

УДК 621.921.343

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-286-293

В. З. Туркевич, академік НАН України; **Л. П. Стасюк**, **Д. А. Стратійчук**, кандидати технічних наук; **В. М. Ткач**, д-р фіз.-мат. наук; **А. П. Закора**, **Ю. О. Мельнійчук**, кандидати технічних наук¹; **Н. М. Білявіна**, канд. фіз.-мат. наук²;

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, E-mail: stratiichuk@ism.kiev.ua

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна, вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, E-mail: nbelyavina@bigmir.net

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ АТП, СПЕЧЕНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ АКТИВУЮЧИХ ДОБАВОК

Методами растрової електронної мікроскопії, рентгеноспектрального та рентгенофазового аналізу досліджено структуру АТП, спечених з використанням активуючих спікання добавок титану та кремнію. Показано, що шляхом додавання порошків цих металів в алмазний порошок перед спіканням можна створити в поверхневому алмазному шарі структури з включеннями карбиду титану в разі додавання Ti або силіциду кобальту при додаванні Si. Таким чином можна зменшити вміст Co в поверхневому шарі АТП і підвищити його зносостійкість.

Ключові слова: алмазно-твердосплавні пластини, високий тиск, висока температура, титан, кремній, структура, карбід титану, силіцид кобальту.

Вступ

Буріння геологорозвідувальних свердловин під час розвідки родовищ корисних копалин як область застосування алмазного породоруйнівного інструмента підвищеної працездатності є однією з найбільш потрібних і найбільш складних з погляду на умови його роботи. Створення алмазного бурового інструменту, оснащеного ріжучими елементами з алмазно-твердосплавними пластинами (АТП), ознаменувало прорив у використанні алмазних коронок під час буріння нафтових і газових свердловин. Застосування породоруйнівного інструменту, оснащеного пластинами АТП, є ефективним під час буріння свердловин в породах з пружно-пластичними властивостями (IV–VII категорії за буримістю). У порівнянні з твердосплавними інструментами за використання АТП швидкість буріння підвищується до 1,5 разів, а стійкість до 15 разів [1]. Для буріння в умовах інтенсивного зношування по твердим абразивним породам VII–IX категорії буримості і виникла необхідність розробки АТП підвищеної зносостійкості для підвищення ефективності і працездатності бурових коронок.

Більшість марок АТП та РСД виготовляють шляхом спікання алмазних мікропорошків на твердосплавних підкладках методом прямого просочування алмазного шару евтектичним розплавом Co з твердосплавної підкладки [2, 3] або методом додаткового введення металів-активаторів спікання групи заліза: кобальту, нікелю, заліза у вихідний алмазний порошок [4, 5]. Спікання проводять в апаратах високого тиску (АВТ) в умовах високих тисків (6–8 ГПа) та температур (1500–1800 °C). Під час буріння твердих порід в умовах високих контактних температур [6] відбувається зворотне перетворення алмазу в графіт на контактах зерен за рахунок розчинення алмазу в Co з подальшою його кристалізацією в вигляді графіту [7]. Додатковими факторами, які впливають на зниження зносостійкості АТП, на думку авторів [8], є напруження, які виникають у результаті різниці термічного розширення, а саме для алмазу $K_{ТР} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а для Co – $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а також різниця в теплопровідності алмазу 2000 Вт/м·К і Co 60 Вт/м·К. Окрім того, при температурі вище 800 °C протікає хімічна реакція між

алмазом і Со, яка призводить до перетворення алмазу в графіт. Для підвищення зносостійкості і термостійкості пропонуються різні методи зменшення вмісту Со або нікелю шляхом їх заміщення у алмазному шарі додаванням у алмазний порошок різних металів та їх хімічних сполук: карбідів, боридів, нітридів, силіцидів та ін. [9]. В роботі [10] пропонують отримувати АТП на основі твёрдосплавних підкладок шляхом просочування алмазного шару кремнієм зі спеціального шару, розміщеного над алмазним.

