

УДК 622.24 (085). -(477.62)

**А. М. Исонкин, Т. М. Дуда**, кандидаты технических наук, **В. Н. Ткач**, д-р физ.-мат. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

## **ВЛИЯНИЕ АДГЕЗИОННО-АКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛМАЗОВ НА РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ИМПРЕГНИРОВАННЫХ БУРОВЫХ КОРОНОК**

*Представлены результаты оценки влияния тугоплавких адгезионно-активных покрытий высокопрочных алмазов на формирование и структуру переходной зоны «алмаз – покрытие – материал матрицы» композиционных алмазосодержащих материалов и продуктивность импрегнированных буровых коронок.*

**Ключевые слова:** *металлизация, тугоплавкие покрытия, синтетические алмазы, структура, импрегнированная буровая коронка.*

Бурение скважин – один из основных способов разведки полезных ископаемых. Наиболее эффективным способом сооружения скважин в твердых породах в настоящее время и обозримом будущем является бурение с применением алмазного породоразрушающего инструмента.

Металлическая матрица алмазного породоразрушающего инструмента представляет собой композиционный алмазосодержащий материал (КАМ) с алмазами, закрепленными в порошковой шихте, в большинстве случаев пропитанной медью или ее сплавами, не смачивающими поверхность алмаза. При этом краевой угол смачивания составляет около  $140^\circ$ , адгезия жидкой меди к алмазу незначительна и составляет около  $200 \text{ мДж/м}^2$ , что не обеспечивает надежного закрепления зерен алмазов в металлической матрице инструмента [1].

Высокотемпературный режим изготовления алмазного инструмента провоцирует графитизацию алмазов, вызывающую обогащение углеродом контактной области матрицы с алмазом вследствие его взаимодействия с кобальтом или железом, являющимися катализаторами растворения углерода алмаза [2; 3]. Обогащение углеродом контактной зоны снижает способность границы раздела противостоять усталостному разрушению и негативно влияет на удержание алмазов в связке инструмента.

Согласно данным, приведенным в [4–6], при эксплуатации такого инструмента 30–95% алмазов выпадают из матрицы, что не позволяет полностью использовать их ресурс в качестве породоразрушающих элементов. Отмечается также прямая связь между прочностью закрепления алмазов в матрице инструмента с его износом и эксплуатационными показателями.

К перспективным направлениям повышения эффективности использования алмазов в КАМ относятся технологические методы, способствующие образованию на границе «алмаз – матрица» химической связи в виде карбидной фазы. Одним из них является непосредственное введение в состав связки адгезионно-активных относительно алмаза металлов, которые при температуре изготовления инструмента смачивают алмаз с образованием переходного карбидного слоя. Второе перспективное направление – предварительное нанесение на поверхность алмазных зерен тонкого металлического покрытия адгезионно-активных относительно алмаза тугоплавких металлов, которые хорошо смачиваются металлами связки при изготовлении инструмента. В обоих случаях обеспечивается повышение прочности закрепления алмазов в связке [7–9].

Среди тугоплавких элементов, химически взаимодействующих с углеродом алмаза при температуре  $973 \text{ К}$  и выше, наибольшей химической активностью к нему и высокой энергией связи с алмазной поверхностью по сравнению с другими элементами характеризуются  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{W}$  и  $\text{Co}$ , отличающиеся к тому же высокой прочностью и коррозионной стойкостью, низким коэффициентом теплового расширения, хорошей смачиваемостью при пропитке. В чистом виде или в виде небольших добавок к неактивным элементам эти металлы обнаруживают высокую адгезионную активность при контакте с алмазом, растворяют в жидком состоянии значительные количества углерода и образуют с ним прочные соединения – карбиды. Высокую адгезионную активность проявляет титан. Малая его присадка в медно-оловянный сплав, также несмачивающий алмаз ( $\theta = 130\text{--}140^\circ$ ), в объеме 5–20% способствует резкому снижению краевого угла смачивания до  $20\text{--}30^\circ$  и повышению работы адгезии до  $2000 \text{ мДж/м}^2$  [1].

С учетом изложенного цель настоящего исследования – оценить влияние тугоплавких адгезионно-активных покрытий высокопрочных алмазов на формирование и структуру переходной зоны «алмаз – покрытие – материал матрицы» композиционных алмазосодержащих материалов и продуктивность импрегнированных буровых коронок.

