

УДК 622.32, 661.665.3

О.О. ІВАНОВ (викладач-стажист)

М.С. АНІКЕЄВ (студент)

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Україна,
м. Івано-Франківськ

ПЕРСПЕКТИВИ ДОСЛІДЖЕННЯ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНОГО КАРБІДУ БОРУ ДЛЯ ВИДОБУВНОГО НАФТОГАЗОВОГО ОБЛАДНАННЯ

В даній роботі проаналізовано умови роботи видобувного нафтогазового обладнання, розглянуто матеріали з яких виготовляються кільця ущільнень нафтогазових насосів. Проведено аналіз сучасної вітчизняної та закордонної літератури про нестехіометричний карбід бору. Проведено синтез зразків карбіду бору різного відсоткового складу компонентів, проведено їх хімічний аналіз. Представлені результати досліджень карбіду бору різного відсоткового складу компонентів. Проведено визначення мікротвердості отриманих зразків. Визначено оптимальний відсотковий склад бору В та вуглецю С для отримання максимальної мікротвердості.

Авторами було запропоновано подальше дослідження нестехіометричного карбіду бору та перспективність впровадження його як матеріалу для виготовлення кілець ущільнень видобувних насосів. Встановлено, що максимальна мікротвердість спостерігається в структурі отриманого карбіду бору з співвідношенням компонентів відмінним від класичного.

Ключові слова: мікротвердість, карбід бору, тверді сплави, кільця ущільнень, видобувне обладнання, бор, вуглець

Вступ. Одним із основних видів обладнання для видобування корисних копалин, зокрема таких як нафта і газ, є відцентрові насоси. Герметичність, а відповідно і роботоздатність насосу визначає деталь під назвою кільце ущільнення. При видобуванні нафтових рідин кільця ущільнень працюють під високими тисками і в умовах агресивного середовища. У нафтогазових насосах в якості матеріалів торцевих ущільнень широкого застосування та популярності знайшла конструкційна кераміка завдяки сукупності унікальних фізико-технічних параметрів, якими не володіє практично ні один клас матеріалів. Кільця ущільнень виготовляють з таких матеріалів як оксид алюмінію Al_2O_3 , та карбіди – вольфраму WC , кремнію SiC та бору B_4C .

Карбід бору, як матеріал для виготовлення кілець ущільнень, популярний за рахунок своїх специфічних властивостей, які відсутні у багатьох інших матеріалів. Він володіє високою зносостійкістю, твердістю, вогнестійкістю, стійкістю до високих температур та корозійною стійкістю, в деяких випадках малою густиною.

Одним із найголовніших параметрів для кілець ущільнень із карбіду бору є його твердість, оскільки кільця притискаються один до одного під високим навантаженням. Нові підходи до технології отримання кераміки з більшою твердістю включають в себе принципово нові методи синтезу матеріалів, удосконалення існуючих методів синтезу порошків і режимів їх термообробки, а також вибір нових матеріалів в якості спікаючих добавок.

Конструювання матеріалів нового покоління повинно бути розглянуто з позиції взаємного зв'язку в системі склад – структура – властивості. Шляхи вирішення даної задачі відповідно до конкретних режимів експлуатації виробів, безсумнівно, різноманітний. Ми пропонуємо звернути увагу на самий початковий етап цього зв'язку – склад. А саме на розгляд нестехіометричного карбіду бору і дослідження мікротвердості взірців із нього.

Вперше карбід бору був отриманий в 1858 році. В 1883 році карбід бору синтезував Джолі, який вважав, що ця речовина має склад B_3C . В 1894 році Мойссан визначив склад карбіду бору як B_6C . Тільки в 1934 році було доказано, що карбід бору має склад B_4C [1]. Проте уточненням формули карбіду бору дослідники займалися ще не один десяток років і навіть сьогоднішній день однозначна трактовка відсутня.

Таким чином, карбід бору B_4C – сполука бору і вуглецю (рисунок 1), який має ромбоєдричну решітку з періодами $a=0,56$ нм і $c=1,21$ нм. Елементарна комірка містить 15 атомів, відповідних складу $B_{12}C_3$, із яких шість знаходяться на ребрах ромбоєдра ($6h_2$), шість – в пустотах у нетригональних вершинах ($6h_1$), три атоми (атоми вуглецю $2c$ і $1b$) займають місця на

тригональній осі ромбоедра. Відстань між атомами С-С рівна 0,137 нм, між атомами С-В – 0,163 нм, а між атомами В-В – 0,174-0,180 нм [2].

