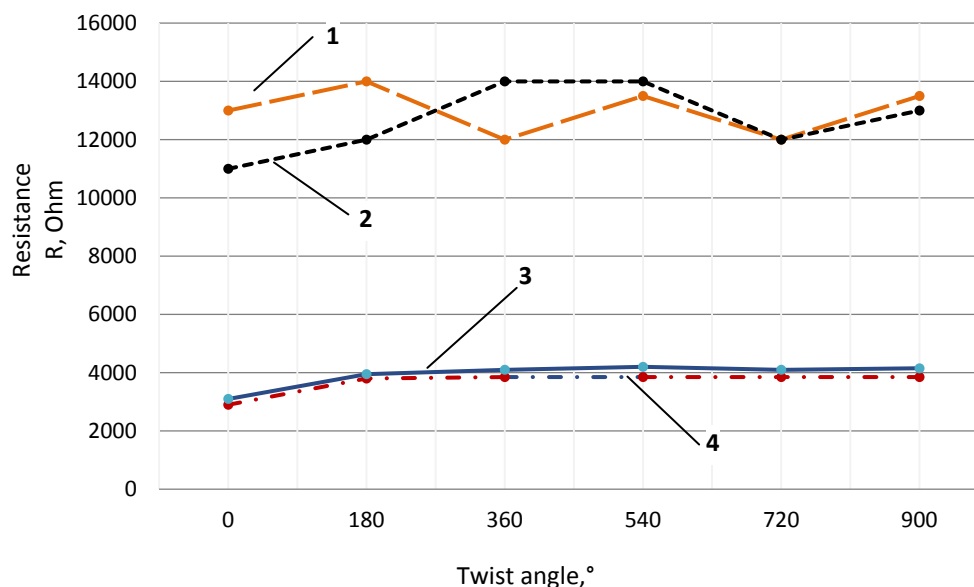


Рис. 3. Зависимость сопротивления композитов при кручении:
 1 – 1 % МУНТ; 2 – 2 % МУНТ; 3 – 3 % МУНТ; 4 – 4 % МУНТ
Fig. 3. The dependence of composites' resistance at torsion:
 1 – 1 % MCNT; 2 – 2 % MCNT; 3 – 3 % MCNT; 4 – 4 % MCNT

удельная площадь поверхности, что, в свою очередь, определяет и способность данных включений к электрическому переносу в матрице композита.