#### Методика исследования

Для исследования влияния химического состава покрытий алмазов на структуру переходной зоны «алмаз – покрытие – материал матрицы» композиционных алмазосодержащих материалов холодным прессованием шихты ВК6 с последующей пропиткой медью М1 при температуре 1150 °С в вакуумной печи изготовили цилиндрические образцы правильной геометрической формы диаметром 12 и высотой 3 мм. Все образцы содержали синтетические алмазы марки АСТ160 зернистостью 500/425 мкм, взятые из одной исходной партии, с относительной их концентрацией 100. Предварительно алмазы металлизировали однослойным покрытием Ti, Cr, W и двухслойными покрытиями Ti + Ni–W, Ti + Co–W.

Покрытия Ti, Cr, W наносили диффузионным методом газотранспортных реакций в среде инертного газа аргона. Активной газовой фазой служил галогенид тугоплавкого элемента, который генерировался непосредственно в зоне металлизации. Соотношение компонентов шихты строго дозировалось и зависело также от массы металлируемых алмазных порошков. Температуру нанесения тугоплавких покрытий исследовали в диапазоне: для титана – 700–780 °С, продолжительность нанесения покрытия 20–30 мин.; для хрома и вольфрама – 800–950 °С, продолжительность нанесения покрытия 40–50 мин. Сплавы Co–W и Ni–W наносили электрохимическим осаждением при плотности тока 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 А/дм<sup>2</sup>.

Поверхность металлизированных алмазов и переходную зону «алмаз – покрытие – материал матрицы» исследовали растровым электронным микроскопом Zeiss EVO 50.

Износостойкость буровых коронок исследовали бурением коростышевского гранита категории буримости X при фиксированном углублении коронки 60 мкм за оборот и скорости вращения 600 и 800 мин<sup>-1</sup> с использованием специально оборудованного бурового стенда, оснащенного измерительной аппаратурой [10].

Эксплуатационные характеристики бурового инструмента оценивали по его интенсивности изнашивания ( $I$ , мм/м) как отношение линейного износа рабочего алмазосодержащего слоя по высоте к проходке на коронку и по удельной работе разрушения горной породы ( $A_{уд}$ , Дж/м<sup>3</sup>).

#### Результаты исследования и их обсуждение

Покрытие из титана имеет мелкокристаллическую поверхностную структуру темно-серого цвета с отливом (рис. 1)

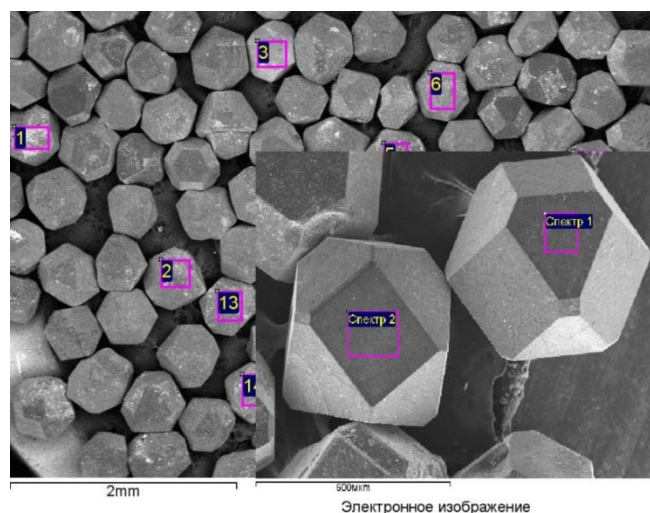


Рис. 1. Общий вид алмазов, металлизированных титаном

Структура поверхности вольфрамового покрытия мелкокристаллическая, плотно упакованная серебристого цвета с металлическим отливом (рис. 2).

