

По степени влияния на повышение эффективности гравитационного разделения (получение наиболее чистого концентрата при минимальных потерях алмаза) рассмотренные виды дезинтеграции алмазно-графитового материала можно расположить в следующий ряд: механическая дезинтеграция → химическая дезинтеграция → последовательное применение химической и механической дезинтеграций → обработка ВЭР.

*Подано результати дослідження впливу способів дезинтеграції дисперсного алмазно-графітового матеріалу на гравітаційний розподіл алмазу і графіту на концентраційному столі.*

**Ключові слова:** алмаз, графіт, дезинтеграція, гравітаційний розподіл, концентраційний стіл.

*The results of investigation of the influence of ways of disintegration dispersed diamond-graphite material on the process of gravitational separation of diamond and graphite at a concentration table presented in this paper.*

**Keywords:** diamond, graphite, disintegration, gravity separation, concentration table.

### Литература

1. Богатырева Г.П., Олейник Н.А. выбор критерия оценки раскрытия продукта синтеза алмаза / Сверхтвердые матер. – 1995. – № 1. – С. 65–70.
2. Обоснование концепции избирательного разрушения продукта синтеза алмаза /А.Л. Майстренко, Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, Н.А. Олейник // Сверхтвердые матер. – 2005. – № 1. – С. 17–27.
3. Справочник по обогащению руд. Основные процессы / Под ред. О.С. Богданова. – М.: Недра, 1983. – 381 с.
4. Синтез алмазов /Н.В. Новиков, Д.В. Федосеев, А.А. Шульженко, Г.П. Богатырева – К.: Наук. думка, 1987. – 160 с.
5. Дезинтеграция продукта синтеза алмаза ударными волнами, генерируемыми в жидкости электроразрядными импульсами большой мощности /Г.П. Богатырева, А.Л. Майстренко, О.Н. Сизоненко и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12.– С. 191–198.

*Поступила 22.06.11*

УДК 621.921.34:620.179.4:622.24.004.69

**О. С. Осіпов<sup>1</sup>**, канд. техн. наук; **Т. В. Колабиліна<sup>1</sup>**, інж.; **М. О. Бондаренко<sup>1</sup>**, д-р техн. наук;  
**Н. М. Білявіна<sup>2</sup>**, канд. фіз.-мат. наук, **Г. П. Гажа<sup>1</sup>**, інж.

<sup>1</sup> Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

### СПИКАННЯ КОМПОЗИТУ В СИСТЕМІ АЛМАЗ-Ti-WC/Co В УМОВАХ ВИСОКИХ ТИСКІВ ТА ТЕМПЕРАТУР

*Одержано зразки надтвердого шарового композиту в системі алмаз-Ti-WC/Co в умовах високого тиску 7,7 ГПа і високої температури 2100 К. Встановлено, що алмазовмісний шар містить повністю стехіометричний TiC і характеризується рівномірним зменшенням вмісту незв'язаного кобальту від підкладки до поверхні різального шару від 10 до 2 мас.%. Зносостійкість отриманих композитів не змінюється після відпау на повітрі до температури 1200 К.*

**Ключові слова:** алмаз, високий тиск, композит, термостійкість, зносостійкість.

Розвиток нафтової і газової промисловості передбачає виконання великого обсягу бурових робіт з метою пошуку, розвідки і розробки нафтових та газових родовищ. Техніку буріння нафтових та газових свердловин потрібно постійно вдосконалювати, особливо у зв'язку зі збільшенням обсягів глибокого та надглибокого буріння, а також зростаючою потребою буріння похило спрямованих та

горизонтальних свердловин. Одним з основних надтвердих композиційних матеріалів, яким обладнується буровий інструмент, є алмазно-твердосплавні пластини (АТП), що спікаються в умовах високого тиску (6–8 ГПа) і високої температури (1800 – 2100 К) [1–5]. Високий вміст кобальту (6–18 ваг.%) у структурі алмазовмісного різального шару призводить до низької термостійкості зразків АТП, що не дає змоги ефективно використовувати їх при температурі понад 1000 К.

