

Инструмент, порошки, пасты

УДК 621.762:621.715:620.22

Н. В. Новиков, А. Л. Майстренко, Н. М. Прокопив (г. Киев)

Формирование алмазно-твердосплавных гранул для использования в породоразрушающих инструментах

Описан технологический процесс формирования алмазно-твердосплавных гранул на основе порошков синтетического алмаза и их спекания с соблюдением условия минимизации разупрочнения алмазов. Определены требования к составу и структуре твердых сплавов, используемых в гранулах для обеспечения надежного алмазоудержания. Осуществлено опытное напекание слоя композита на основе алмазно-твердосплавных гранул методом интенсивного электроспекания на стальные корпуса вставок для породоразрушающих инструментов.

Ключевые слова: алмаз, алмазно-твердосплавные гранулы, грануляция, разупрочнение, алмазоудержание, пористость, породоразрушающие инструменты.

При изготовлении практически всех типов алмазных инструментов соблюдаются определенные условия формирования структуры композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ) для достижения необходимого качества, удовлетворяющего эксплуатационным требованиям. Основные из них – недопущение графитизации и минимизация разупрочнения алмазов, однородность их распределения в объеме и, наконец, алмазоудержание, которое обеспечивается в первую очередь адгезионным взаимодействием алмаза с материалом связки. Если для выполнения первых трех условий существует ряд известных технологических приемов, в частности, использование специальных способов спекания алмазосодержащих композитов, низкотемпературных связок, то обеспечить адгезионную связь алмазов со связкой достаточно сложно. Эту задачу решают посредством нанесения различными способами на поверхность алмазов покрытий из карбидообразующих металлов, которые хорошо смачиваются металлами используемых связок, либо введением в связки карбидообразующих добавок, образующих промежуточный слой, формирующий адгезионное взаимодействие алмаза со связкой. Однако этим условием в ряде случаев производители пренебрегают, чтобы не усложнять технологию и не удорожать изделия, довольствуясь

© Н. В. НОВИКОВ, А. Л. МАЙСТРЕНКО, Н. М. ПРОКОПИВ, 2012

только механическим обжатием алмазов, обусловленным термоупругим несоответствием компонентов композита.

Последние десятилетия в мировой практике широко используют достаточно простую и эффективную технологию, которая удовлетворяет вышеупомянутым условиям и заключается в накатывании на алмазы оболочек из шихты твердого сплава или иных металлических порошков, обладающих определенными свойствами (алмазных гранул), с последующим их спеканием с низкотемпературными связками [1–4]. Наиболее в этой технологии преуспела фирма “Foxmet SA” (Люксембург), которая создала на их основе вставки для буровых и иных абразивных инструментов, а также реализовала напекание сплошного алмазосодержащего слоя на стальные корпуса инструментов [3, 4].

Ввиду того, что функциональные элементы (вставки) алмазных буровых долот, оснащенных композиционными алмазосодержащими материалами, воздействуют на забой распределенным давлением в диапазоне от 20 до 500 МПа [5] при температурах до 600–800 °С, обеспечить функциональные характеристики материалов рабочих элементов этих инструментов в столь экстремальных термомеханических условиях эксплуатации могут только композиты на основе природных или высокопрочных синтетических алмазов на связках из твердых сплавов. Однако композиты этого класса, в частности, славутич и твесал [6–9] спекаются методом горячего прессования в графитовых пресс-формах при температуре 1400 °С и более в течение 10–20 мин. Отметим, что при спекании композита при этих температурах без защитной среды и при атмосферном давлении наблюдается графитизация алмазов ($T \geq 1000$ °С) и их разупрочнение [10–12]. Следовательно для защиты алмазов от окисления и графитизации требуется защитная среда. Поэтому при подготовке алмазно-твердосплавной шихты для изготовления изделий из славутича и твесала [9] был предложен весьма оригинальный и эффективный способ, заключающийся в предварительной грануляции зерен алмаза в оболочки из порошковой смеси твердых сплавов (рис. 1), затем их холодное брикетирование в стальных пресс-формах с последующим горячим прессованием в графитовых пресс-формах, которые в процессе спекания окисляются, обеспечивая спекаемому изделию необходимую защитную среду CO–CO₂. При этом, хотя предпосылки для графитизации алмазов практически сокращаются до минимума, высокотемпературное воздействие на алмазы все же приводит к их деградации и разупрочнению [10–13]. Но предварительная грануляция алмазов и их упаковка при засыпке в пресс-форму обеспечивает после прессования распределение алмазов в объеме изделия близкое к однородному и, следовательно, впоследствии равномерную интенсивность изнашивания рабочего элемента в условиях контактного трения по абразивной горной породе.