Полимер, модифицированный МУНТ с удельной поверхностью $202,3 \text{ м}^2/\text{г}$, обладает меньшим удельным сопротивлением ($3,8 \times 10^5 \text{ Ом} \times \text{см}$). Модификатор МУНТ с удельной поверхностью $202,3 \text{ м}^2/\text{г}$, которая является меньшей по сравнению с остальными типами МУНТ, и насыпной плотностью $42,6 \text{ кг}/\text{м}^3$ позволяет получить наименьшее электрическое сопротивление. Применение МУНТ с высокой удельной поверхностью $541,5 \text{ м}^2/\text{г}$ формирует электропроводность полимера на 2 порядка ниже по сравнению с МУНТ, для которого удельная поверхность составляет $202,3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Установлено, что электрическое сопротивление при кручении наномодифицированного эластомера с концентрациями МУНТ 1 и 2 масс. % меняется скачкообразно, что характерно при углах скручивания от 0 до 90° .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wernik J.M., Meguid S.A. Recent developments in multifunctional nanocomposites using carbon nanotubes // *Applied Mechanics Reviews*. 2010. Vol. 63. № 5. P. 050801.
- Winey K.I., Kashiwagi T., Mu M. Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by the addition of carbon nanotubes as fillers // *MRS Bulletin*. 2007. Vol. 32. № 4. P. 348–353.
- Kennel E.B. Electrical properties of nanoparticle-filled polymers // *Polymer nanocomposites handbook*. CRC Press, 2009. Chapter 16.
- Li C., Thostenson E.T., Chou T.-W. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites // *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. № 22. P. 223114.
- Deng F., Zheng Q.-S. An analytical model of effective electrical conductivity of carbon nanotube composites // *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92. № 7. P. 071902.
- Mora A., Han F., Lubineau G. Estimating and understanding the efficiency of nanoparticles in enhancing the conductivity of carbon nanotube/polymer composites // *Results in Physics*. 2018. Vol. 10. P. 81–90. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.05.019.
- García D.B., Mansilla M.A., Crisnejo M., Farabollini H., Escobar M.M. Effect of carbon nanotubes content on the vulcanization kinetic in styrene-butadiene rubber compounds // *Polymer Engineering and Science*. 2019. Vol. 59. № S2. P. E327–E336.
- Yedra Á., Gutiérrez-Somavilla G., Manteca-Martínez C., González-Barriuso M., Soriano L. Conductive paints development through nanotechnology // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 95. P. 85–90.
- Shen W., Feng L., Liu X., Luo H., Liu Z., Tong P., Zhang W. Multiwall carbon nanotubes-reinforced epoxy hybrid coatings with high electrical conductivity and corrosion resistance prepared via electrostatic spraying // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 90. P. 139–146.
- Putz K.W., Compton O.C., Palmeri M.J., Nguyen S.T., Brinson L.C. High-nanofiller-content graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly // *Advanced Functional Materials*. 2010. Vol. 19. № 19. P. 3322–3329.
- Huang Y.Y., Terentjev E.M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties // *Polymers*. 2012. Vol. 4. № 1. P. 275–295.
- Kugler S., Kowalczyk K., Spychaj T. Transparent epoxy coatings with improved electrical, barrier and thermal features made of mechanically dispersed carbon nanotubes // *Progress in Organic Coatings*. 2017. Vol. 111. P. 196–201.
- Ramier J., Gauthier C., Chazeau L., Stelandre L., Guy L. Payne effect in silica-filled styrene-butadiene rubber: Influence of surface treatment // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2007. Vol. 45. № 3. P. 286–298.
- Dourani A., Haghgoo M., Hamadani M. Multi-walled carbon nanotube and carbon nanofiber/polyacrylonitrile aerogel scaffolds for enhanced epoxy resins // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 176. P. 107299. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107299.
- Haghgoo M., Ansari R., Hassanzadeh-Aghdam M.K., Nankali M. Analytical formulation for electrical conductivity and percolation threshold of epoxy multiscale nanocomposites reinforced with chopped carbon fibers and wavy carbon nanotubes considering tunneling resistivity // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 126. P. 105616. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105616.
- Chen S., Chen L., Wang Y., Wang C., Miao M., Zhang D. Preparation of nanocomposites with epoxy resins and thiol-functionalized carbon nanotubes by thiol-ene click reaction // *Polymer Testing*. 2019. Vol. 77. P. 105912. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2019.105912.
- Morais M.V.C., Oliva-Avilés A.I., Matos M.A.S., Tagarielli V.L., Pinho S.T., Hübner C., Henning F. On the effect of electric field application during the curing process on the electrical conductivity of single-walled carbon nanotubes-epoxy composites // *Carbon*. 2019. Vol. 150. P. 153–167. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.04.087.
- Mo J.-H., Kim K.C., Jang K.-S. Well-dispersed carbon nanotube/polymer composite films and application to electromagnetic interference shielding // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. Vol. 80. P. 190–196. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.07.048.
- Cha J., Kim J., Ryu S., Hong S.H. Comparison to mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by functionalized carbon nanotubes and graphene nanoplatelets // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 162. P. 283–288. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.11.011.
- Matos M.A.S., Pinho S.T., Tagarielli V.L. Predictions of the electrical conductivity of composites of polymers and carbon nanotubes by an artificial neural network // *Scripta Materialia*. 2019. Vol. 166. P. 117–121. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.03.003.
- Zare Y., Rhee K.Y. Calculation of the electrical conductivity of polymer nanocomposites assuming the interphase layer surrounding carbon nanotubes // *Polymers*. 2020. Vol. 12. № 2. P. 404. DOI: 10.3390/polym12020404.
- Koltunowicz T.N. Test station for frequency-domain dielectric spectroscopy of nanocomposites and

semiconductors // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2015. Vol. 82. № 4. P. 653–658.

