

Література

1. Резистивные свойства дисперсно-композиционных материалов на основе графита. М. А. Серга, А. А. Будяк, С. А. Ивахненко, О. А. Заневский – Сверхтвердые матер.– 2004. № 5. –С. 20 – 26.
2. Білокур І. П. Основи дефектоскопії. – К.: Азимут-Україна, 2004. – 496 с.
3. Константа К6 измеритель электропроводности [электронный ресурс] – Режим доступа: http://constanta.ru/catalog/izmeriteli_elektroprovodnosti2/konstanta_k6_izmerit_elektroprov/.
4. Батавин В. В. Контроль параметров полупроводниковых материалов и эпитаксиальных слоев. – М. :Сов. Радио, 1976. – 104 с.

Надійшла 21.06.17

УДК 621.921.343

В. З. Туркевич, член-кор. НАН України, **Л. П. Стасюк**, **Д. А. Стратійчук**, кандидати технічних наук¹; **Н. М. Білявіна**, канд. фіз.-мат. наук²;
А. П. Загора, **М. В. Супрун**, **Ю. О. Мельнійчук**, кандидати технічних наук¹;

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФАЗОУТВОРЕННЯ ПРИ СПІКАННІ АТП З АКТИВУЮЧИМИ ДОБАВКАМИ

Досліджено процеси фазоутворення, під час спікання АТП в умовах високого тиску і високої температури при додаванні до алмазного порошку кремнію або титану для активації спікання і підвищення зносостійкості АТП при бурінні твердих порід. Показано, що при додаванні кремнію він взаємодіє з кобальтом з утворенням інтерметалідів, що сприяє підвищенню зносостійкості АТП. При додаванні титану інтерметаліди не утворюються, а спостерігається процес карбідоутворення, що призводить до погіршення якості алмазного шару АТП і зниження його зносостійкості.

Ключові слова: алмазно-твердосплавні пластини, високий тиск, висока температура, кремній, титан, інтерметаліди, карбіди, зносостійкість.

Вступ

Алмазно-твердосплавні пластини (АТП) широко використовують у різних галузях промисловості: нафто-, гірничовидобувній, металообробній, деревообробній та ін. Основним методом отримання АТП є спікання алмазних порошоків на твердосплавній підкладці в умовах високого тиску і високої температури. Рідка фаза Со-WC евтектичного складу, яка утворюється у твердосплавній підкладці, інфільтрує в алмазний порошок і сприяє утворенню полікристалічного алмазного шару. Проте при бурінні по твердих породах температура в зоні різання може досягати 1000 °С; при цьому значний вміст кобальту спричиняє фазове перетворення алмазу в графіт, що призводить до зниження зносостійкості та термостійкості АТП. З метою зменшення вмісту кобальту в алмазозносному шарі деякі дослідники [1–4] пропонують вводити до алмазного порошку карбідоутворюючі метали, такі як кремній, титан, молібден, хром, цирконій, вольфрам, або їх карбіди чи оксиди. У роботах [5; 6] детально описано фазоутворення при просочуванні кремнієм алмазного шару АТП у процесі спікання в умовах високого тиску і високої температури.

Мета пропонованої роботи – дослідити процеси утворення нових фаз при спіканні АТП з додаванням до алмазовмісного шару порошоків кремнію або титану з метою підвищення термостійкості та зносостійкості АТП.

Спікання здійснювали в апараті високого тиску «Тороїд-30» під тиском 7 ГПа за температури 1600 – 1800 °С. Для спікання використовували мікропорошок алмазу АСМ 60/40 і тврдосплавну підкладку марки ВК20. Кремній або титан додавали до алмазного порошку у вигляді дрібного порошку розміром кілька мікрон шляхом ретельного змішування у низькоенергетичному змішувачі типу «гравітаційний змішувач» протягом 24 год.

Згідно з діаграмою стану системи Co-Si [7] при співвідношенні 86 мас.% Co – 14 мас.% Si утворюється інтерметалід Co_3Si , при 82 мас.% Co – 18 мас.% Si утворюється Co_2Si , при 68 мас.% Co – 32 мас.% Si утворюється CoSi , при 52 мас.% Co – 48 мас.% Si утворюється CoSi_2 . Результати попередніх досліджень авторів [8] довели, що у спеченому алмазному шарі АТП міститься в середньому 9 мас.% Co. З урахуванням зазначених співвідношень у системі Co – Si вміст кремнію в алмазному порошоків становив 2 мас.% Si; 4 мас.% Si; 8 мас.% Si. Як видно на дифрактограмах ($\text{CuK}\alpha$ - випромінювання) спечених АТП (рис. 1), в алмазному шарі без добавки Si у вигляді зв'язуючої фази містяться компоненти евтектики Co-WC (рис. 1, а).