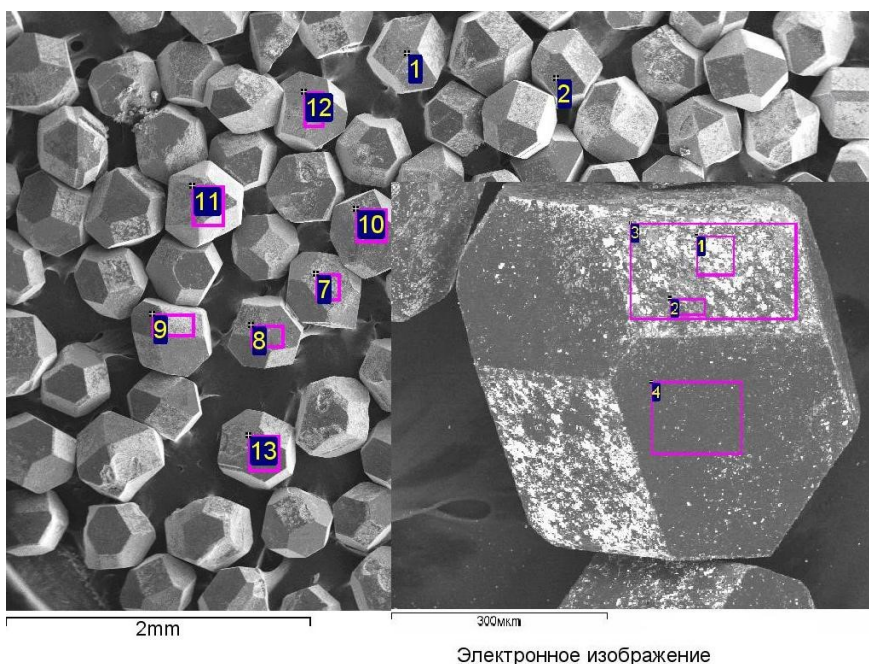


Рис. 2. Общий вид алмазов, металлизированных вольфрамом

Структура поверхности хромового покрытия плотно упакована, серого цвета. Покрытие сформировано с выросших нитевидных кристаллов (рис. 3).

Кинетику электроосаждения тугоплавких сплавов Ni–W и Co–W исследовали в гальваностатическом режиме. Результаты изменения выхода по силе тока сплавов в зависимости от катодной плотности тока и толщины осадков сплавов в зависимости от силы прошедшего тока показаны соответственно на рис. 4 и 5.

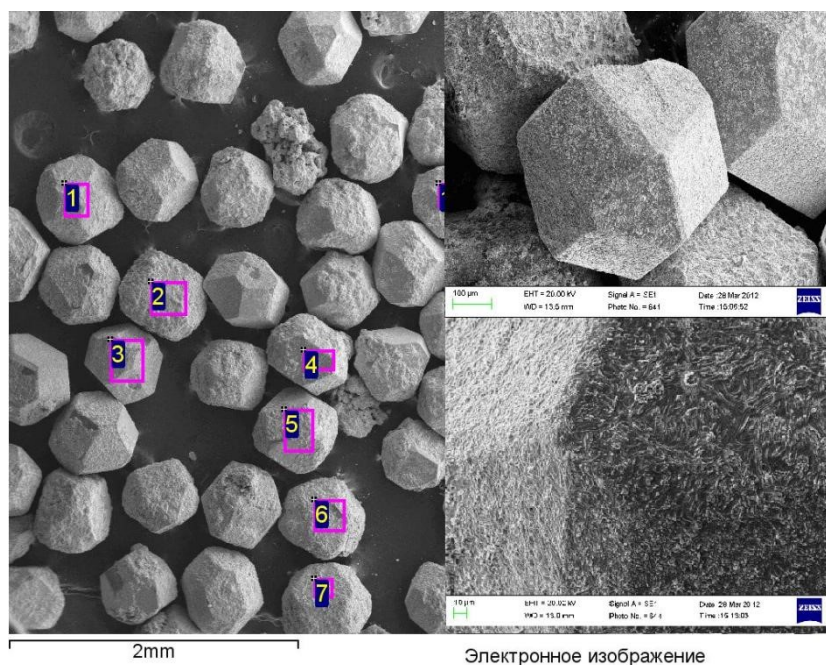


Рис. 3. Общий вид алмазов, металлизированных хромом

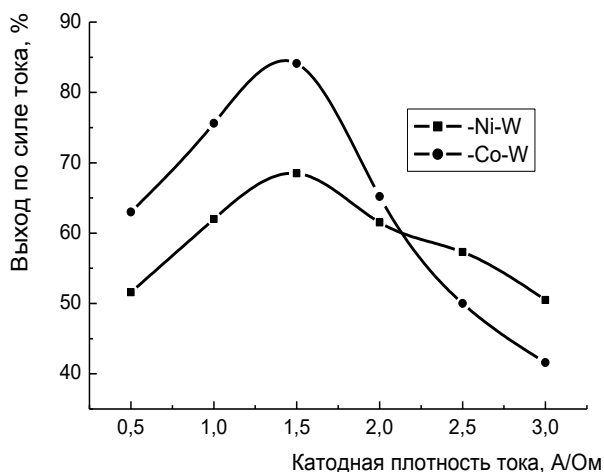


Рис. 4. Кривые изменения выхода по силе тока сплавов в зависимости от катодной плотности тока (продолжительность электролиза 2,5 ч)