Если для спекания КАМ на основе твердосплавных связок (славутич, твесал) традиционно применяется метод горячего прессования в графитовых пресс-формах [9], то для композитов на металлических связках используются методы вакуумного спекания, инфильтрации либо изотермического спекания с допрессовкой [14–17]. Главной особенностью перечисленных методов спекания является длительное, на протяжении десятков минут, пребывание алмазов в условиях высокотемпературного воздействия, что, как теперь известно, приводит к частичной деградации свойств алмазов [10–12] и, как следствие, к снижению эксплуатационных характеристик инструмента в целом. Кроме этого, при всех неоспоримых достоинствах КАМ, они обладают отно-

сительно низкой прочностью, в 3–4 раза меньшей прочности матричного твердого сплава. Это обусловлено не только концентрацией напряжений, создаваемой присутствием алмаза в матрице (связке), и растягивающими остаточными температурными напряжениями в связке, но и образовавшимися в процессе спекания композита трещинами в алмазах и отсутствием адгезии по границам раздела фаз [13].

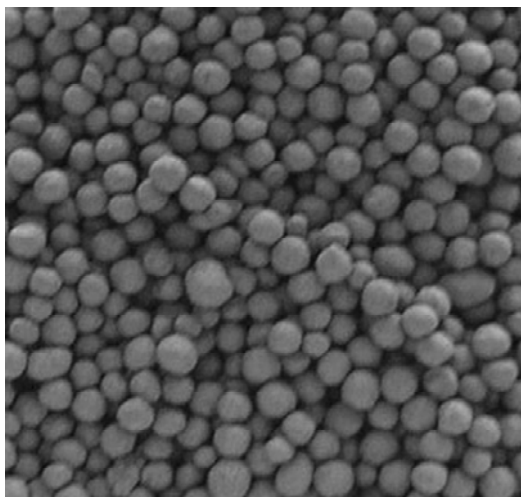


Рис. 1. Алмазно-твердосплавные гранулы (не спеченные), используемые в технологии производства славутича.

Поэтому исследования, направленные на решение проблемы минимизации высокотемпературного разупрочнения алмазов при спекании композитов рассматриваемого класса и обеспечение адгезионной связи между алмазами и связкой, несомненно актуальны. В частности, в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины (ИСМ) обеспечение адгезионной связи между алмазами и связкой решается посредством нанесения вакуум-плазменным методом карбидообразующих покрытий на поверхность алмазов [18] либо введением добавок на основе CrB_2 и W_2B_5 непосредственно в шихту матричного твердого сплава [19].

ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗНО-ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ГРАНУЛ

В ИСМ на базе давно существующей технологии грануляции при производстве славутича и твесала [6–9] была создана усовершенствованная технология гранулирования и спекания алмазных гранул. В отличие от вышеупомянутой технологии, для улучшения алмазодержания в результате формирования условий адгезии между алмазом и связкой и обеспечения теплопроводности композита на основе гранул на порошки алмаза предварительно вакуум-плазменным методом наносили покрытие карбида титана толщиной 2–5 мкм (рис. 2) [18].

В нашем случае алмазы гранулируются порошками твердых сплавов ВК6 или ВК15 так же, как и в технологии производства славутича и твесала, но после грануляции и отгонки временного связующего гранулы спекаются в вакууме [20]. При этом толщина оболочки гранулы формируется в зависимости от заданной конечной объемной концентрации алмазов в спекаемом композите. Отгонка временного связующего (на основе эпоксидной смолы ЭД-20, олеиновой кислоты и вазелинового масла) из твердого сплава оболоч-

ки гранулы производится при температуре деструкции его наиболее высоко-температурной компоненты – 850 °С. Гранулы на основе алмазов марки AC160T 599/500 достигают среднего размера, равного 0,93 мм, а из AC160T 355/300 – 0,63 мм. При этом прочность твердосплавной оболочки гранулы существенно зависит от типа твердого сплава и режима его спекания – (табл. 1 и рис. 3).