Термостійкість зразків звичайних АТП можна значно збільшити в разі вилучення кобальту з структури алмазовмісного різального шару хімічним впливом кислотами  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ , і лугами  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  [6–8]. У такий спосіб можна вилужити кобальт на глибину робочого шару 100 мк.

З аналізу досліджень проведених в умовах вакууму і високого тиску зі взаємодії алмазу з титаном з утворенням металопоподібного карбїду за типом хімічного зв'язку, випливає, що активне карбїдоутворення починається з температури 1400–1500 К, що значно нижче температури просочування розплавом  $\text{Co-WC-C}$  шару алмазного мікропорошку (1800–1900 К) при спіканні АТП [9, 10]. Це формує науково-технологічні передумови формування карбїдо-алмазного різального шару АТП перед просочуванням кобальтовмісним розплавом з твердосплавної підкладки суміші мікропорошків алмаз-Ті. Реакція карбїдоутворення зумовлює утворення міцного контакту на міжфазовій міжзерновій межі поділу алмаз-карбїд, природа якого полягає в міжатомній взаємодії. При цьому зауважимо, що вміст кобальту у структурі різального шару, джерелом якого є просочуючий розплав  $\text{Co-WC-C}$ , можна регулювати і в результаті сформувати алмазовмісний шар з підвищеним показником термостійкості.

Мета цієї роботи – виконати експерименти з отримання зразків термостійкого шаруватого композиту в системі алмаз-Ті- $\text{WC/Co}$  за високого тиску та температури і розробити на їх основі висококоefficientний буровий інструмент ріжучого типу.

Як вихідні матеріали вибрали алмазні мікропорошки марки АСМ 40/28, мікропорошок Ті з розміром частинок 5 – 10 мкм і твердосплавні пластини марки ВК 15 ( $\text{WC} - 85$  ваг.%;  $\text{Co} - 15$  ваг.%).

Зразки композитів отримали з використанням установки високого тиску ДО 043 максимальне зусилля якої становить 19,6 МН. Для цього використовували тороїдальний апарат високого тиску (АВТ) з діаметром центрального заглиблення 30,0 мм. За корисного реакційного об'єму  $5,5 \text{ см}^3$  спікали дві заготовки АТП за один цикл навантаження. Параметри спікання брали такі: тиск –  $7,7 \pm 0,3$  ГПа; температуру –  $2100 \pm 50$  К; тривалість нагрівання – 60 с. Тиск у реакційному об'ємі АВТ визначали за методикою встановлення фазових поліморфних перетворень у вісмуті та селенїді свинцю під дією на них високого тиску. Для встановлення температури спікання композиту використовували методику визначення термо-е.р.с. вольфрам-ренїєвої термопари марки ВР 5/20, робочий спай якої розміщали в центрі реакційного об'єму АВТ.

Схематичне зображення робочого простору установки високого тиску для спікання композиту з використанням блок-матриць з твердосплавними вставками, що мають заглиблення тороїдальної форми, а також центральне заглиблення діаметром 30,0 мм та висотою 11,0 мм показано на рис. 1. Суміш алмазних мікропорошків з домішками мікропорошків титану (5 об.%) розміщували на поверхні твердосплавної пластини марки ВК 15.