Карбід бору як фаза має перемінний склад з вмістом вуглецю, по різним даним, в межах від 9,88% до 23,40% [2] і від 8,8% до 20% ат [3]. Утворення таких фаз перемінного складу стає можливим завдяки заміщенню атомів вуглецю на бор і інші елементи в межах кристалічних ланцюгів[3].

Склад карбіду бору $B_{13}C_2$, відповідно [2], слід розглядати як стехіометричний. $B_{13}C_2$ володіє самою високою точкою плавлення і характеризується станом, коли на тригональній осі центральне місце займає атом бору.

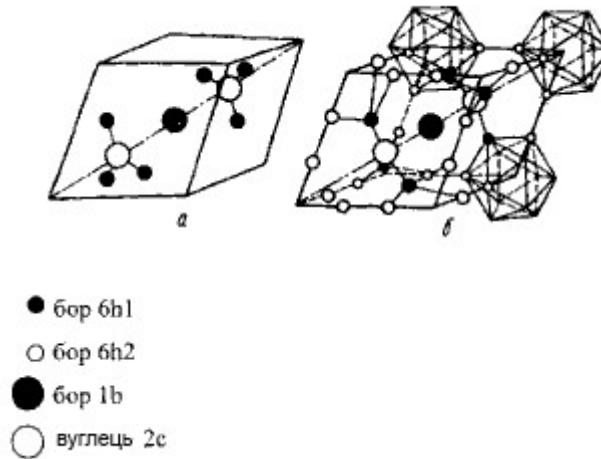


Рис. 1. Структура карбіду бору: а – розміщення атомів в комплексах просторової групи 6h1, 2c і 1b; б – ікосаедри бору на ромбоедрі карбіду бору.

Вивченню фазової діаграми рівноваги В-С присвячено багато робіт. Проте, їх результати часто не збігаються між собою [2], що пов'язано з високою активністю бору і вуглецю, а також обмеженістю використовуваних методів отримання зразків і аналізу.

Проте, на сьогоднішній день прийнято вважати [2], що карбід бору є фазою перемінного складу по вмісту вуглецю, який може змінюватись в межах від 9% до 20% ат., що відповідає складам $B_{10,5}C$ - $B_{4,0}C$ [4]. Діаграма стану В-С приведена на рисунку 2.

Температура плавлення карбіду бору складає близько 2450°C.

Густина карбіду бора лінійно збільшується з вмістом вуглецю в межах області гомогенності фази. Виміряна щільність для B_4C складає 2,52 г/см³; для $B_{13}C_2$ – 2,49 г/см³; для $B_{10,4}C$ – 2,47 г/см³ [4].

По твердості карбід бору являється одним із самих твердих матеріалів (найтвердіший матеріал, для якого налагоджено багатотонне виробництво). Мікротвердість карбіду бору лінійно збільшується з вмістом вуглецю в області гомогенності фази. При наявності вільного вуглецю твердість карбіду бора зменшується [5].

З цього розрахунку було вирішено провести синтез та виміряти мікротвердість у зразків карбіду бору з різним вмістом вуглецю.

Зносостійкість. Із-за високої твердості і міцності карбід бору поступається в абразивному опорі тільки алмазу.

Також карбід бору являється однією із самих інертних сполук.

Способи отримання карбіду бору відрізняються використанням різної вихідної сировини, температурою протікання реакцій, апаратурою, продуктивністю, чистотою отримуваних продуктів і їх цільовим призначенням.