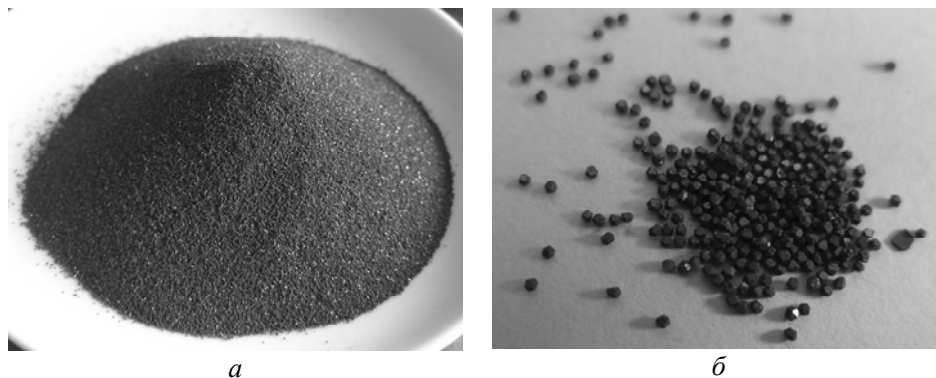


Рис. 2. Алмазы марки AC160T 355/300, металлизированные TiC: общий вид (а) и отдельные зерна (б).

Таблица 1. Прочность алмазно-твердосплавных гранул с алмазами различных марок и оболочками из твердых сплавов BK6 и BK15

Марка и зернистость	Содержание Co, % (по массе)	Режим спекания гранул		Среднее значение разрушающей силы при сжатии гранулы, Н
		T, °C	τ, мин	
A 800/630	6	1350	5	330
AC160T 599/ 500	6	1350	5	282
AC160T 355/300	6	1350	5	178
AC160T 355/300	6	1320	10	93,5
AC160T 355/300	15	1250	30	77,0
AC160T 355/300	15	1250	30	66,2
AC160T 355/300	15	1320	30	49,2
AC160T 355/300	15	1320	30	63,2
AC160T 355/300	15	1150	30	42,4
AC160T 355/300	15	500	30	0,4

Спекаются алмазно-твердосплавные гранулы в вакууме (до 10^{-5} Па) или в компрессионной печи под давлением инертного газа (до 5 МПа) и температурах от 1150 до 1320 °С в течение от 5 до 30 мин (см. табл. 1, рис. 3 и 4). При этом твердофазная коалесценция твердого сплава происходит по механизму поверхностной диффузии, в результате чего образуется карбидный каркас (см. рис. 4). При этих параметрах спекания в структуре твердого сплава оболочки гранулы также характерна остаточная пористость от 20 до 40 %, варьируя которую можно изменять прочность оболочек гранул (см. табл. 1,

рис. 5) [21]. Механические свойства твердых сплавов определяли на образцах-свидетелях стандартных (5×5×35 мм) размеров, которые спекали совместно с гранулами. Для контроля остаточной пористости использовали гелиевый автопикнометр (Auto Pycnometer Micromeritics 1320). При выборе температурно-временных параметров режима спекания гранул руководствовались критерием минимизации разупрочнения алмазов. Используемый способ спекания гранул в вакууме позволяет сохранять прочность алмазов практически на исходном уровне (табл. 2).

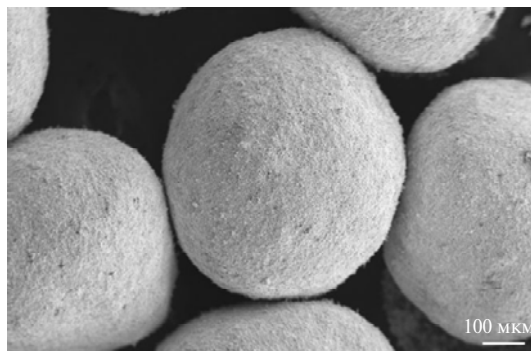


Рис. 3. Спеченные алмазно-твердосплавные гранулы с алмазами марки AC160T 355/300 (Ø 0,63 мм).