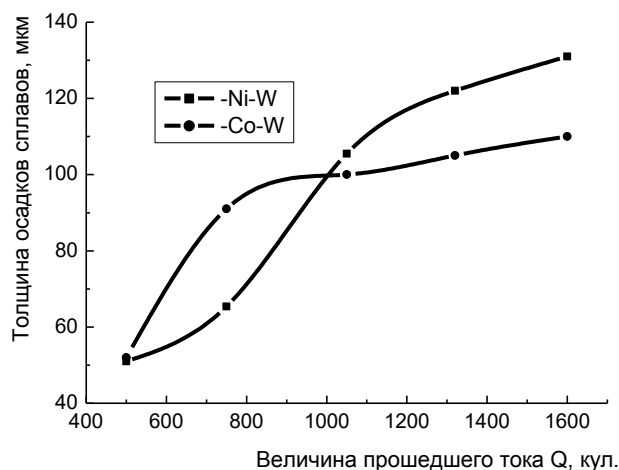


Рис. 5. Зависимости толщины осадков сплавов от величины прошедшего тока в течение 2,5 ч

Выход по силе тока и повышение плотности тока достигали максимума 84 и 68% для сплавов соответственно Co–W и Ni–W при катодной плотности тока 1,5 А/дм<sup>2</sup>. Последующее повышение плотности тока до 3 А/дм<sup>2</sup> сопровождалось плавным снижением выхода сплавов.

Результаты анализа указанных на рис. 5 данных показывают, что с повышением величины прошедшего тока скорость увеличения осадков сплава никель – вольфрам превышает скорость увеличения осадков кобальт – вольфрам. При этом за одинаковый период электролиза увеличивается толщина осадков и скорость увеличения осадков сплава никель – вольфрам превышает скорость увеличения осадков кобальт – вольфрам.

Граница раздела металлической матрицы и слоя связанного с алмазом покрытия карбидообразующего элемента образовывалась непосредственно при изготовлении инструмента с помощью инфильтрации.

При инфильтрации обеспечивалось смачивание металлом связки всей поверхности покрытия, т. е. граница раздела «покрытие – матрица» формировалась по всей поверхности покрытия, включая выступы, впадины и другие особенности рельефа (текстуры). Благодаря длительной выдержке (в среднем 10–15 мин) при температуре инфильтрации 1150 °С переходная область, включающая покрытие, границы раздела алмаз – покрытие и покрытие – матрица, а также композит в целом были термически стабильными. Поскольку элементы покрытия и матрицы (например, W и Cu) взаимно не растворимы, образовалась четкая граница раздела покрытие – матрица.

В результате получили монолитную и однородную структуру композита, при которой связка плотно прилегает к алмазному зерну. Зона «алмаз – покрытие – материал матрицы» имела непористую плотную структуру с переходным слоем толщиной 2–10 мкм из карбидов металлов покрытия. Кобальт, вольфрам (Co<sub>3</sub>WC) и медь равномерно распределены в объеме композита. В результате диффузионного взаимодействия медь в качестве связующего металла распределилась как по границе покрытия (светлая прослойка), так и в межзеренном пространстве и структурных каналах между частицами WC.

Такой фазовый состав, структуру КАМ и переходной зоны «алмаз -покрытие - материал матрицы» имеют все исследованные образцы (рис. 6), в результате чего обеспечивается крепкий спай алмаза со связкой материала матрицы, что подтверждено исследованиями [11].