REFERENCES

- Wernik J.M., Meguid S.A. Recent developments in multifunctional nanocomposites using carbon nanotubes. *Applied Mechanics Reviews*, 2010, vol. 63, no. 5, p. 050801.
- Winey K.I., Kashiwagi T., Mu M. Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by the addition of carbon nanotubes as fillers. *MRS Bulletin*, 2007, vol. 32, no. 4, pp. 348–353.
- Kennel E.B. Electrical properties of nanoparticle-filled polymers. *Polymer nanocomposites handbook*. CRC Press, 2009, chapter 16.
- Li C., Thostenson E.T., Chou T.-W. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 91, no. 22, p. 223114.
- Deng F., Zheng Q.-S. An analytical model of effective electrical conductivity of carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, no. 7, p. 071902.
- Mora A., Han F., Lubineau G. Estimating and understanding the efficiency of nanoparticles in enhancing the conductivity of carbon nanotube/polymer composites. *Results in Physics*, 2018, vol. 10, p. 81–90. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.05.019.
- García D.B., Mansilla M.A., Crisnejo M., Farabollini H., Escobar M.M. Effect of carbon nanotubes content on the vulcanization kinetic in styrene-butadiene rubber compounds. *Polymer Engineering and Science*, 2019, vol. 59, no. S2, pp. E327–E336.
- Yedra Á., Gutiérrez-Somavilla G., Manteca-Martínez C., González-Barruso M., Soriano L. Conductive paints development through nanotechnology. *Progress in Organic Coatings*, 2016, vol. 95, pp. 85–90.
- Shen W., Feng L., Liu X., Luo H., Liu Z., Tong P., Zhang W. Multiwall carbon nanotubes-reinforced epoxy hybrid coatings with high electrical conductivity and corrosion resistance prepared via electrostatic spraying. *Progress in Organic Coatings*, 2016, vol. 90, pp. 139–146.
- Putz K.W., Compton O.C., Palmeri M.J., Nguyen S.T., Brinson L.C. High-nanofiller-content graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly. *Advanced Functional Materials*, 2010, vol. 19, no. 19, pp. 3322–3329.
- Huang Y.Y., Terentjev E.M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties. *Polymers*, 2012, vol. 4, no. 1, pp. 275–295.
- Kugler S., Kowalczyk K., Szychaj T. Transparent epoxy coatings with improved electrical, barrier and thermal features made of mechanically dispersed carbon nanotubes. *Progress in Organic Coatings*, 2017, vol. 111, pp. 196–201.
- Ramier J., Gauthier C., Chazeau L., Stelandre L., Guy L. Payne effect in silica- filled styrene-butadiene rubber: Influence of surface treatment. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2007, vol. 45, no. 3, pp. 286–298.
- Dourani A., Haghgoo M., Hamadian M. Multi-walled carbon nanotube and carbon nanofiber / polyacrylonitrile aerogel scaffolds for enhanced epoxy resins. *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 176, p. 107299. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107299.
- Haghgoo M., Ansari R., Hassanzadeh-Aghdam M.K., Nankali M. Analytical formulation for electrical conductivity and percolation threshold of epoxy multiscale nanocomposites reinforced with chopped carbon fibers and wavy carbon nanotubes considering tunneling resistivity. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 126, p. 105616. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105616.
- Chen S., Chen L., Wang Y., Wang C., Miao M., Zhang D. Preparation of nanocomposites with epoxy resins and thiol-functionalized carbon nanotubes by thiolene click reaction. *Polymer Testing*, 2019, vol. 77, p. 105912. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.105912.
- Morais M.V.C., Oliva-Avilés A.I., Matos M.A.S., Tagarielli V.L., Pinho S.T., Hübner C., Henning F. On the effect of electric field application during the curing process on the electrical conductivity of single-walled carbon nanotubes-epoxy composites. *Carbon*, 2019, vol. 150, pp. 153–167. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.04.087.
- Mo J.-H., Kim K.C., Jang K.-S. Well-dispersed carbon nanotube/polymer composite films and application to electromagnetic interference shielding. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, vol. 80, pp. 190–196. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.07.048.
- Cha J., Kim J., Ryu S., Hong S.H. Comparison to mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by functionalized carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 162, pp. 283–288. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.11.011.
- Matos M.A.S., Pinho S.T., Tagarielli V.L. Predictions of the electrical conductivity of composites of polymers and carbon nanotubes by an artificial neural network. *Scripta Materialia*, 2019, vol. 166, pp. 117–121. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.03.003.
- Zare Y., Rhee K.Y. Calculation of the electrical conductivity of polymer nanocomposites assuming the interphase layer surrounding carbon nanotubes. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 2, p. 404. DOI: 10.3390/polym12020404.
- Koltunowicz T.N. Test station for frequency-domain dielectric spectroscopy of nanocomposites and semiconductors. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2015, vol. 82, no. 4, pp. 653–658.