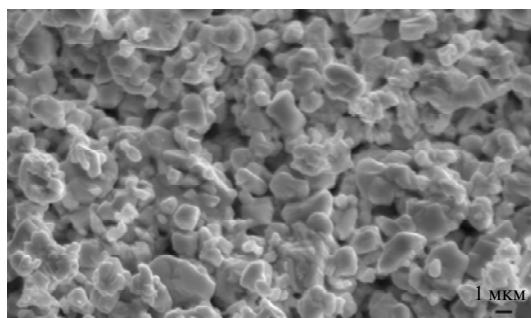


Рис. 4. Структура пористой твердосплавной оболочки гранул из ВК15, спеченных в вакууме при температуре 1250 °С.

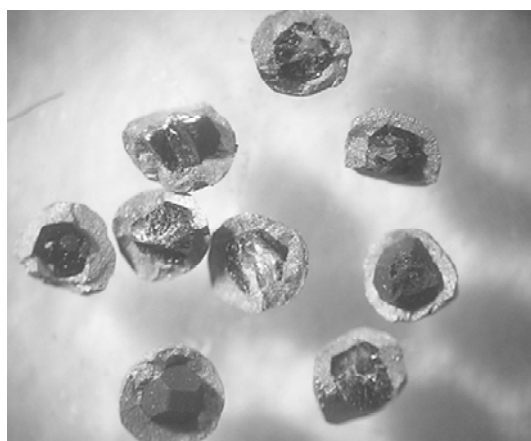


Рис. 5. Разрушенные при сжатии гранулы с синтетическими алмазами марки AC160T 599/500.

Таблица 2. Прочность зерен порошков алмаза на различных этапах формирования гранул (по ДСТУ 3292–95)

Марка и зернистость	Прочность алмазов, Н			
	в исходном состоянии	металлизованных TiC	термообработанных в азоте при 1000 °С в течение 5 мин	рекуперированных из спеченных в вакууме гранул при 1350 °С
AC160T 355/300	282	317	290	244
AC160T 599/500	497	586	487	448

В спеченном состоянии гранулы приобретают ряд очевидных преимуществ в применении и хранении (не разрушаются при транспортировке, повышается стойкость против окисления). Кроме этого, алмазная гранула является также самостоятельным абразивным элементом, имеющим, в отличие от исходного алмаза, более высокую способность к закреплению в любой металлической связке.

Следующим важным этапом в этой технологии является использование гранул в композиционных алмазосодержащих материалах. Спекание функциональных элементов или напекание рабочего слоя, содержащего алмазно-твердосплавные гранулы, на поверхность инструмента можно осуществить известными в порошковой металлургии способами, в частности горячим прессованием, вакуумным спеканием, инфильтрацией или интенсивным электроспеканием. Авторами для спекания исследуемых композитов был выбран метод интенсивного электроспекания под давлением 100–300 МПа и при температурах до 830–1300 °С [22, 23], причем за очень короткий (10–20 с) промежуток времени. Благодаря указанным параметрам в спекаемой шихте реализуются условия термоактивируемой пластичности и диффузии [24], а алмазы в объеме композита после спекания не графитизируются и сохраняют сплошность, т. е. они не разрушаются (рис. 6).

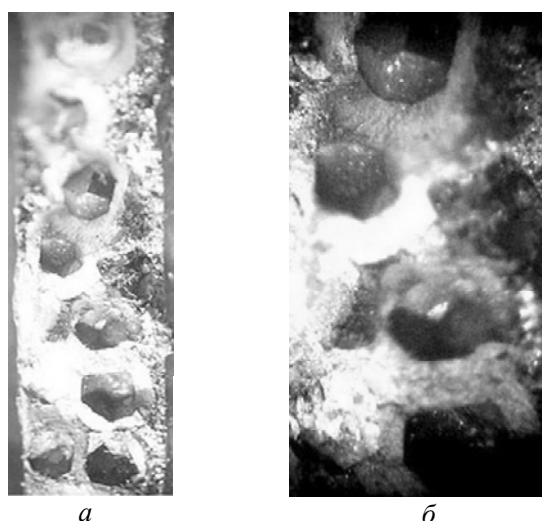


Рис. 6. Алмазы в изломах композитов на основе алмазно-твердосплавных гранул с алмазами марки AC160T зернистостью 355/300 (а) и 599/500 (б), гранулированных твердым сплавом BK15 и спеченных на никелевой связке методом интенсивного электроспекания под давлением.