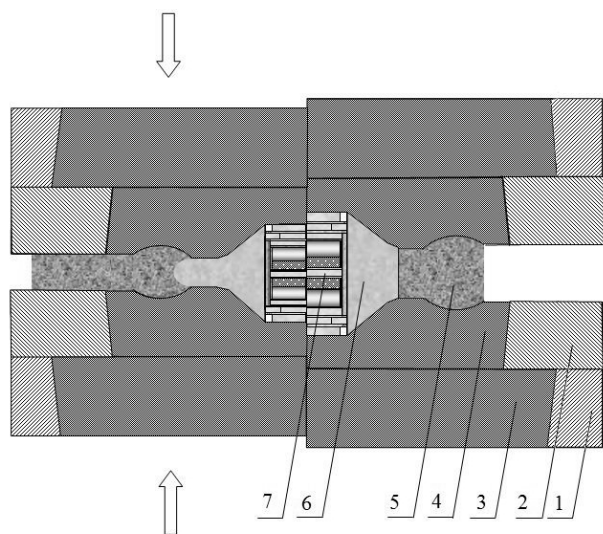


Рис. 1. Схема поперечного перерізу АВТ для спікання композитів у початковому (праворуч) та стиснутому (ліворуч) станах: 1 – внутрішнє сталеве кільце опорної плити; 2 – внутрішнє сталеве кільце блок-матриці; 3 – твердосплавна вставка опорної плити; 4 – твердосплавна вставка блок-матриці; 5 – тороїдальне кільце з пресованого літографського каменю; 6 – контейнер з літографського каменю; 7 – комірка високого тиску

Зразки композитів після спікання в умовах високого тиску і температури зображені на рис. 2.

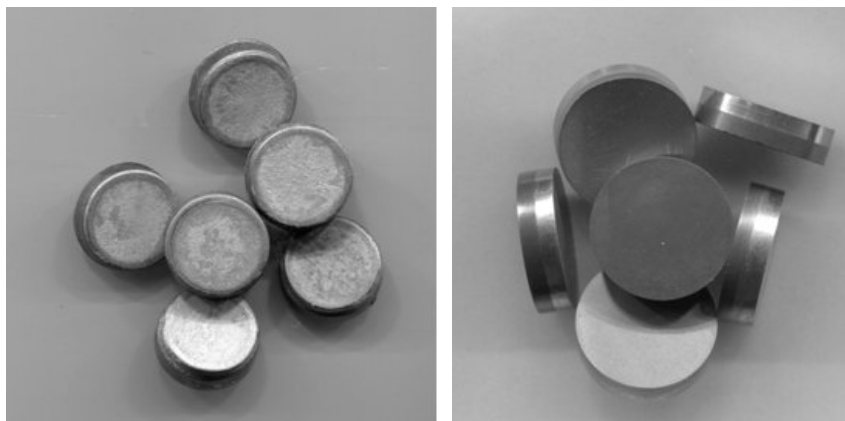


Рис. 2. Зразки композитів після спікання: а – до шліфування поверхні; б – після шліфування поверхні

Завдяки застосуванню захисних ізолюючих капсул, виготовлених з ніобію, отримали надійний бар'єр між розплавом Co-WC-C і графітовим нагрівачем, який дає змогу уникнути їх взаємодії і як результат запобігти спонтанній кристалізації алмазу на поверхні зразків і виникненню тріщин в алмазовмісному різальному шарі.

Для визначення особливостей структури зразків композиту виконували шліфування і полірування бічної поверхні. Після шліфування поверхні зразки композитів мали діаметр 13,5 мм і висоту 3,5 мм.

Рентгенівські знімки зразків композитів робили з боку алмазовмісного шару в  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, за допомогою дифрактометра установки ДРОН-3М. Методика якісного рентгенофазового аналізу ґрунтувалася на ідентифікації кристалічних фаз за такими характерними ознаками, як значення міжплощинних відстаней  $d(hkl)$  і інтенсивностей ліній  $I(hkl)$  рентгенівського спектру. Визначення кристалічних структур сполук за відомими структурними моделями передбачало обов'язкове уточнення методом найменших квадратів координатних та теплових параметрів структури, коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок (стехіометрію сполуки), а також параметрів текстури (тобто переважної орієнтації певного кристалографічного напрямку перпендикулярно до поверхні зразка або вздовж неї) [11].