The influence of carbon nanotubes on the electric conductivity of thermosetting plastics and elastomers

© 2020

*Aleksandr V. Shchegolkov**^{1,4}, PhD (Engineering),
assistant professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

Fadey F. Komarov^{2,5}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Head of the Laboratory of elionics
Ivan D. Parfimovich^{2,6}, postgraduate student, junior researcher of the Laboratory of elionics
Oleg V. Milchanin^{2,7}, senior researcher of the Laboratory of elionics
Aleksey V. Shchegolkov^{1,8}, postgraduate student
of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”
Anastasiya V. Khrobak^{1,9}, graduate student
of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”
Anastasiya V. Semenkova^{3,10}, graduate student
of Chair “Chemical Technologies”

¹Tambov State Technical University, Tambov (Russia)

²A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarussian State University, Minsk (the Republic of Belarus)

³M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk (Russia)

*E-mail: EnergyNano@yandex.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4317-0689>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8292-8942>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5922-6333>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8300-1070>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1838-3842>

⁹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9732-763X>

¹⁰ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0796-5222>

Abstract: In the technology of electricity-conducting polymer composites, the up-to-date topic is the application of modifiers with nanoscale geometric parameters. Such materials are both single-wall and multi-wall carbon nanotubes. The use of multi-wall carbon nanotubes as additives to polymers allows achieving good results associated with the electrical conductivity manifestation at the low percentage ratios of the introduced carbon nanotubes. The study considered two different types of polymers: epoxy resin and silicone. For modification, the authors used the multilayer carbon nanotubes (MCNT). For silicone, the authors studied the electrical conductivity at the mechanical deformations, in particular, at torsion with different twist angles. The study considered the influence of MCNT with different bulk density on the electrical conductivity of composites. At the 100 Hz measurement frequencies for identical additive concentrations with 1, 2, 4, and 8 wt.% in composites with the “Taunit-M” MCNT, the conductivity is about by 2 orders of magnitude larger than in composites with “Taunit” MCNT. A polymer modified by an MCNT with a specific surface area of 202.3 m²/g has a lower specific resistivity (3.8×10^5 Ohm×cm). The MCNT modifier with a specific surface area of 202.3 m²/g, which is smaller in comparison with other types of MCNT, and a bulk density of 42.6 kg/m³ allows obtaining the lowest electrical resistivity. An MCNT with a high specific surface area of 541.5 m²/g causes the formation of electrical conductivity by 2 orders of magnitude lower than an MCNT with a specific surface area of 202.3 m²/g. The study identified that at the mass content of MCNT 1.5 and 2 mass.%, the composites are characterized by an increase in electrical resistivity at torsion angles from 0 to 90°.

Keywords: multi-wall carbon nanotubes; epoxy polymer; composite material; specific conductivity.

Acknowledgements: The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research and conducted within the scientific project No. 18-53-00032 Bel_a.

For citation: Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D., Milchanin O.V., Shchegolkov A.V., Khrobak A.V., Semenkova A.V. The influence of carbon nanotubes on the electric conductivity of thermosetting plastics and elastomers. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 3, pp. 65–72. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-65-72.

НАШИ АВТОРЫ

Выбойщик Михаил Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика».
Адрес: Тольяттинский государственный университет,
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.
Тел.: 8 917 120-34-73
E-mail: vma@63.ru

Герасимова Алёна Владимировна, исследователь, преподаватель-исследователь.
Адрес: Тамбовский государственный технический университет,
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106.
Тел.: (4752) 63-10-19
E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru

Зайцев Дмитрий Викторович, доктор физико-математических наук, доцент кафедры «Физика конденсированного состояния и наноразмерных систем», ведущий научный сотрудник лаборатории «Медицинское материаловедение и биокерамика».
Адрес 1: Уральский федеральный университет,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
Адрес 2: Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.
Тел.: +7 922 222-94-55
E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru

Казадаев Дмитрий Сергеевич, ведущий инженер.
Адрес: ООО «ИТ-Сервис»,
446370, Россия, г. Самара, Ярмарочная улица, 52/55.
Тел.: 8 927 707-37-10
E-mail: chinon@yandex.ru