Соблюдая указанные рекомендации, алмазно-твердосплавные гранулы спекали на никелевой связке методом интенсивного электроспекания. При этом заметим, что если гранулы, гранулированные низкокобальтовым твердым сплавом (в частности, ВК6), спекать до их максимальной твердости и минимальной пористости, то они имеют излишне высокую для данного применения износостойкость по сравнению со связкой, что проявляется при вскрытии гранул из связки в процессе абразивного изнашивания композита. Изнашиваемая рабочая поверхность вставки приобретает вид, характерный для дискретного контакта с обрабатываемой горной породой, т. е. в контакте с горной породой находятся только выступающие части гранул (рис. 7), которые при трении по горной породе нагреваются до температуры, приводящей алмазы внутри гранул к графитизации (рис. 8, *a*) либо к разрушению (рис. 8, *б*). Было установлено, что для производства гранул целесообразно использовать твердые сплавы с более высоким содержанием кобальта (например, 15–20 % (по массе)). При этом твердосплавная оболочка спекается до пористости сплава 20–40 %, что обеспечивает при спекании инфильтрацию жидкой фазы связки в материал оболочек гранул и, тем самым, надежное их закрепление в связке. При спекании композиций ниже температуры образования жидкой фазы металлической связки ее инфильтрация в оболочку гранулы не происходит, в результате чего в процессе резания горной породы наблюдали выпадение их из связки, обусловленное низкой прочностью сцепления гранул со связкой. Если спекание композиции реализуется с инфильтрацией жидкой фазы связки в оболочку гранулы, тогда в процессе абразивного изнашивания гранулы хорошо вскрываются и зерна алмаза надежно удерживаются в рабочем слое режущего элемента (рис. 9).



Рис. 7. Поверхность изнашивания электроспеченного композита на основе гранул из алмазов марки АС160Т 599/500 и ВК6 на никелевой связке (оболочка гранул нагревается при трении до температуры, обуславливающей деградацию свойств алмаза).

Разработанные композиции также напекали на стальные подложки диаметром 9–10 мм, которые подвергали трибологическим испытаниям на износостойкость по блоку кварцевого песчаника Торезского месторождения (Донецкой области) VIII–IX категории по буримости, пределом прочности при одноосном сжатии 140 МПа и абразивностью 35 мг (см. рис. 9).

Из приведенного фотоснимка (см. рис. 9) следует, что после спекания алмазы не разрушены, не графитизированы и прочно закреплены в связке. Ра-

бочая поверхность композита за счет выступания режущих алмазов хорошо развита, что дает основание для применения полученных композитов не только в качестве износостойких покрытий, защищающих стальные корпуса буровых или горных инструментов от абразивного износа, но и в высоконагруженных породоразрушающих элементах.

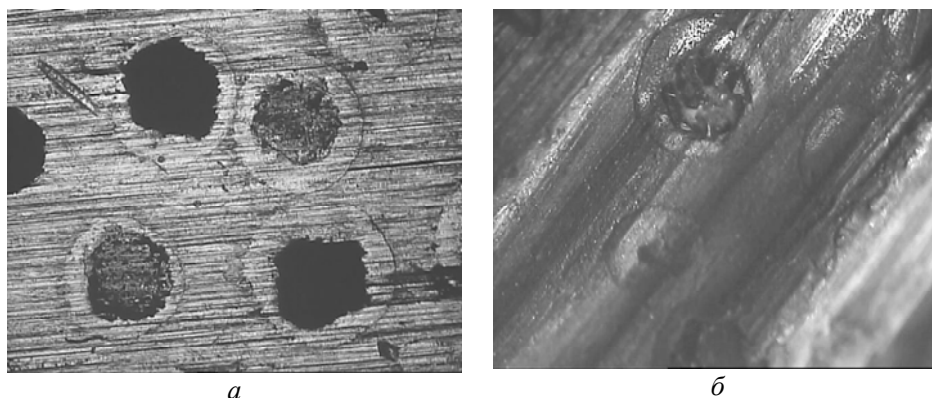


Рис. 8. Поверхность износа композита с алмазно-твердосплавными гранулами с графитизированными (а) или разрушенными (б) зёрнами алмазов в гранулах.