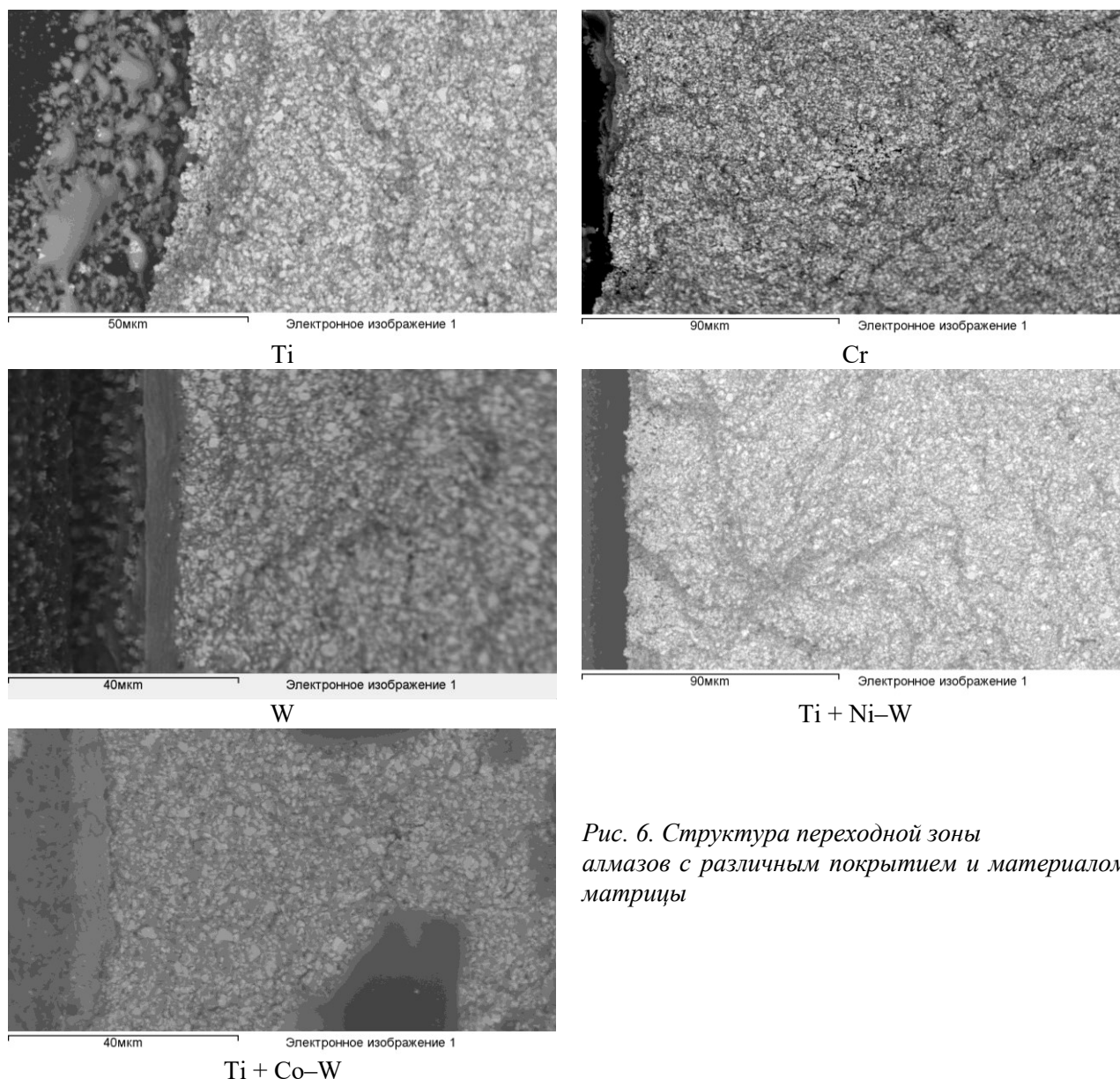


Рис. 6. Структура переходной зоны алмазов с различным покрытием и материалом матрицы

В целях оценивания влияния химического состава тугоплавкого покрытия алмазов на износостойкость бурового инструмента по стандартной технологии производства изготовили

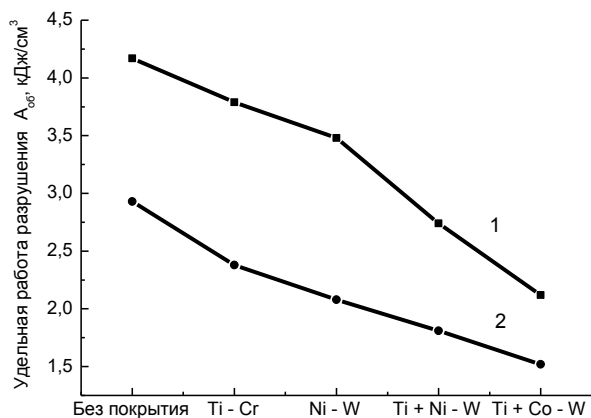


Рис. 7. Зависимости удельной работы разрушения Коростышевского гранита от материала покрытия алмазов при углублении коронки за оборот 60 мкм и скорости вращения: 1 – 600 мин<sup>-1</sup>; 2 – 800 мин<sup>-1</sup>