Князькин Сергей Александрович, кандидат технических наук, начальник отдела промышленных испытаний.
Адрес: ООО «ИТ-Сервис»,
446370, Россия, г. Самара, Ярмарочная улица, 52/55.
Тел.: 8 987 437-34-41
E-mail: knyazkin@its-samara.com

Комаров Фадей Фадеевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией элионики.
Адрес: Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко Белорусского государственного университета,
220045, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Курчатова, 7.
Тел.: +375 17 212-48-33
E-mail: komarovF@bsu.by

Кудашов Дмитрий Викторович, кандидат технических наук, директор.
Адрес: Выксунский филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»,
607036, Россия, Нижегородская область, г. Выкса, р. п. Шиморское, ул. Калинина, 206.
Тел.: 8 910 381-65-54
E-mail: kudashov_dv@vsw.ru

Меметов Нариман Рустемович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов».
Адрес: Тамбовский государственный технический университет,
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106.
Тел.: (4752) 63-62-50
E-mail: mnr979@gmail.com

Мильчанин Олег Владимирович, старший научный сотрудник лаборатории элионики.
Адрес: Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко Белорусского государственного университета,
220045, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Курчатова, 7.
Тел.: +375 17 398-39-09
E-mail: milchanin@bsu.by

Панфилов Глеб Петрович, магистрант, лаборант кафедры «Физика конденсированного состояния и наноразмерных систем» Института естественных наук и математики.

Адрес: Уральский федеральный университет,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru

Панфилов Петр Евгеньевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Физика конденсированного состояния и наноразмерных систем» Института естественных наук и математики.

Адрес: Уральский федеральный университет,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru

Парфимович Иван Дмитриевич, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории элионики.

Адрес: Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко Белорусского государственного университета,
220045, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Курчатова, 7.
Тел.: +375 17 398-39-09
E-mail: parfimovich@bsu.by

Приймак Елена Юрьевна, кандидат технических наук, заведующий лабораторией «Металловедение и термическая обработка».

Адрес 1: ОАО «Завод бурового оборудования»,
460026, Россия, г. Оренбург, проспект Победы, 118.
Адрес 2: Оренбургский государственный университет,
460018, Россия, г. Оренбург, проспект Победы, 13.
Тел.: 8 905 897-24-44
E-mail: elena-pijjmak@yandex.ru

Саврай Роман Анатольевич, кандидат технических наук, заведующий лабораторией конструкционного материаловедения.

Адрес: Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук,
620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.
Тел.: +7 912 677-61-05
E-mail: rmnas@yandex.ru

Самкова Нина Петровна, начальник сектора химико-технологических исследований.

Адрес: ОАО «Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности»,
454139, Россия, г. Челябинск, ул. Новороссийская, 30.
Тел.: +7 908 579-21-29
E-mail: samkovanp@rosnit.ru

Семенкова Анастасия Владимовна, магистрант кафедры «Химические технологии».

Адрес: Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346400, Россия, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132.
Тел.: +7 908 502-19-03
E-mail: semenkovaanastasiya@mail.ru

Степанчукова Анна Викторовна, кандидат технических наук, ведущий инженер-металловед лаборатории «Металловедение и термическая обработка».

Адрес: ОАО «Завод бурового оборудования»,
460026, Россия, г. Оренбург, проспект Победы, 118.
Тел.: 8 905 842-12-11
E-mail: annastep56@zbo.ru

Ткачев Алексей Григорьевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопроductов».

Адрес: Тамбовский государственный технический университет,
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106.
Тел.: (4752) 63-92-93
E-mail: nanotam@gmail.com

Толмачев Тимофей Павлович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физики высоких давлений, научный сотрудник кафедры «Физика конденсированного состояния и наноразмерных систем» Института естественных наук и математики.

Адрес 1: Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

Адрес 2: Уральский федеральный университет,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru

Федотова Анна Владимировна, аспирант кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика».

Адрес: Тольяттинский государственный университет,
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.

Тел.: 8 927 756-24-02

E-mail: fedotova.ann2010@yandex.ru

Хробак Анастасия Витальевна, магистрант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов».

Адрес: Тамбовский государственный технический университет,
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106.

Тел.: (4752) 63-10-19

E-mail: nastiarx@yandex.ru

Чурикова Татьяна Николаевна, ведущий инженер сектора химико-технологических исследований.

Адрес: ОАО «Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности»,
454139, Россия, г. Челябинск, ул. Новороссийская, 30.