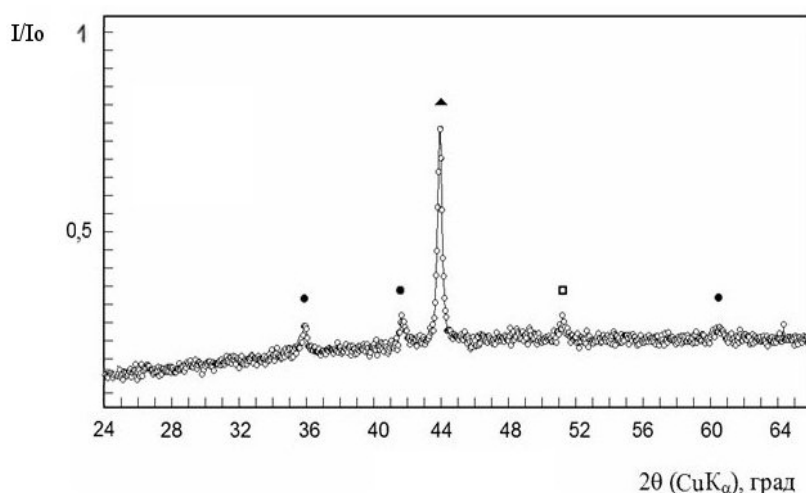


Рис. 3. Фрагмент дифрактограми алмазовмісного шару зразків композиту отриманих у системі алмаз-Ti-WC/Co

Уточнення кристалічної структури  $\text{Ti}_x\text{C}_y$  в композиті (зокрема, коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок) засвідчує, що атоми титану у структурі повністю займають правильну систему точок, тобто склад TiC повністю стехіометричний. При цьому зразок TiC текстурується з віссю текстури [111], орієнтованою перпендикулярно до поверхні зразка.

Рентгенофазовий аналіз даних зразків наочно демонструє, що структуроутворення при спіканні в умовах високого тиску 8,0 ГПа і температури 2100 К двох контактуючих шарів алмаз – титан і твердий сплав на основі карбіду вольфраму і кобальту, спричиняє утворення композиту, з різальним алмазовмісним шаром фазового складу: алмаз, Co, TiC (рис. 3).

Результати дослідження мікроструктури за допомогою електронного скануючого мікроскопа свідчать, що алмазовмісний шар композиту має однорідну структуру з рівномірним розподілом карбідоутворюючої добавки титану (рис. 4).

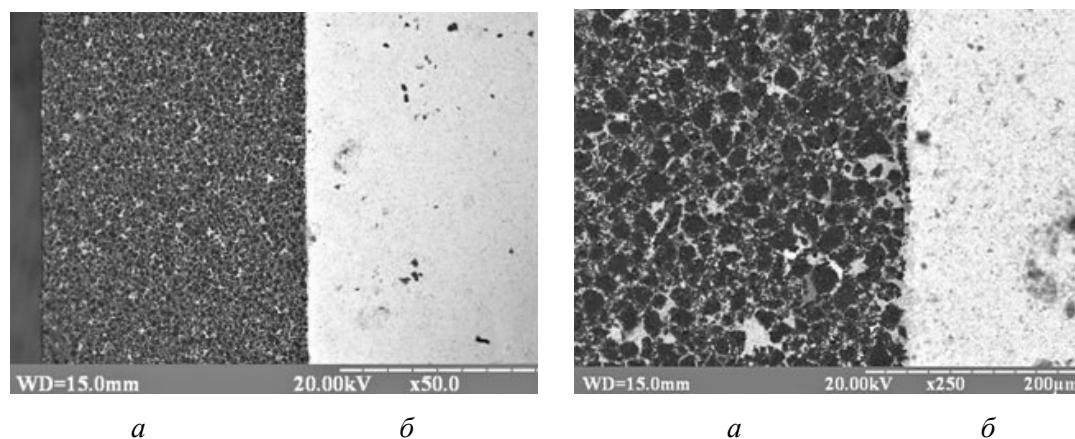


Рис. 4. Зображення структури композиту алмаз- $\text{Co-TiC-WC/Co}$  у скануючому електронному мікроскопі при збільшенні  $\times 50$  та  $\times 250$  разів: а – алмазовмісний різучий шар; б – твердосплавна підкладинка

Результати дослідження розподілу титану і кобальту по перерізу зразка композиту вздовж алмазовмісного шару вказують на те, що інфільтрації розплаву на основі кобальту ( $\text{Co-WC-C}$ ) перешкоджає саме процес карбідоутворення  $\text{TiC}$ . Проте у верхньому різальному шарі композиту його вміст достатній (4,0–2,0 мас.%) для забезпечення міцного міжчастинкового зв'язку алмаз-алмаз (рис. 5).