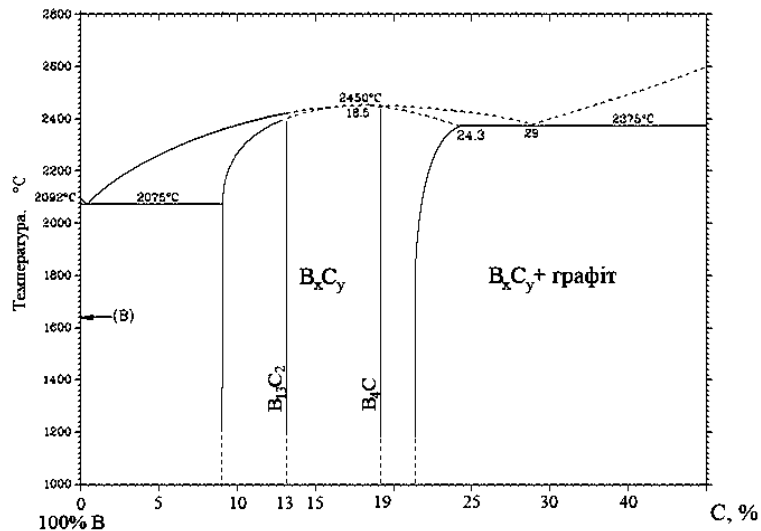


Рис. 2 .Діаграма стану системи В-С

Деякі із них це: прямий синтез із елементів; відновлення оксиду бору (B_2O_3) або борної кислоти (H_3BO_3) вуглецем; відновлення оксиду бору магнієм при наявності вуглецю; відновлення галонегідів бору воднем при наявності вуглецю; осадження із газової фази.

Також розроблені способи пічного синтезу (ПС) карбіду бору у високо температурних електричних печах (печі опору та індукційні). У таких печах здійснюються реакції:

- безпосереднього утворення сполук з елементів:



- відновлення оксидів твердим або газоподібним відновником:



Метод самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) базується на реалізації екзотермічних реакцій утворення тугоплавких сполук. Метод СВС часто застосовується для отримання карбіду бору магніттермічним способом, так як він забезпечує високу продуктивність, мінімізацію енергетичних затрат на нагрів і до високих температур, простоту пристроїв для виготовлення карбіду бору [6].

Було вирішено для отримання взірців користуватись методом СВС як економічно вигідним, продуктивним та швидким у часі. Продукти вигорання представляють собою високоякісні тугоплавкі сполуки. Для синтезу таких сполук традиційними методами потрібно багато часу (декілька годин), хвиля горіння виконує цей процес за секунди. При цьому не потрібно ні складного обладнання, ні великих затрат енергії. Чистота продукту обмежується тільки чистотою вихідних реагентів. В багатьох випадках продукт містить менше домішок, ніж вихідна суміш, так як летючі домішки «вигорають» у хвилі горіння.

В процесах СВС хімічна реакція синтезу ініціюється з допомогою електричного підпалу, це призводить до різкого підвищення температури у зоні реакції і просування фронту хімічного горіння (0,1-100 см/с) в об'ємі реагуючих компонентів [7].

СВС проводять у спеціальних реакторах, які представляють собою герметичну посудину високого тиску з пристроєм електричного підпалу і відрізняються для трьох описаних типів процесів.

Найбільше поширення отримали реактори постійного тиску (рисунок 3).

Основний матеріал. В якості сировини для отримання взірців використовувались порошки бору та вуглецю з вхідним розміром частинок <10 мкм. Вміст основної речовини в порошках був більший 99,0%. З метою зменшення розміру частинок бору та вуглецю був використане сухе розмелювання залізними кулями протягом 70 годин. Таким чином, вдалось подріб-

нити матеріал до середнього розміру зерен 5 мкм. Для ущільнення шихти було здійснено попереднє пресування на вертикально-гвинтовому пресі зусиллям 2 кН.

Горіння проводилось в реакторі СВС-12 в середовищі аргону при тиску 18 МПа, підпалювання здійснювалось з торця вольфрамової спіралі. Температура горіння без використання спеціальних добавок складала близько 2000°C, швидкість горіння – близько 2 см/с.