В даній роботі пропонується зменшити вміст Со в поверхневому алмазному шарі АТП шляхом часткової заміни його карбідами, або зв'язуванням Со в інтерметаліди на його основі шляхом додавання в алмазний порошок активуючих спікання компонентів: кремнію або титану. Дослідження виконано з використанням технології прямого просочування з твёрдосплавної підкладки ВК15 алмазного мікропорошку АСМ 60/40 під час спіканні в АВТ типу «гороїд-30» за тиску 7,7 ГПа, температури 1800 °С і нагрівання упродовж 1 хв. Як добавки використовували порошки кремнію або титану з середнім розміром частинок 1–3 мкм. Змішування проводили в планетарному млині марки Fritch за швидкості 100 об/хв. в середовищі ізопропилового спирту.

Дослідження структури спечених АТП виконували методом мікрорентгеноспектрального аналізу на растровому електронному мікроскопі ZEISS EV050, оснащеному енергодисперсійним аналізатором ІНСА Penta FETx3. Для цього на боковій поверхні пластини виготовляли полірований металографічний шліф шириною 3 мм. Рентгенофазові дослідження проводили на установці STOE STAD MP, оснащений монохроматором, з використанням сцинтиляційного лічильника у випромінюванні CuK_α . Зйомку проведено в інтервалі кутів $2\theta = 20\text{--}100$ град за кімнатної температури.

Розподілення елементів в АТП, спеченій з добавкою 3 % (мас.) Ті, наведено на рис. 1. Мікроструктуру алмазного шару і підкладки в районі перехідної зони зображено на рис. 2.

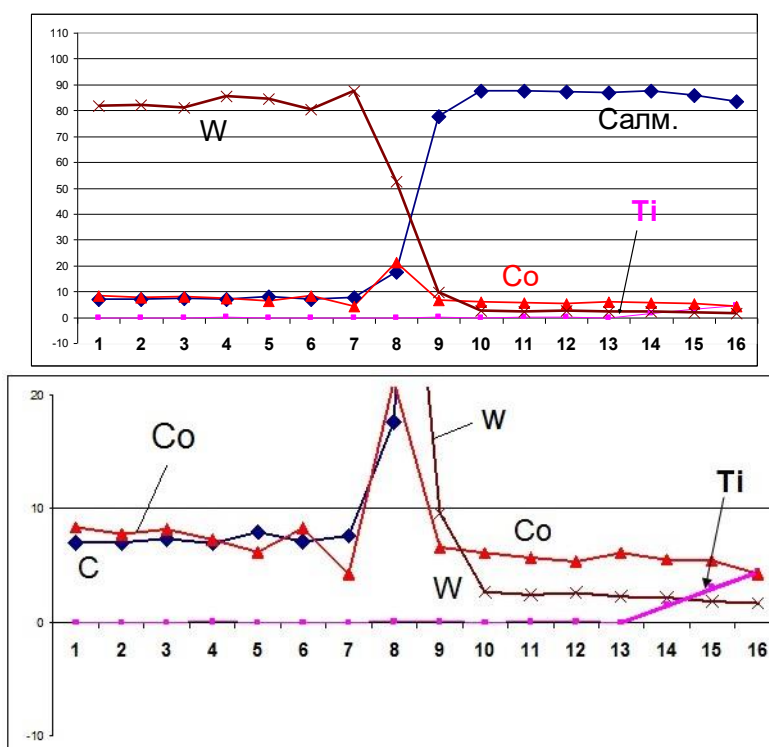
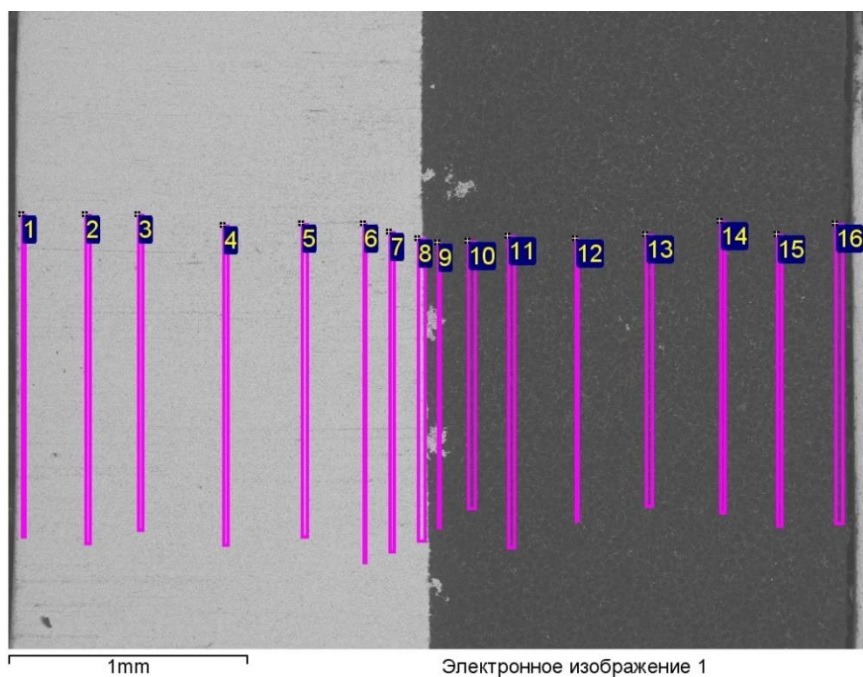