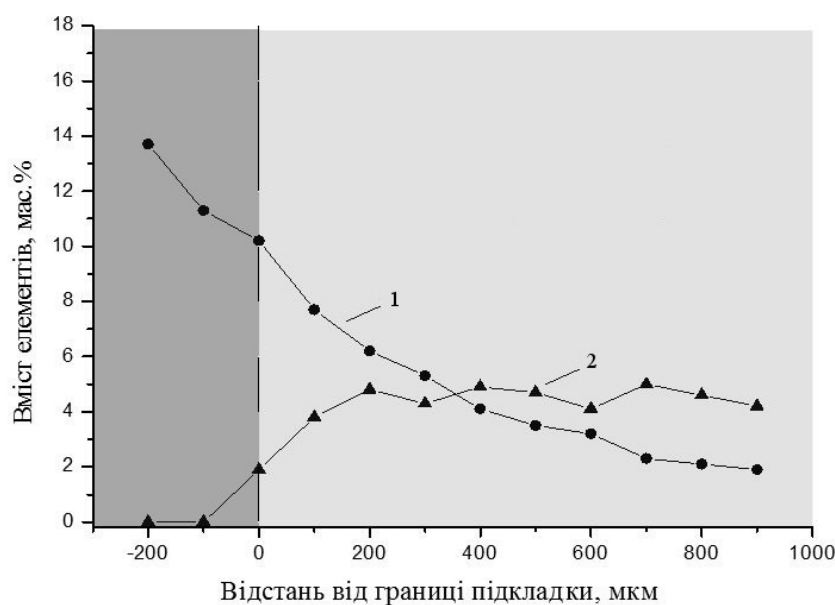


Рис. 5. Розподіл в осьовому перерізі зразка композиту алмаз- $\text{Co-TiC-WC/Co}$  вмісту 1 – кобальту, 2 – титану: ліворуч від нуля – шар з твердого сплаву  $\text{VK15}$ ; праворуч – алмазовмісний шар

До визначальних показників якості бурового інструменту належить показник зносостійкості значення якого встановлювали за величиною лінійної ділянки ( $h$ ) зношення пластин композитів після стругання блоку кварцового пісковика з включеннями цементиту за методикою наведеною в [12]. Результати дослідів з визначення показника зносостійкості зразків пластин отриманих у системі алмаз- $\text{Ti-WC/Co}$  та серійних зразків АТП після нагрівання їх на повітрі протягом трьох хвилин представлені на рис. 6.