экспериментальную партию импрегнированных буровых коронок типа БС-21 диаметром 76 мм. Рабочий слой всех коронок оснащался синтетическими алмазами марки АСТ160 зернистостью 500/425 мкм, взятыми из одной исходной партии, с относительной концентрацией 125. Предварительно на алмазы нанесли упомянутые покрытия разного химического состава. В качестве базы для сравнения приняли буровые коронки, оснащенные алмазами из той же исходной партии без покрытия.

Результаты исследования энергоёмкости разрушения коростышевского гранита указаны на рис. 7.

Как видим из данных на рис. 7, оснащение коронок алмазами с покрытием способствовало снижению удельной работы разрушения породы  $A_{об}$ , что свидетельствует о более эффективном ее разрушении таким инструментом. Наиболее существенного снижения удельной работы разрушения горной породы добились при использовании для оснащения буровых коронок синтетических алмазов с двухслойным покрытием Ti + Ni – W и Ti + Co – W.

Сопоставляя данные по прочности КАМ, содержащих алмазы с разными по химическому составу покрытиями [11], с данными по энергоёмкости разрушения горной породы, с большой степенью вероятности можно утверждать, что благодаря металлизации обеспечивается надежное удержание алмазов в матрице, которое способствует увеличению их высоты выступления на рабочей поверхности.

Косвенным подтверждением этого может быть внешний вид рабочего торца коронки, оснащенной алмазами без покрытия (рис. 8) и металлизированными алмазами (рис. 9).

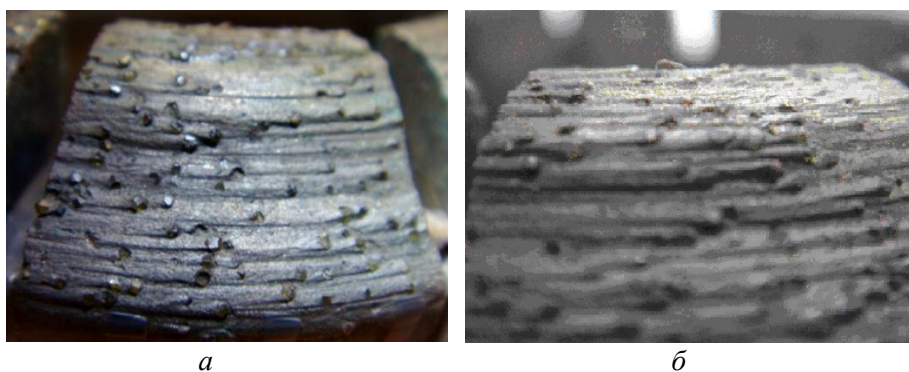


Рис. 8. Характерный внешний вид участка рабочего торца коронки, оснащенной алмазами без покрытия: *а* – вид сверху; *б* – вид сбоку

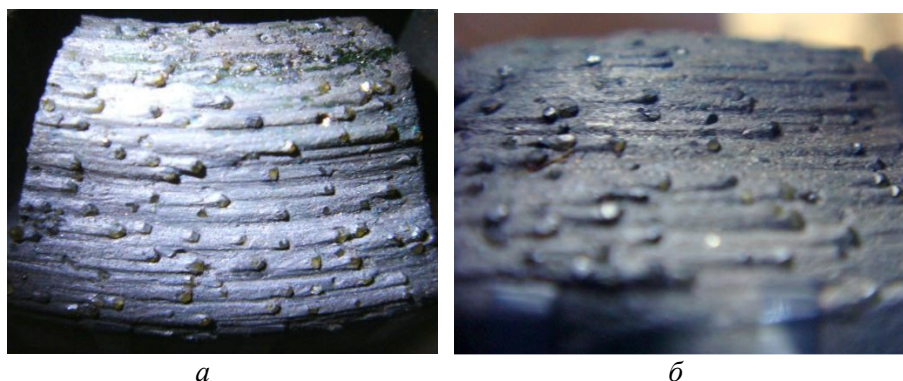


Рис. 9. Характерный внешний вид участка рабочего торца коронки, оснащенной металлизированными алмазами: *а* – вид сверху; *б* – вид сбоку

На рабочей поверхности коронки, оснащенной алмазами без покрытия, наблюдали лунки после вырыва зерен, что свидетельствует о недостаточном уровне их закрепления и неполном использовании ресурса высокопрочных алмазов в качестве породоразрушающих элементов.