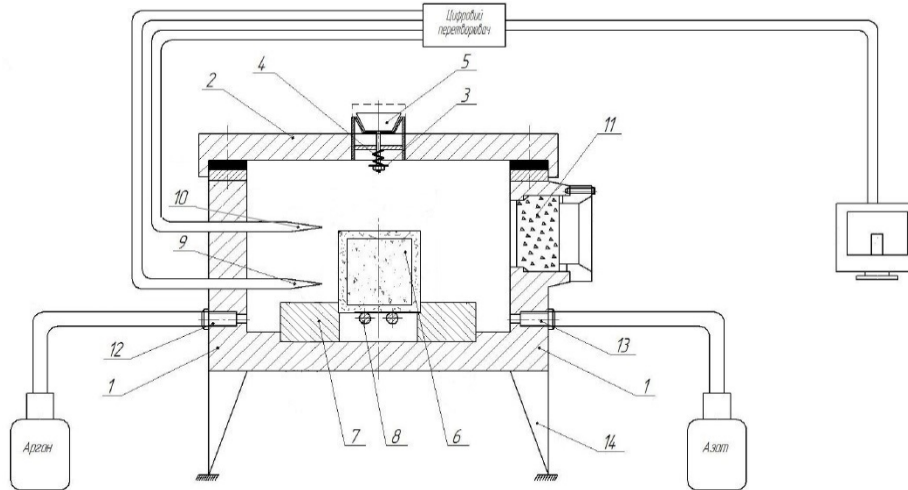


Рис. 3. СВС реактор

1–корпус; 2–роз’ємна кришка; 3–регульовальна гайка; 4–спіраль; 5–запобіжний клапан; 6–зразок;
7–підковоподібна підложка; 8–ніхромова спіраль; 9, 10–термопари; 11–вікно спостереження;
12, 13–штуцер; 14–стійка

При постійному співвідношенні порошку бору, склад вуглецю в вихідній шихті закладався в розрахунок на повне його входження у взаємодію з бором і утворенню структури карбіду бору з варіюванням графіту від 5 до 30 % маси.

Методом СВС були отримані 15 складів карбіду бору.

Хімічний аналіз продуктів синтезу проводився за традиційними методиками: аналіз на бор загальний, на бор вільний, на вуглець загальний та на вуглець вільний. Контроль складу отриманих зрізів карбіду бору здійснюється хімічним аналізом, результати представлені в таблиці 1.

Визначення мікротвердості порошків здійснювалась на мікрошліфах з використанням пристрою ПМТ-3М. Порошки змішувались з епоксидною смолою, і після затвердіння проводилось полірування зрізів з використанням алмазних паст по стандартній методиці. Навантаження на індентор – 100 г, час перебування під навантаженням – 10 с. Ці величини рекомендуються для визначення мікротвердості керамічних композитів і твердих сплавів.

Значення мікротвердості, отримані на досліджуваних зрізях при навантаженні вдавлювання приведені в таблиці 2.

Дані мікротвердості перших шести зразків карбіду бору показують відносно малі значення, що відповідає даним про значення елементарної комірки – великі відстані a і c , а також великий об’єм самої комірки.

Мікротвердість зразку 7 помітно збільшилась відносно попередніх, що свідчить про більш упорядковану структуру карбіду бору.

Мікротвердість зразків 8-13 плавно збільшується, де при значенні 24,7 ГПа досягає максимуму, це свідчить про те, що в цій точці структура карбіду бору найбільш упорядкована і ще відсутній вільний вуглець. Також максимальне значення мікротвердості зразку 13 може бути результатом наявності в комірках внутрішніх напружень.

Різке зменшення твердості зразків 14-15 свідчить про те, що частина вуглецю в матеріалі знаходиться у вільному стані і утворює структуру відповідну V_4C+C .

Таблиця 1. Порівняння даних хімічного аналізу із розрахунковими

Взорець	Розрахунковий вміст С, %	Вміст С дійсний, %
1	4,0	4,5
2	5,0	5,5
3	6,0	6,3
4	7,0	6,8
5	8,0	8,0
6	11,0	10,8
7	13,0	13,5
8	14,0	14,0
9	16,0	15,9
10	18,0	18,8
11	19,0	19,2
12	20,0	20,1
13	22,0	22,1
14	24,0	23,5
15	25,0	25,1

Таблиця 2. Середнє значення мікротвердості зразків карбиду бору виготовленого методом СВС при різному вмісті вуглецю