Рис. 1. Розподілення елементів в АТП, спеченій з додаванням 3 % (мас.) Ті



Закінчення рис. 1

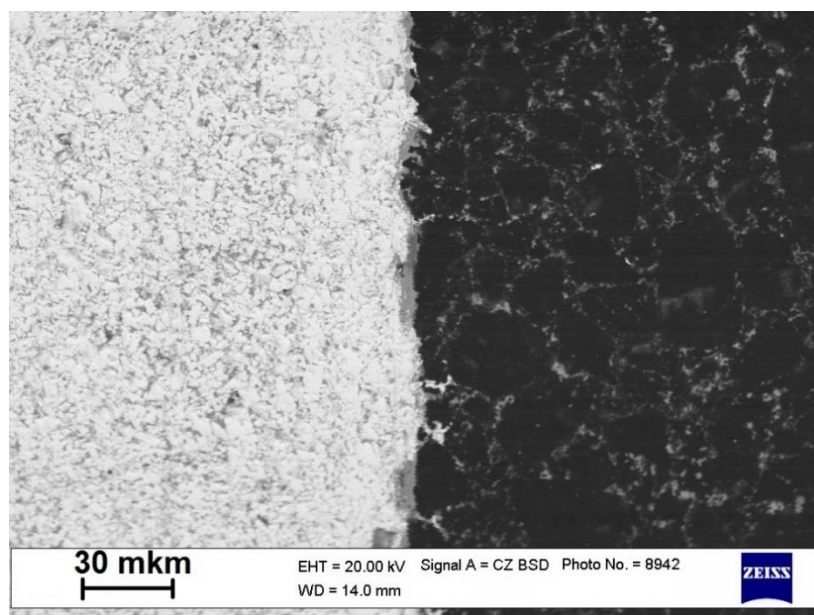


Рис. 2. Микроструктура перехідної зони підкладка – алмазний шар АТП, спеченої з додаванням 3 % (мас.) Ті

В поверхневому алмазному шарі АТП на глибині до 0,5 мм спостерігається наявність Ті, який розподілений досить нерівномірно; кількість Со в цій зоні дещо зменшується. Такий характер розподілення Ті можна зв'язати з тим, що евтектика в системі Ті–С, згідно з діаграмою стану, утворюється при 1645 °С, що вище температури утворення евтектики Со–WC (1320 °С), і в процесі спікання проходить витіснення Ті до поверхні. Такий характер витіснення Ні спостерігався авторами [4].

Згідно з проведенням рентгенофазовим дослідженням Ti знаходиться в структурі утвореного TiC (табл. 1). В структурі твердосплавної підкладки в зоні, яка прилягає до алмазного шару, можна виділити три різних ділянки (рис. 2). Перша – це структура твердого сплаву, багата Co, друга – структура ВК, збіднена Co, і третя – темні ділянки на кристалах алмазу.