На рабочей поверхности коронок, оснащенных алмазами с покрытием, наблюдали высокую степень их обнажения. С увеличением высоты выступления можно снизить вероятность расклинивания и степень передробления частиц шлама под рабочим торцом коронки, что способствовало снижению непроизводительных затрат энергии на трение и интенсивности изнашивания инструмента.

Это предположение подтверждают данные об интенсивности изнашивания коронок, оснащенных алмазами с металлическим покрытием (рис. 10).

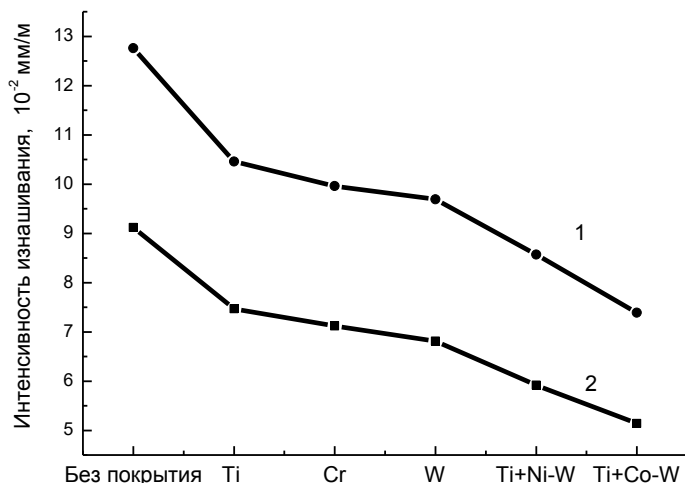


Рис. 10. Зависимости интенсивности изнашивания коронки от материала покрытия алмазов при углублении коронки 60 мкм за оборот и скорости вращения: 1 – 600 мин<sup>-1</sup>; 2 – 800 мин<sup>-1</sup>

В результате исследования установили, что интенсивность изнашивания буровых коронок с алмазами с покрытием в сравнении с буровыми коронками с алмазами без покрытия снижается для покрытия с Ti – на 22%, Cr – на 28%; W – на 34%, Ti + Ni-W – на 50%; Ti + Co-W – на 73%.

Сравнительный анализ полученных результатов свидетельствуют о перспективности оснащения буровых коронок высокопрочными синтетическими алмазами с предварительно сформированным на их поверхности двухслойным тугоплавким металлическим покрытием. Это позволяет сохранить в процессе изготовления карбидную прослойку между алмазом и матрицей, которая хорошо смачивается металлом связки и обеспечивает надежное их закрепление и удержание на

рабочей поверхности инструмента в процессе разрушения горной породы.

#### Выводы

Подтверждена возможность повышения износостойкости КАМ матриц породоразрушающего инструмента на связке WC–Co–Cu, изготовленного методом пропитки, путем формирования переходной зоны «алмаз – покрытие – материал матрицы» посредством предварительной металлизации алмазов тугоплавкими покрытиями.

При применении предварительной металлизации высокопрочных синтетических алмазов в целях получения переходной зоны «алмаз – покрытие – материал матрицы» возможно использование технологических методов повышения износостойкости КАМ алмазного породоразрушающего инструмента. При этом в зависимости от метода нанесения металлического покрытия и его материала износостойкость можно повысить на 22–73%.

*Подано результати оцінювання впливу тугоплавких адгезійно-активних покриттів високоміцних алмазів на формування та структуру перехідної зони «алмаз – покриття – матеріал матриці» композиційних алмазовмісних матеріалів, і продуктивність імпрегнованих бурових коронок.*

**Ключові слова:** металізація, тугоплавкі покриття, синтетичні алмази, структура, імпрегнована бурова коронка.

*The results of assessment of the impact of refractory adhesive-active coatings of high diamond formation and structure of the transition zone "diamond-coating-material matrix" composite diamond-impregnated materials and performance of impregnated drill bits.*