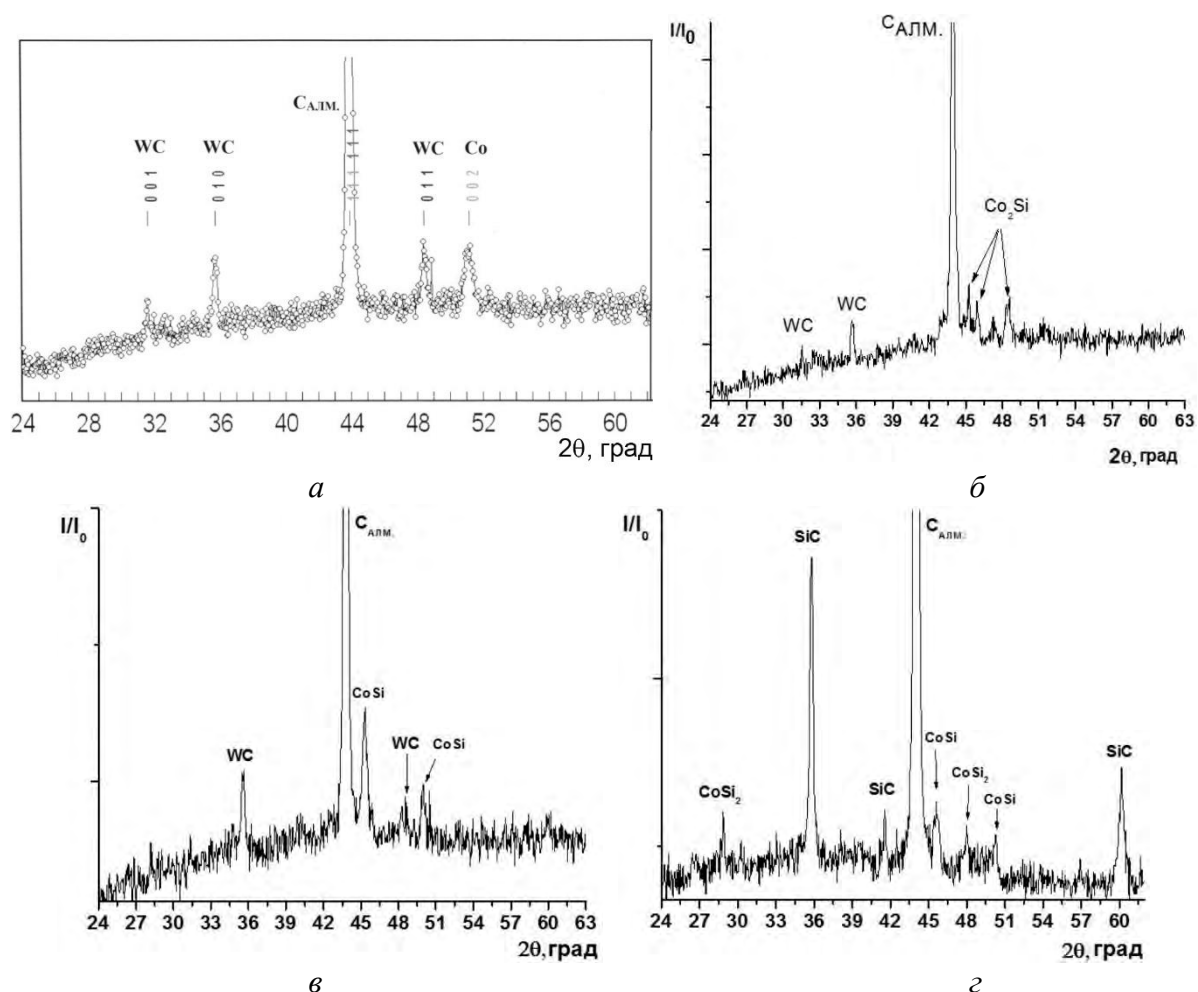


Рис. 1. Дифрактограми спечених АТП: а – без додавання кремнію; б – з додаванням 2 мас. % Si; в – з додаванням 4 мас. % Si; г – з додаванням 8 мас. % Si

При додаванні 2 мас.% Si проходить взаємодія між Co і Si з утворенням інтерметаліду Co_2Si , причому взаємодія відбувається без залишків початкових елементів (рис. 1, б), тобто Co

повністю зв'язується в інтерметалід. При додаванні 4 мас.% Si у результаті взаємодії Co і Si утворюється моносиліцид CoSi (рис. 1, в), що відповідає співвідношенню елементів згідно з діаграмою стану системи Co–Si [7].