Таблиця 1. Результати фазового аналізу алмазовмісного шару АТП з додаванням 3 % (мас.) Ti

I, % exp	2θ град exp	d, Å exp	Фазовий склад								
			C _{алм.}			TiC			Co		
			I, % exp	d, Å	hkl	I, % exp	d, Å	hkl	I, % exp	d, Å	hkl
8.0	35.88	2.49	–	–	–	15.0	2.492	111	–	–	–
9.7	41.71	2.16	–	–	–	9.7	2.158	002	–	–	–
100	43.78	2.06	100	2.061	111	–	–	–	28.3	2.062	111
11.5	50.86	1.79	–	–	–	–	–	–	11.5	1.786	200
4.8	60.53	1.52	–	–	–	5.7	1.526	022	–	–	–
2.8	72.49	1.30	–	–	–	3.4	1.302	113	–	–	–
30.4	75.15	1.26	39.6	1.262	022	–	–	–	6.5	1.263	220
22.5	91.27	1.07	24.8	1.076	113	–	–	–	5.6	1.077	311

Мікрорентгеноспектральний аналіз перехідної зони (табл. 1) підтвердив наявність цих ділянок в підкладці. На глибині більше 100 мкм від перетину пластини склад твердого сплаву відповідає марці ВК15, на відстані 100–50 мкм сплав збіднений Co, і в зоні менше 50 мкм спостерігається значне збільшення кількості кобальту при одночасному зменшенні вмісту вольфраму. Більш детальне вивчення темних ділянок показує, що вони вміщують у собі в середньому 83 % (мас.) Co, 7 % (мас.) W та 9 % (мас.) C.

Таке співвідношення елементів можна трактувати як твердий розчин WC в Co [11]. Характерним є те, що темна кобальтова фаза спостерігається тільки на алмазних кристалах, які прилягають до твердого сплаву; в міжзеренних проміжках вона відсутня. Це дає підстави стверджувати, що збагачена Co рідка фаза, яка утворюється в твердосплавній підкладці, найбільш імовірно, евтектика Co–WC, мігрує з підкладки і проникає в пори алмазного компакту в процесі спікання АТП.

Видно, що основу алмазного шару складають кристали розміром 40–20 мкм, більш дрібні зерна розміщені в проміжках між ними. Характерним для цієї структури є наявність значної кількості прямих міжзеренних контактів. Тобто можна стверджувати, що алмазовмісний шар пластини являє собою суцільний полікристалічний каркас з тонкими прожилками металічної фази. Виконаний аналіз елементного складу основного алмазовмісного шару АТП (рис. 1) показав, що він складається з вуглецю – в середньому 88 % (мас.), Co – 6 % (мас.), W – 2 % (мас.). Рентгенофазовий аналіз свідчить, що вуглець має кристалічну ґратку алмазу, а вольфрам знаходиться в кристалах WC, вуглецю в формі графіту не виявлено. Співвідношення вмісту Co та вольфраму в металічній фазі близьке до їх евтектики Co–WC (64/36 % (мас.)), яка утворюється при 1320 °C в твердому сплаві. Розподілення металічної зв'язки вздовж алмазного шару достатньо рівномірне, що свідчить про добре протікання процесу просочування алмазного порошку.

Розподілення елементів в АТП, спеченій з додаванням 2 % (мас.) Si, показано на рис. 3.