Тел.: +7 902 601-89-15

E-mail: churikova@rosnit.ru

Шахназаров Карэн Юрьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии художественных изделий.

Адрес: Санкт-Петербургский горный университет,

199106, Россия, г. Санкт-Петербург, 21-я линия Васильевского острова, 2.

Тел.: 8 911 017-32-79

E-mail: karen812@yandex.ru

Щегольков Александр Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов».

Адрес: Тамбовский государственный технический университет,
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106.

Тел.: 8 920 475-73-37

E-mail: Energynano@yandex.ru

Щегольков Алексей Викторович, аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов».

Адрес: Тамбовский государственный технический университет,
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106.

Тел.: (4752) 63-10-19

E-mail: alexxx5000@mail.ru

Ягубов Виктор Сахибович, аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов».

Адрес: Тамбовский государственный технический университет,
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106.

Тел.: (4752) 63-62-50

E-mail: vitya-y@mail.com

Якупов Ратмир Раильевич, младший научный сотрудник кафедры «Физика конденсированного состояния и наноразмерных систем» Института естественных наук и математики.

Адрес: Уральский федеральный университет,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru

OUR AUTHORS

Churikova Tatiana Nikolaevna, leading engineer of Chemical and Engineering Research sector.

Address: The Russian Research Institute of the Tube & Pipe Industries,
454139, Russia, Chelyabinsk, Novorossiyskaya Street, 30.
Tel.: +7 902 601-89-15
E-mail: churikova@rosnit.ru

Fedotova Anna Vladimirovna, postgraduate student of Chair “Nanotechnologies, Material Sciences and Mechanics”.

Address: Togliatti State University,
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.
Tel.: 8 927 756-24-02
E-mail: fedotova.ann2010@yandex.ru

Gerasimova Alyona Vladimirovna, researcher, lecturer-researcher.

Address: Tambov State Technical University,
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106.
Tel.: (4752) 63-10-19
E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru

Kazadaev Dmitry Sergeevich, Leading Engineer.

Address: LLC IT-Service,
446370, Russia, Samara, Yarmarochnaya Street, 52/55.
Tel.: 8 927 707-37-10
Email: chinon@yandex.ru

Khrobak Anastasiya Vitalievna, graduate student of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

Address: Tambov State Technical University,
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106.
Tel.: (4752) 63-10-19
E-mail: nastiarx@yandex.ru

Knyazkin Sergey Aleksandrovich, PhD (Engineering), Head of Department of Field Tests.

Address: LLC IT-Service,
446370, Russia, Samara, Yarmarochnaya Street, 52/55.
Tel.: 8 987 437-34-41
Email: knyazkin@its-samara.com

Komarov Fadey Fadeevich, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory of elionics.

Address: A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarussian State University,
220045, the Republic of Belarus, Minsk, Kurchatov Street, 7.
Tel.: +375 17 212-48-33
E-mail: komarovF@bsu.by

Kudashov Dmitry Viktorovich, PhD (Engineering), Director.

Address: Vyksa branch of the National University of Science and Technology “MISiS”,
607036, Russia, Nizhni Novgorod region, Vyksa, urban locality Shimorskoye, Kalinin Street, 206.
Tel.: 8 910 381-65-54
E-mail: kudashov_dv@vsw.ru

Memetov Nariman Rustemovich, PhD (Engineering), assistant professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”.

Address: Tambov State Technical University,
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106.
Tel.: (4752) 63-62-50
E-mail: mnr979@gmail.com

Milchanin Oleg Vladimirovich, senior researcher of the Laboratory of elionics.

Address: A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarussian State University,
220045, the Republic of Belarus, Minsk, Kurchatov Street, 7.
Tel.: +375 17 398-39-09
E-mail: milchanin@bsu.by

Panfilov Gleb Petrovich, graduate student, laboratory assistant of Chair “Condensed-Matter Physics and Nanosized Systems” of the Institute of Natural Sciences and Mathematics.

Address: Ural Federal University,
620002, Russia, Yekaterinburg, Mira Street, 19.
E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru

Panfilov Petr Evgenievich, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), professor of Chair “Condensed-Matter Physics and Nanosized Systems” of the Institute of Natural Sciences and Mathematics.

Address: Ural Federal University,
620002, Russia, Yekaterinburg, Mira Street, 19.
E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru

Parfimovich Ivan Dmitrievich, postgraduate student, junior researcher of the Laboratory of elionics.