При додаванні 8 мас.% Si, що за об'ємом перевищує вміст Co в алмазному шарі, утворюються інтерметаліди CoSi і CoSi₂, а також карбід кремнію SiC (рис. 1, г). Слід зазначити, що при утворенні карбиду кремнію в алмазному шарі АТП спостерігаються тріщини і розшарування. Відокремлення алмазного шару від підкладки з утворенням тріщин та значної кількості карбиду кремнію і силіциду кобальту також спостерігали при просочуванні кремнієм алмазного шару АТП [6]. Згідно з діаграмою стану системи Co–Ti [9] при співвідношенні 71 мас.% Co – 29 мас.% Ti утворюється інтерметалід Co₂Ti, при 55 мас.% Co – 45 мас.% Ti утворюється CoTi, при 38 мас.% Co – 62 мас.% Ti утворюється CoTi₂.

Так як у попередніх дослідженнях [8] встановлено, що у спеченому алмазному шарі АТП міститься в середньому 9 мас. % Co і 3 мас. % WC, для дослідження процесів фазоутворення при додаванні титану його вміст становив 3 мас. % Ti; 5 мас. % Ti; 7 мас. % Ti. Порошок титану з частинками розміром кілька мікрон дошихтовували до алмазного мікропорошку АСМ 60/40 і ретельно змішували у гравітаційному низькоенергетичному змішувачі. На дифрактограмах АТП, знятих з поверхні алмазного шару (рис. 2), видно, що без додавання титану до алмазного порошку в ньому містяться кобальт і карбід вольфраму (рис. 2, а).

При додаванні 3 мас. % Ti утворюється подвійний карбід Ti₄WC₅, а взаємодії між Ti та Co (з утворенням інтерметаліду Co₂Ti згідно з діаграмою стану [9]) не спостерігається (рис. 2, б). При додаванні 5 мас. % Ti утворюється монокарбід TiC та значна частина Co (рис. 2, в). У подальшому при додаванні 7 мас. % Ti загальний вигляд дифрактограми не змінюється, збільшується тільки вміст утвореного карбиду титану (рис. 2, г). З огляду на зазначене констатуємо, що при спіканні АТП з додаванням активуючої добавки титану до алмазного порошку Co та Ti не взаємодіють і інтерметаліди не утворюються, а утворюється карбід титану, що зумовлено високою хімічною спорідненістю титану до вуглецю. Як і при активації спікання АТП, у разі дошихтування алмазного порошку кремнієм з утворенням карбиду титану у спеченому шарі утворюються дефекти і тріщини, кількість яких збільшується зі збільшенням вмісту доданого титану.

Експериментальні дослідження зносостійкості породоруйнівних елементів з АТП із різними активуючими добавками здійснювали при різанні попередньо вибурених кернів гірської породи на спеціальному стенді, створеному на базі токарно-гвинторізального верстата моделі ДП-200 (рис. 3). Як гірську породу для випробування зносостійкості породоруйнівних елементів з АТП застосовували коростишівський граніт XI категорії буримості, що характеризується стабільними властивостями, високою твердістю і низькою абразивністю. Мінералогічний склад цього граніту такий: кварц – до 25%, польовий шпат – до 55%, біотит – 20%. Кварц мав вигляд зерен із ксеноморфними обрисами і становив 20 – 25% площі петрографічного шліфа. Польовий шпат становив 60 – 65% площі шліфа. Біотит мав вигляд гіпідіоморфних пластинчастих зерен розміром 0,5 – 3 мм по довгій осі.

Основні фізико-механічні властивості коростишівського граніту такі: твердість по штампу $r_{ш} = 237$ даН/мм², абразивність – 43, об'єднаний показник буримості $r_{м} = 34,2 \div 51,2$.