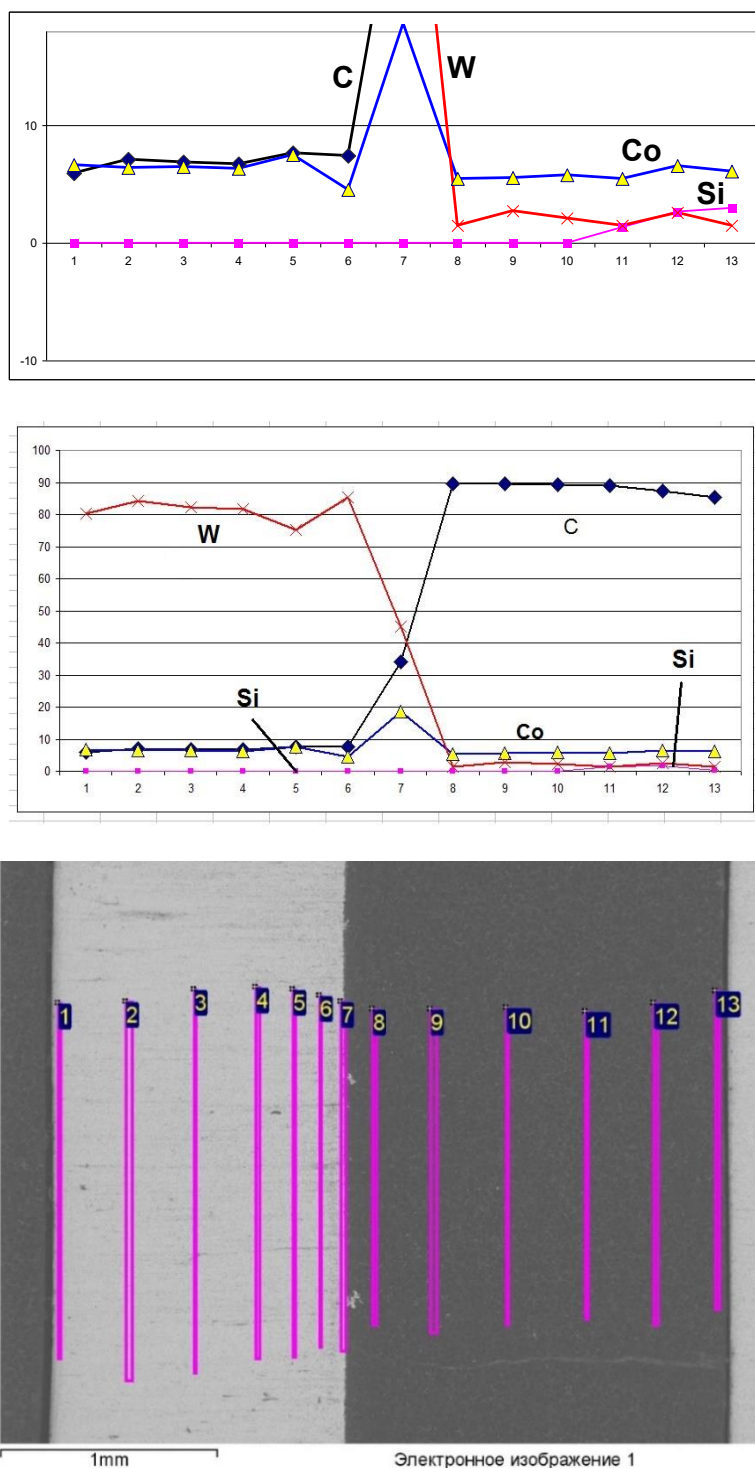


Рис. 3 Розподілення елементів в АТП, спеченій з додавання 2 % (мас.) Si

Загальний характер процесів, які протікають при спіканні з додаванням Ti, зберігається і в даному випадку. Спостерігається утворення евтектики Co–WC (64/36 % (мас.)) в твёрдосплавній підкладці і її міграція в алмазонасний шар. Вивчення зв'язуючої фази, яка

утворюється в основному алмазному шарі у вигляді тонких прожилок сірого і світлого кольору, показує, що основу сірої фази складає Со і її можна трактувати як твердий розчин WC в Со. Світла фаза в основному вміщує W та С, і тому її можна характеризувати як зерна карбіду вольфраму. Середнє співвідношення Со до W у металічній фазі близьке до складу евтектики Со–WC (64/36 мас. %).

В поверхневому шарі алмазного шару на глибині 0,6 мм спостерігається кремній, середня кількість якого приблизно 2 % (мас.) (рис. 3). Як і в попередньому випадку, спостерігається витіснення до поверхні алмазного шару евтектики Со–Si більш в'язкою евтектикою Со–WC, яка інфільтрує з твёрдосплавної підкладки. Згідно з проведеним рентгенофазовим аналізом, кремній знаходиться в інтерметаліді Co₂Si (табл. 2).

Таблиця 2. Результати фазового аналізу алмазовмісного шару АТП з додаванням 2 % (мас.) Si