Address: A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarussian State University,
220045, the Republic of Belarus, Minsk, Kurchatov Street, 7.
Tel.: +375 17 398-39-09
E-mail: parfimovich@bsu.by

Priymak Elena Yurievna, PhD (Engineering), Head of the Laboratory “Metallurgy and Heat Treatment”.

Address 1: ZBO Drill Industries, Inc.,
460026, Russia, Orenburg, Prospect Pobedy, 118.
Address 2: Orenburg State University,
460018, Russia, Orenburg, Prospect Pobedy, 13.
Tel.: 8 905 897-24-44
E-mail: elena-pijmak@yandex.ru

Samkova Nina Petrovna, Head of Chemical and Engineering Research sector.

Address: The Russian Research Institute of the Tube & Pipe Industries,
454139, Russia, Chelyabinsk, Novorossiyskaya Street, 30.
Tel.: +7 908 579-21-29
E-mail: samkova@rosniti.ru

Savray Roman Anatolievich, PhD (Engineering), Head of Laboratory of Materials Science.

Address: Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.
Tel.: +7 912 677-61-05
E-mail: ras@imach.uran.ru

Semenkova Anastasiya Vadimovna, graduate student of Chair “Chemical Technologies”.

Address: M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI),
346400, Russia, Novocherkassk, Prosveshcheniya Street, 132.
Tel.: +7 908 502-19-03
E-mail: semenkovaanastasiya@mail.ru

Shakhnazarov Karen Yurievich, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Materials Science and Technology of Artsy Products.

Address: Saint-Petersburg Mining University,
199106, Russia, Saint-Petersburg, 21st Line, 2.
Tel.: 8 911 017-32-79
E-mail: karen812@yandex.ru

Shchegolkov Aleksandr Viktorovich, PhD (Engineering), assistant professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”.

Address: Tambov State Technical University,
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106.
Tel.: 8 920 475-73-37
E-mail: Energynano@yandex.ru

Shchegolkov Aleksey Viktorovich, postgraduate student of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”.

Address: Tambov State Technical University,
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106.
Tel.: (4752) 63-10-19
E-mail: alexxx5000@mail.ru

Stepanchukova Anna Viktorovna, PhD (Engineering), leading engineer-metallurgist of the Laboratory “Metallurgy and Heat Treatment”.

Address: ZBO Drill Industries, Inc.,
460026, Russia, Orenburg, Prospect Pobedy, 118.
Tel.: 8 905 842-12-11
E-mail: annastep56@zbo.ru

Tkachev Aleksey Grigorievich, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Head of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”.

Address: Tambov State Technical University,
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106.
Tel.: (4752) 63-92-93
E-mail: nanotam@gmail.com

Tolmachev Timofey Pavlovich, PhD (Physics and Mathematics), researcher of High Pressure Physics Laboratory, researcher of Chair “Condensed-Matter Physics and Nanosized Systems” of the Institute of Natural Sciences and Mathematics.

Address 1: Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620108, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Street, 18.
Address 2: Ural Federal University,
620002, Russia, Yekaterinburg, Mira Street, 19.
E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru

Vyboyshchik Mikhail Aleksandrovich, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, professor of Chair “Nanotechnologies, Material Sciences and Mechanics”.

Address: Togliatti State University,
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.
Tel.: 8 917 120-34-73
E-mail: vma@63.ru

Yagubov Viktor Sakhibovich, postgraduate student of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”.

Address: Tambov State Technical University,
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106.
Tel.: (4752) 63-62-50
E-mail: vitya-y@mail.com

Yakupov Ratmir Railevich, junior researcher of Chair “Condensed-Matter Physics and Nanosized Systems” of the Institute of Natural Sciences and Mathematics.

Address: Ural Federal University,
620002, Russia, Yekaterinburg, Mira Street, 19.
E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru

Zaytsev Dmitry Viktorovich, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), assistant professor of Chair “Condensed-Matter Physics and Nanosized Systems”, leading researcher of the Laboratory “Medical Materials Science and Bioceramics”.

Address 1: Ural Federal University,
620002, Russia, Yekaterinburg, Mira Street, 19.
Address 2: Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620137, Russia, Yekaterinburg, Akademicheskaya Street, 20.
Tel.: +7 922 222-94-55
E-mail: dmitry.zaytsev@urfu.ru