Взорець	Вміст С дійсний, %	Hv, ГПа
1	4,5	12,1
2	5,5	12,2
3	6,3	12,5
4	6,8	12,5
5	8,0	14,7
6	10,8	15,0
7	13,5	17,4
8	14,0	19,0
9	15,9	19,9
10	18,8	21,0
11	19,2	22,0
12	20,1	23,5
13	22,1	24,7
14	23,5	7,90
15	25,1	7,38

Висновки. В результаті виконання роботи було встановлено, що при вмісті вуглецю С 22,1% у структурі нестехіометричного карбиду бору спостерігається збільшення мікротвердості. Таким чином змінюючи тільки співвідношення вхідних компонентів можна отримати матеріали з вищими експлуатаційними властивостями. Потрібно проводити подальші роботи з всестороннього дослідження нестехіометричного карбиду бору. При достатньому вивченні цього явища можливо впровадження виготовлення кілець ущільнень з карбиду бору з відсотковим складом компонентів, відмінним від класичного, що дозволить отримати матеріали з кращими експлуатаційними властивостями за ті самі кошти.

Библиографический список

1. Ridgway R.R. A new crystalline abrasive and wear-resisting product. – Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1934. – 133 p.
2. П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарчук, Б.Л. Грабчук. Карбид бора. – Киев: Наукова думка, 1988. – 216 с.
3. Emin D. Structure and single-phase regime in boron carbides. – Phys Rev. B-1988. – V. 38. – P.6041-6055.
4. Драблов М.В. Скаглов Ф.Г. Карбид бора. Фаза переменного состава. – М.: Техносфера, 1995. – 228с.
5. Thevenot F. Boron Carbide – A Comprehensive Review. – Journal of the European Ceramic Society. – 1990. – Vol.6. – P.205-225.
6. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Способ получения сверхтвердого материала на основе карбида бора. – Патент RU 2209799.

7. Гнилиця І. Д., Криль Я. А., Цап І. В. Основи порошкової металургії та композиційні матеріали: конспект лекцій. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2012. – 90 с.

Надійшла до редакції 08.05.2017

А.А. Иванов, Н.С. Аниксеев

Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа, Украина, г. Ивано-Франковск

ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КАРБИДУ БОРУ ДЛЯ ДОБЫВНОГО НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В данной работе проанализированы условия работы добывающего нефтегазового оборудования, рассмотрены материалы, из которых изготавливаются кольца уплотнений нефтегазовых насосов. Проведен анализ современной отечественной и зарубежной литературы о нестехиометрическом карбиде бора.

Проведен синтез образцов карбида бора различного процентного состава компонентов, проведения их химический анализ. Представлены результаты исследований карбида бора различного процентного состава компонентов. Проведено определение микротвердости полученных образцов. Определен оптимальный процентный состав бора В и углерода С для получения максимальной микротвердости.

Авторами было предложено дальнейшее исследование нестехиометрического карбида бора и перспективность внедрения его в качестве материала для изготовления колец уплотнений добывающих насосов. Установлено, что максимальная микротвердость наблюдается в структуре полученного карбида бора с соотношением компонентов отличным, от классического.

Ключевые слова: микротвердость, карбид бора, твердые сплавы, кольца уплотнений, добывающее оборудование, бор, углерод

A. Ivanov, M. Anikeev

Ivano-Frankivsk national technical university of oil and gas, Ukraine, Ivano-Frankivsk

PERSPECTIVES OF RESEARCHING OF NON-STOICHIOMETRIC BORON CARBIDE FOR OIL AND GAS EXTRACTING EQUIPMENT

In this article, were analyzed conditions of the oil and gas extracting equipment, considered materials from which the sealing rings of oil and gas pumps are made. Was analyzed modern domestic and foreign literature on non-stoichiometric boron.

Was made synthesis of boron carbide samples of different percentage composition of components, and analyzed their chemical analysis. Presented the results of studies of boron carbide with different percentage composition of components. Was determined the microhardness of the obtained samples. Also was determined the optimum percentage composition of boron B and carbon C to obtain the maximum microhardness.

The authors proposed a further study of non-stoichiometric boron carbide and the perspectives of introducing it as a material for the production of sealing rings for producing pumps. It is established that the maximum microhardness is observed in the structure of the obtained boron carbide with the component ratio excellent, from the classical one.

Keywords: microhardness, boron carbide, hard alloys, ring seals, mining equipment, boron, carbon