I, % exp	2θ град exp	d, Å exp	Фазовий склад								
			C _{алм.}			WC			Co ₂ Si		
			I, % exp	d, Å	hkl	I, % exp	d, Å	hkl	I, % exp	d, Å	hkl
1.8	31.54	2.83	–	–	–	0.1	2.819	001	–	–	–
1.2	32.71	2.73	–	–	–	–	–	–	0.1	2.743	111
4.5	35.65	2.51	–	–	–	8.0	2.513	010	–	–	–
100	43.88	2.06	100	2.058	111	–	–	–	4.2	2.053	210
7.9	44.23	2.04	–	–	–	–	–	–	–	–	–
7.4	45.18	2.00	–	–	–	–	–	–	7.4	2.000	013
5.0	45.89	1.97	–	–	–	–	–	–	5.4	1.972	211
2.3	47.25	1.92	–	–	–	–	–	–	–	–	–
7.8	48.43	1.87	–	–	–	7.8	1.876	011	–	–	–
33.0	75.27	1.26	39.6	1.26	022	–	–	–	0.9	1.259	223
15.3	91.46	1.07	24.8	1.07	113	–	–	–	0.1	1.076	133

Висновки

Таким чином, використовуючи активуючі спікання АТП добавки титану або кремнію, шляхом додавання їх порошків в вихідні алмазні порошки можна створити в поверхневому алмазоземному шарі структури з включеннями карбіду титану в разі додавання Ti або силіциду кобальту при додаванні кремнію. У такий спосіб ми зменшуємо кількість Со в поверхневому алмазному шарі, чим підвищуємо зносостійкість і термостабільність АТП.

Методами растрової електронної мікроскопії, рентгеноспектрального і рентгенофазового аналізу досліджена структура АТП, спечених з використанням активуючих спекаючих добавок: титана і кремнію. Показано, що путем додавання порошків цих металів в алмазний порошок перед спеканням можна створити в поверхневому алмазному шарі структури з включеннями

карбида титана при добавлении Ti или силицида кобальта при добавлении Si. Таким образом можно уменьшить содержание Co в поверхностном слое АТП и повысить его износостойкость.

Ключевые слова: алмазно-твердосплавные пластины, высокое давление, высокая температура, титан, кремний, структура, карбид титана, силицид кобальта

**V. Z. Turkevich, L. P. Stasiuk, D. A. Stratiichuk, V. N. Tkach,
A. P. Zakora, Yu. A. Melniichuk¹, N. N. Beliavina²**

¹V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE FORMATION DURING SINTERING PCD IN HPHT CONDITION

Investigation of the structure formation during sintering PCD in HPHT condition with addition to diamond powder Ti or Si for activating sintering using SEM, EDX, XRD methods were made. The addition of Ti leads to formation of TiC, the addition of Si leads to formation of Co₂Si. Thus using such additions helps to decrease Co amount in the upper diamond layer and increase PCD wear-resistance.

Key words: PCD, HPHT, carbides Si, Ti, intermetallids, wear-resistance

Література

1. Справочник по бурению геологоразведочных скважин. – СПб.: ООО "Недра", 2000. – 712 с.
2. U.S.Pat №7,575,805. Polycrystalline diamond abrasive element /Achilles, et al. – Aug 18, 2009.
3. U.S.Pat №7,350,601 B2. Cutting elements formed from ultra hard materials having an enhanced construction / Belnap et al. – Apr 1, 2008.
4. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бочечка А.А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. Киев: Наукова думка, 1989-192 с.
5. U.S.Pat №7,874,383. Polycrystalline diamond insert, drill bit including same, and method of operation / Cannon, et al. – Jan 25, 2011.
6. Третьяк А.А. Теоретическое обоснование, разработка конструктивных параметров и технологии бурения скважин коронками, армированными алмазно-твердосплавными пластинами. Диссертация доктора техн. наук. Новочеркасск 2017, 319 с.
7. US №20100307070 A1. Method of fabricating polycrystalline diamond and a polycrystalline diamond compact / Bertagnolli et al. – Dec 9, 2010.
8. Пат №2520319 RU, МПК E21B 10/567. Cutter of polycrystalline diamond with high heat conductivity // Durfaje A., Riz M., King V. – Publ 20.06.2014.
9. Пат №20080302579 A1 US. Polycrystalline diamond cutting elements having improved thermal resistance // Keshavan, Madapusi K. et al. – Publ Dec 11, 2008.
10. Пат №34175 C2 UA. Алмазно-твердосплавна пластина // Новіков М.В., Шульженко О.О., Гаргин В.Г., Бочечка О.О. – Publ 17.11.2003 Бюл №11, 2003.
11. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах – Киев: Наук. думка, 1984. – 256 с.