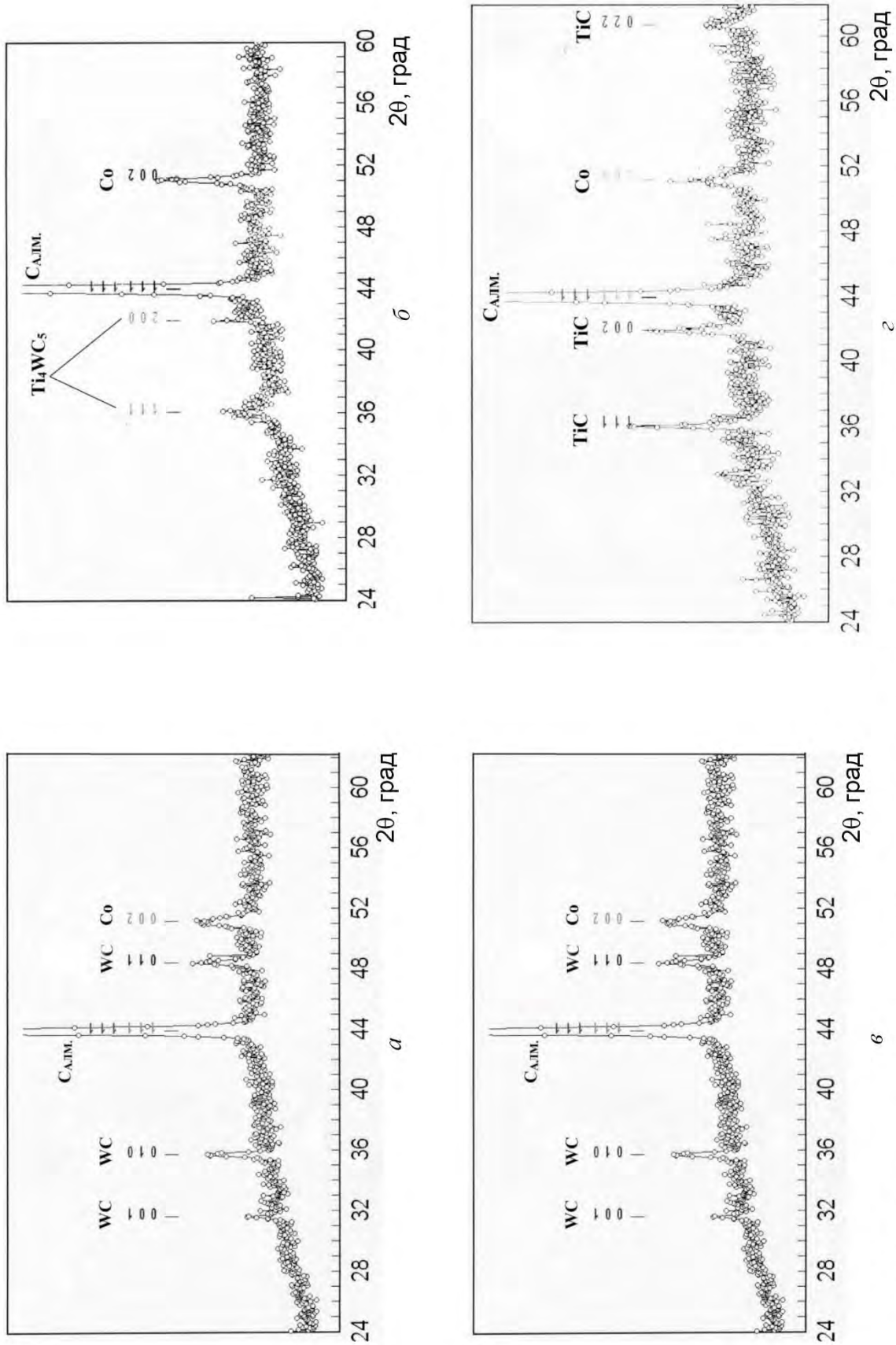


Рис. 2. Дифрактограммы спеченных АПЧ: а – без добавления Ti; б – 3 добавления Ti; в – 5 добавления Ti; г – 7 добавления Ti



Рис. 3. Загальний вигляд спеціального стенду для дослідження зносостійкості АТП



Рис. 4. Загальний вигляд спеціального різця для закріплення дослідного зразка АТП

При випробуванні використовували спеціальне пристосування для закріплення керна гірської породи у вигляді розрізного циліндра і стакану, а також спеціальний різець для закріплення дослідного зразка АТП (рис. 4).