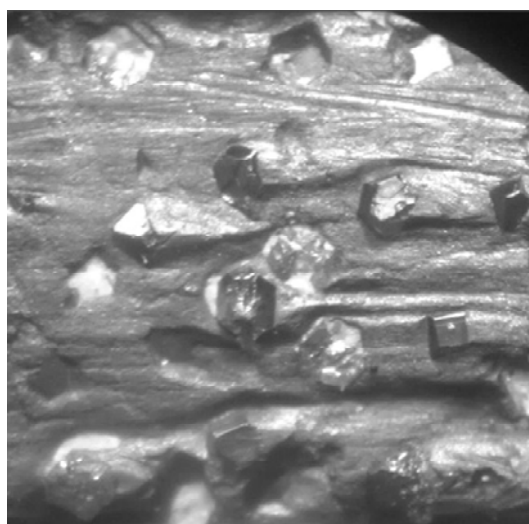


Рис. 9. Вскрытие зёрна алмаза в гранулах на поверхности износа композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан технологический процесс формирования алмазно-твердосплавных гранул и их вакуумного спекания с соблюдением условия регулируемой пористости твердого сплава в оболочках гранул и сохранения прочности зёрен алмаза на исходном уровне. Лабораторные испытания на износостойкость композитов на основе алмазно-твердосплавных гранул показали перспективность их использования к качеству защитных абразивных покрытий и функциональных элементов в породоразрушающих инструментах.

Авторы выражают благодарность Г. П. Богатыревой, В. Н. Ткачу, И. В. Бондарю, А. П. Закоре, В. М. Сердюку, В. П. Переяслову, Р. С. Шмегере

и Л. М. Бологовой за оказанную помощь при выполнении этой работы и ценные советы в процессе ее обсуждения.

Описано технологичний процес формування алмазно-твердосплавних гранул на основі порошків синтетичного алмазу і їх спікання з дотриманням умов мінімізації знеміцнення алмазів. Визначено вимоги до складу і структури твердих сплавів, які використовуються у гранулах для забезпечення надійного алмазоутримання. Здійснено дослідне напикання методом інтенсивного електроспікання шару композита на основі алмазно-твердосплавних гранул на сталеві корпуси вставок для породоруйнівних інструментів.

Ключові слова: алмаз, алмазно-твердосплавні гранули, грануляція, знеміцнення, алмазоутримання, пористість, породоруйнівні інструменти.

The paper describes a process of formation of diamond–hardmetal granules based on synthetic diamond grains and sintering the granules subject to the condition of minimized strength degradation of diamond. Requirements have been defined for the composition and structure of hardmetals that are used in the granules in order to ensure a reliable diamond retention. A trial application of a composite material based on diamond–hardmetal granules onto steel inserts for rock cutting tools by the intensive electric sintering method has been accomplished.

Keywords: diamond, diamond–hardmetal granules, granulation, strength degradation, diamond retention, porosity, diamond cutting tools.