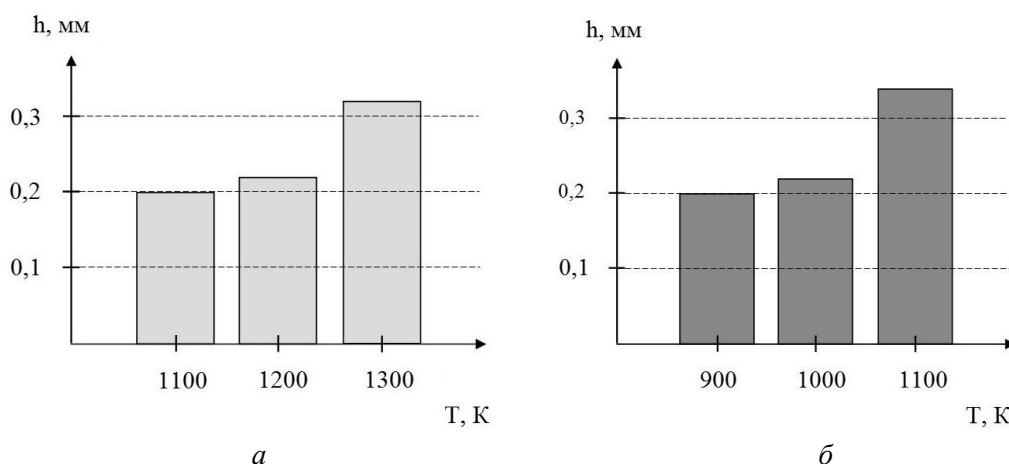


Рис.6. Залежність зносостійкості зразків ( $h$ ) від температури нагрівання ( $T$ ) на повітрі протягом 3 хв: а – зразки композиту алмаз- $TiC-Co-WC/Co$ ; б - зразки стандартних АПТ

Таким чином, значення показника зносостійкості зразків АПТ, отриманих у системі алмаз- $Ti-WC/Co$  знаходиться на рівні значень показника зносостійкості зразків стандартних АПТ і практично не змінюється після відпалу на повітрі до температури 1200 К. Мікротвердість за Кнупом зразків композиту і стандартних АПТ однакова, і становить  $56 \pm 3$  ГПа.

#### Висновки

1. Розроблено науково-технологічні принципи одержання в умовах високого тиску 7,7 ГПа та високої температури 2100 К двошарового композиційного матеріалу, до складу якого входить надтвердий різальний шар алмаз- $TiC-Co$  розміщений на тврдосплавній підкладці  $WC/Co$ .

2. Встановлено, що при спіканні системи алмаз- $Ti-WC/Co$  алмазовмісний шар містить повністю стехіометричний  $TiC$  і характеризується рівномірним зменшенням вмісту незв'язаного кобальту від підкладки до поверхні різального шару від 10 до 2 мас. %.

3. Встановлено, що показник термостійкості композиту одержаного у системі алмаз- $Ti-WC/Co$  має значення 1200 К, що на 200 К вище за показник термостійкості зразків АПТ, які випускаються серійно.

4. Розроблені термостійкі АПТ рекомендовані для оснащення бурового інструменту та його промислового тестування за високої швидкості буріння.

*Получены образцы сверхтвёрдого слоёвого композита в системе алмаз-  $Ti-WC/Co$  в условиях высокого давления 7,7 ГПа и высокой температуры 2100 К. Установлено, что алмазосодержащий слой содержит полностью стехиометричный  $TiC$  и характеризуется равномерным уменьшением содержания несвязанного кобальта от подложки до поверхности режущего слоя от 10 до 2 мас. %. Износостойкость полученных композитов не изменилась после отжига на воздухе до температуры 1200 К.*

**Ключевые слова:** алмаз, высокое давление, композит, термостойкость, износостойкость.

*Samples of the superhard laminate composite material in the diamond- $Ti-WC/Co$  system under high pressure of 7,7 GPa and high temperature of 2100 K were obtained. It was established that the diamond layer contains wholly stoichiometric  $TiC$  and characterizes by uniform decrease in the free cobalt content from the substrate to the cutting layer surface in the range of 10 to 2 wt. %. Wear resistance index for obtained composites remains practically invariable after annealing in air until the temperature 1200 K.*

**Key words:** diamond, high pressure, composite, thermostability, wear resistance.

#### Література

1. Поликристаллические материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин, А. А. Бочечка. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
2. Sintering behavior of the diamond-cobalt system at high temperature and pressure / M. Akaishi, H. Kanda, Y. Sato et al. // J. of Mater. Sci. – 1982. – Vol. 17, N 1. – P. 193–198.