Надійшла 21.06.19

References

1. *Spravochnik po bureniu heolohorazvedochnykh skvazhin [Guide to drilling exploration wells].* (2000). Saint Petersburg: ООО «Недра» [in Russian].
2. Achilles, R. D., Roberts, B. A., Parker, I., et al. (2009). Patent US 7575805.
3. Belnap, J. D., Middlemiss, S. N. (2008). Patent US 7350601.

4. Shulzhenko, A. A., Harhin V. H., Shishkin, V. A., Bochechka, A. A. (1989). *Polikristallicheckie materialy na osnove almaza [Diamond based polycrystalline materials]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
5. Cannon, R. S., Topham, G. C., Pope, E. C. (2011). Patent US 7874383.
6. Tretiak, A. A. (2017). Teoreticheskoe obosnovanie, razrabotka konstruktivnykh parametrov I tekhnologii bureniia skvazhin koronkami, armirovannymi almazno-tverdosplavnymi plastinami [Theoretical substantiation, development of design parameters and technology of well drilling with crown reinforced with diamond-hard-alloy plates]. (2017). *Doctor's thesis*. Saint Petersburg [in Russian].
7. Bertagnolli, K. E., Qian, J., Wiggins, J. (2010). Application Patent US 20100307070.
8. Durfaje, A., Riz, M., King, V. (2014). Patent RU 2520319 [in Russian].
9. Keshavan, M. K., Cariveau, P. T. (2008). Application Patent US 20080302579.
10. Novikov, N. V., Shulzhenko, A. A., Harhin, V. H., Bochechka, A. A. (2003). Patent UA №34175 [in Ukrainian].
11. Lisovskii, A. F. (1984). *Mihratsiia rasplavov metallov v spechennykh kompozitsionnykh telakh [Migration of metal melts in sintered composite bodies]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

УДК 620.3; 66.08

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-293-299

О. І. Чернієнко, канд. техн. наук; **В. В. Гаращенко**, канд. фіз.-мат. наук; **Д. В. Соколюк**, інж.; **В. М. Ткач**, д-р фіз.-мат. наук; **О. О. Матвійчук**, канд. техн. наук; **О. О. Бочечка**, д-р техн. наук; **Е. М. Луцак**, **Т. О. Куриляк**, інженери

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, м. Київ, 04074, E-mail: o.cherniyenko@gmail.com, garashchenko@gmail.com, dmitro.sokoliuk@gmail.com, tkach@ism.kiev.ua, o.o.matviichuk@gmail.com, bochechka@ism.kiev.ua, wehr@ukr.net, tetiana.sh@ukr.net

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НАНОРОЗМІРНИХ ПОРОШКІВ АЛМАЗУ В АРГОНІ ТА ВОДНІ НА ЗМІНУ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ГРУП ЇХНЬОЇ ПОВЕРХНІ ТА МОРФОЛОГІЮ ЦИХ ПОРОШКІВ ПІСЛЯ НАПИЛЕННЯ НА НИХ ТИТАНУ ТА ВОЛЬФРАМУ

В роботі змінювали функціональний стан поверхні нанорозмірних алмазних порошків (НАП) шляхом відпалювання в атмосфері водню та атмосфері аргону. Відпал у таких атмосферах вплинув на концентрацію функціональних груп. В результаті відпалу в середовищі аргону знижується рівень адсорбованої води та інших неідентифікованих домішок на поверхні НАП, а після відпалу у середовищі водню кількість всіх груп та домішок ще більш суттєво знижується. Після цього на НАП напилювали титан та вольфрам методом магнетронного напилення. Як показали результати дослідження напилених алмазних порошків методом СЕМ, якість напилення порошків не змінюється в залежності від функціонального покриття їхньої поверхні.

Ключові слова: нанорозмірний алмазний порошок, поглинання в ІЧ-області, функціональні групи, напилення, титан, вольфрам

Вступ

Створення алмазних композиційних матеріалів (АКМ) здійснюється шляхом спікання під тиском алмазного порошку з додаванням металевої зв'язки [1]. При переході на нанорівень якість поверхні суттєво впливає на властивості матеріалів. Ще однією з проблем є отримання рівномірного розподілу металевої зв'язки по зразку. Для цього необхідно отримувати суміші