**Key words:** plating, refractory coatings, synthetic diamonds, structure, impregnated drill bit.

#### Литература

1. Прочность алмазо-металлического контакта и пайка алмазов / Ю. В. Найдич, В. П. Уманский, И. А. Лавриненко. – К.: Наук. думка, 1988, – 136 с.
2. Дуда Т. М. Взаимодействие на границах контакта алмаз–покрытие–связка // Сверхтвер. материалы, –1980. – № 5. – С. 30–33
3. Осецкий А. И. Автореферат дисс...докт.техн. наук – Санкт-Петербург: 1999. –18 с.
4. Evans D., Nicholas M., Scott P. The wetting and bonding of diamonds by copper titanium alloys // Ind. Diamond Rev.– 1977. – № 9.– P. 306–309.
5. Коновалов В. А. Исследование влияния прочности алмазодержания и износостойкости металлических связей на работоспособность алмазно-абразивного инструмента: Автореф. дис...канд. техн. наук.– Харьков: 1974. – 27 с.
6. Захидов С. Х. Исследование прочности удержания зерна в связке при температурно-силовых

- воздействиях: Автореф. дис...канд.техн.наук. – М., 1974. – 34 с.
7. Ашинов С. А., Беров З. Ж., Корнилов Н.И. и др. Металлизация алмазов для буровых коронок – М.: ВНЭМС, 1989. – 27с.
  8. Дуда Т. М. Свойства и области применения металлизированных алмазных и кубонитовых порошков // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. –Вып. 13. – С. 291–300
  9. Яхунтов М. М. Повышение работоспособности алмазных инструментов направленным изменением физических характеристик их режущей части. – автореф. дисс...докт.техн.наук. – Нальчик: – 2001. – 34с.
  10. Синтетические алмазы в геологоразведочном бурении / Под ред. В. Н. Бакуля. – К. : Наук. думка, 1978. – 232 с.
  11. Исонкин А. М., Дуда Т. М., Белявина Н. Н., Ткач В. Н. Влияние металлизации алмазов на структурообразование и прочность композиционного материала WC-Co-Cu // Наукові праці ДонНТУ. Серія «Гірничо-геологічна». Вип. 2(19) 2013. С. 146–154.

Поступила 14.04.15

УДК 621.921.34-2:622.24.05

**А. М. Исонкин, Г. Д. Ильницкая**, кандидаты технических наук, **М. А. Цысар**

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

### **ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАНИЯ ШИХТЫ WC+Co+Cu НАНОАЛМАЗАМИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА МАТРИЦЫ БУРОВЫХ КОРОНОК**

*Исследовано влияние добавок наноалмазов марки АСУД99 на физико-механические свойства металлической матрицы бурового инструмента. Установлено оптимальное содержание добавок наноалмазных порошков в твердосплавной шихте. Показано, что добавление 1–2% нанодисперсных алмазов способствует связыванию кислорода при термоокислении алмазов в процессе изготовления инструмента, что позволяет в 1,2 раза уменьшить содержание пор в структуре материала матрицы, повысить его плотность и твердость.*

**Ключевые слова:** наноалмазы, металлическая матрица, буровой инструмент, структура, плотность, твердость, износостойкость.

Последние два десятилетия характеризуются тем, что в области науки и техники были поставлены новые качественные задачи, решение которых стало возможным только при широком использовании дисперсно-упрочненных композиционных материалов на металлической матрице с высокими триботехническими и физико-механическими характеристиками.

В этом быстро развивающемся направлении все более заметную роль играют кластеры углерода, наиболее многообещающими из которых являются ультрадисперсные синтетические алмазы детонационного синтеза (ДНА).

Сплав, полученный по технологии горячего прессования и дисперсно-упрочненный наночастицами, имеет высокие механические и трибологические свойства [1]: износостойкость повышается в 4 раза, твердость – на 10–16 HRB, предел прочности на изгиб – на 54%.

Эффективное использование наноматериалов в качестве объемномодифицирующих добавок подтверждено в работах [2; 3]. Установлено, что небольшие добавки (до 0,01 об. %) нанопорошков положительно влияют на качество получаемых сплавов. В результате повышаются износостойкость, прочность, трещиностойкость, предел текучести и прочность на разрыв твердых сплавов. Кроме того, отмечено, что при использовании 0,5–5 масс. % добавок нанопорошков алюминия, никеля, железа, оксида, нитрида алюминия и других в качестве активаторов спекания к промышленным смесям позволяет снизить температуру спекания на 400–800 °С и сократить время спекания в несколько раз. При этом повышаются твердость и ударная вязкость спеченных изделий.

В Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины разработали ряд технологических процессов получения из продукта детонационного синтеза фирмы «Алит»