3. Clark I. E., Bex P. A. The use of PCD for petroleum and mining drilling // *Industrial Diamond Rev.* – 1999. – N 1. – P. 43–49.
4. Cook M. W., Bossom P. K. Trends and recent developments in the material manufacture and cutting tool application of polycrystalline diamond and polycrystalline cubic boron nitride // *Intern. J. of Refract. Met. & Hard Mater.* – 2000. – Vol. 18, N 2–3. – P. 147–152.
5. Scott D. E. The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced inserts on the oil and gas industry // *Industrial Diamond Rev.* – 2006. – N 1. – P. 48–55.
6. Pat. 0185189 A1 USA, IC E21B 10/42, E21B 10/46. Manufacture of thermally stable cutting elements / A. Griffo, M. K. Keshavan. – Publ. 07.08.08.
7. Pat. 7493973 USA, IC E21B 10/46. Polycrystalline diamond materials having imported abrasion resistance, thermal stability and impact resistance / M. K. Keshavan, Y. Zhang, Y. Shen, A. Griffo, M. Janssen. – Publ. 24.02.09.
8. Pat. 0060391 USA, IC E21B 10/36. Thermally stable diamond polycrystalline diamond constructions / R. K. Eyre, A. Griffo, T. W. Oldham. – Publ. 23.03.06.
9. Кушталова И. П., Стасюк Л. Ф. Закономерности образования граничных слоев в системе алмаз-переходной металл // *Процессы взаимодействия на границе раздела фаз.* – К.: ИСМ АН УССР, 1982. – С. 13–16.
10. Найдич Ю. В., Уманский В. П., Лавриненко И. А. Прочность алмазо-металлического контакта и пайка алмазов. – К.: Наук. думка, 1988. – 135 с.
11. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // *Тез. доп. другої міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”, КФМ 97.* – Львів, – 1997. – С. 260–261.
12. Воронин Г. А., Осипов А. С., Шульженко А. А. Композит на основе алмаза и карбида кремния для оснащения бурового инструмента // *Минералог. журн.* – Киев, 1995. – 17, N 6. – С. 90–95.

*Надійшла 15.06.11*

УДК 621.762.-539.89.-548.73

**В. М. Волкогон, М. С. Ковальченко**, доктори технічних наук; **С. К. Аврамчук, А. В. Кравчук**, кандидати технічних наук; **Ю. О. Федоран**

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ*

#### ДО ПИТАННЯ ПРО АКТИВУВАННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОРОШКІВ $\text{BN}_6$ ШЛЯХОМ ЇХ ПОПЕРЕДНЬОГО ДЕФОРМУВАННЯ

*Наведено результати дослідження впливу попереднього деформування прокатуванням порошків  $\text{BN}_6$  на їх ущільнення у процесі спіканні за високого тиску і температури ( $p = 7,7$  ГПа,  $T = 1100\text{--}1800$  °С,  $\tau = 60\text{--}120$  с). Розраховано середнє значення енергії активації ущільнення при спіканні попередньо деформованих при навантаженні  $p = 0,8$  ГПа та  $p = 1,4$  ГПа порошків  $\text{BN}_6$  та встановлено, що вона залежить від напруження деформації і становить відповідно 128 кДж/моль та 75 кДж/моль.*

**Ключові слова:** нітрид бору, прокатування, деформування, тиск, температура, ущільнення, енергія активації.

У технологічному процесі отримання полікристалічних надтвердих матеріалів (ПНТМ) з вюрцитного нітриду бору вирізняються дві основні стадії: холодне пресування (при створенні тиску в апараті високого тиску (АВТ) і спіканні (гарячому пресуванні) за високого тиску і температури в області термодинамічної стабільності сфалеритного нітриду бору. Послідовність цих стадій процесу лише така.

Використання вюрцитного нітриду бору при виготовленні надтвердих матеріалів дає можливість отримувати гетерофазний матеріал зі значною зміною його властивостей шляхом управління ступенем фазового перетворення  $\text{BN}_6 \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$ . Спікання компактного матеріалу супроводжується фазовими перетвореннями  $\text{BN}_6 \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$  та  $\text{BN}_6 \rightarrow \text{BN}_7$ . Результати вивчення кінетики фазових перетворень при гарячому пресуванні вюрцитного нітриду бору за високого тиску і температури засвідчили, що