1. Pat. 5071708 US, IPC C23C16/27, C30B25/02. Composite diamond grain / Komaki Kunio, Fujimaki Takashi, Yanagisawa Masaaki, Hirose Yoichi. – Publ. 12.10.1991.
2. Pat. 5080975 US, IPC C04B41/45, C04B41/81, C09K3/14. Composite diamond granules / Komaki Kunio, Yamamoto Isamu, Fujimaki Takashi, Hirose Yoichi. – Publ. 01.14.1992.
3. WIPO Pat. 2008/025836 (A1) WO, IPC B24D3/00, C09K3/14. Granules for use in abrading or cutting tools production / C. Sheridan. – Publ. 6.03.2008.
4. Pat. EP 2057244 (A1), IPC B24D3/00, C09K3/14. Granules for use in abrading or cutting tools production / C. Sheridan. – Publ. 13.05.2009.
5. Новіков М. В., Майстренко А. Л. Механіка композиційних алмазовмісних матеріалів // Машинознавство. – 2005. – № 5. – С. 3–10.
6. А. с. 356910 СССР. Способ изготовления изделий / В. Н. Бакуль, И. И. Билык, Д. Х. Бронштейн и др. – Опубл. 23.02.68.
7. А. с. 514482 СССР. Способ получения изделий на твердосплавной основе / В. Н. Бакуль, И. И. Билык, Д. Х. Бронштейн и др. – Опубл. 29.11.68.
8. Pat. 4164527 (A) US, IPC B22F3/12, B22F7/06, C22C1/05. Method of making superhard articles / V. N. Bakul, N. V. Tsyplin. – Priority date 01. 11.1974; Publ. 14. 08.1979.
9. ТУ 88 Украины 583–84. Вставки из сверхтвердых композиционных материалов для бурового инструмента. – Введ. 01.01.85.
10. Shulshenko A., Varga L., Hidasi B. Strength and thermal resistance of synthetic diamonds // Int. J. Refractory Metals & Hard Mater. – 1992. – 11. – P. 285–294.
11. Гаргин В. Г. Влияние условий нагрева на прочность синтетических алмазов // Сверхтв. материалы. – 1981. – № 4. – С. 9–11.
12. Гаргин В. Г. Влияние включений в алмазах на их прочность // Там же. – 1983. – № 4. – С. 27–30.
13. Новіков Н. В., Майстренко А. Л., Кулаковський В. Н. Сопротивление сверхтвердых композиционных материалов. – Киев: Наук. думка, 1993. – 220 с.
14. Бугаев А. А., Лившиц В. Н., Иванов В. В. и др. Синтетические алмазы в геологоразведочном бурении. – Киев: Наук. думка. – 1978. – 232 с.
15. Кизиков Э. Д., Коновалов В. А. Металлообразные композиты // Синтетические сверхтвердые материалы: В 3 т. Т. 2. Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы. – Киев: Наук. думка, 1986. – С. 96–118.
16. Новіков Н. В., Кизиков Э. Д., Кушалова И. П. Взаимодействие сверхтвердых материалов с металлическими матрицами // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1988. – Вып. 21. – С. 26–37.

17. *А. с. 1568407*. Способ изготовления алмазного инструмента на металлической связке / В. П. Чепелева, В. А. Александров, М. Д. Левин и др. – Оpubл. 01.02.90, Бюл. № 20 (не подлежит опубл.).
18. *Бондарь И. В.* Закономерности формирования металлизированных покрытий на алмазных порошках при вакуумном напылении: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1991. – 16 с.
19. *Бондаренко Н. А., Кулик О. Г., Мечник В. А.* Исследование взаимодействия боридов CrB_2 и W_2B_5 с компонентами твердого сплава // Сверхтв. материалы. – 2006. – № 6. – С. 30–36.
20. *Пат. на корисну мод. 62531 Україна, С09К3/14, В24D3/00*. Спосіб отримання алмазно-твердосплавних гранул / М. В. Новіков, А. Л. Майстренко, М. М. Прокопів. – Оpubл. 25.08.2011.
21. *Лошак М. Г.* Прочность и долговечность твердых сплавов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 328 с.
22. *Пат. 20674 А Україна, МПК В22F3/14, В01J3/06*. Технологічний вузол для електроспінання алмазовмістких виробів / В. П. Переяслов, А. Л. Майстренко, С. А. Іванов. – Заявл. 14.03.97; Оpubл. 15.10.2001, Бюл. № 9.
23. *Майстренко А. Л., Іванов С. А., Переяслов В. П., Волошин М. Н.* Интенсивное электроспекание алмазосодержащих композиционных материалов // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 5. – С. 39–45.
24. *Оптимізація процесу електроспінання композиційних алмазовмістких матеріалів (КАМ) та створення системи комп'ютеризованого керування процесом* (Звіт науково-дослідної роботи по темі III-63-07 (0962)) / ІНМ НАН України; Керівник теми А. Л. Майстренко. – Инв. № 7239. – Київ, 2009.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 05.09.11