Закріплений у спеціальному різці дослідний зразок АТП підводили до поверхні керна гірської породи і здійснювали його поздовжнє різання із заданою глибиною впровадження. Зносостійкість зразків АТП оцінювали за інтенсивністю зношування за масою. Інтенсивність зношування за масою I (мг/км) визначали як відношення втрати маси зразка АТП $\Delta m = m_{\text{п}} - m_{\text{к}}$, де $m_{\text{п}}$, $m_{\text{к}}$, – маса зразка (мг) відповідно до і після різання до величини проходки на зразок L :

$$I = \frac{\Delta m}{L},$$
$$L = \frac{\pi D n}{60} t,$$

де D – діаметр керна, м; n – частота обертання шпинделя верстата, об./хв; t – тривалість різання, хв.

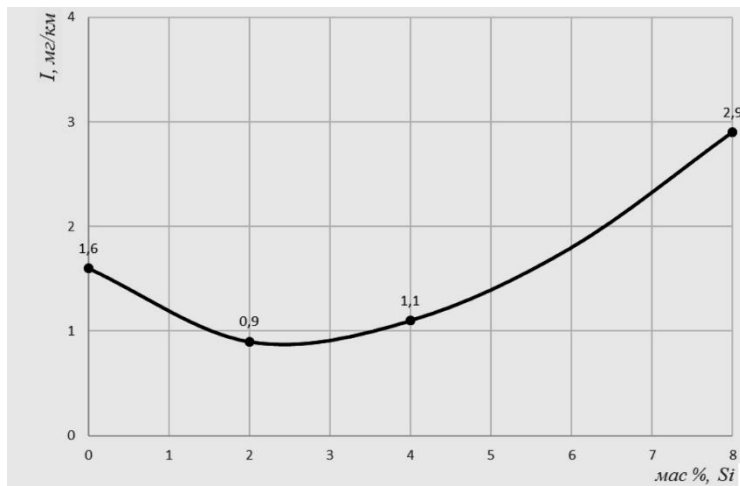
При цьому втрати маси дослідних зразків АТП з активуючими добавками вимірювали на електронних вагах типу Sartorius з точністю до 0,0001 г. Параметри режиму різання дослідних зразків АТП були такі: частота обертання – 355 об./хв, глибина впровадження – 0,5 мм. Швидкість різання (м/хв) і шлях різання (м) розраховували залежно від довжини керна гірської породи і тривалості різання.

Контрольованими параметрами були глибина впровадження (з точністю до 0,05 мм) і тривалість точіння (з точністю до 1 с). Порівняльні випробування зразків АТП з різними активуючими добавками здійснювали за таких параметрів: середня швидкість різання – 105 м/хв, шлях різання – 1100 м, середня тривалість точіння – 10,5 хв.

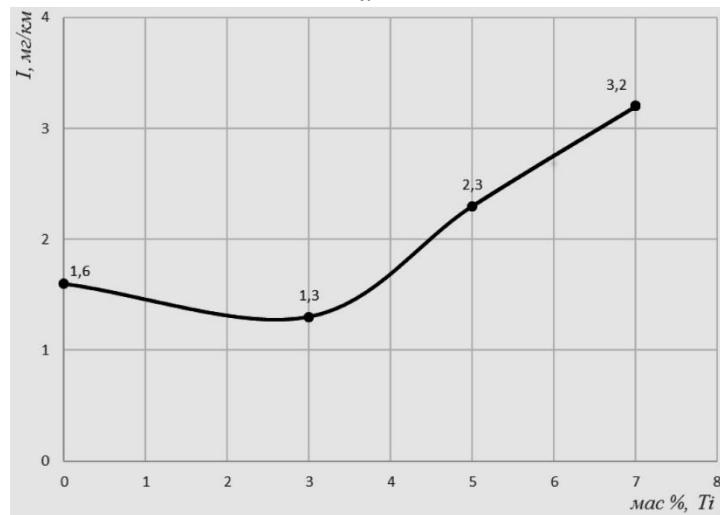
Слід зазначити, що дослідження зносостійкості зразків АТП з різними активуючими добавками при різанні керна граніту здійснювали за примусового охолодження зони різання проточною водою, що повністю імітує промивання і охолодження породоруйнівних елементів бурового інструменту на забої свердловини.

Результати дослідження зносостійкості АТП залежно від вмісту активуючої добавки показано на рис. 5. Так, при додаванні 2 мас. % Si і повному зв'язуванні кобальту в інтерметалід Co_2Si інтенсивність зношування знижується майже на 50% (рис. 5, а). При додаванні 4 мас.% Si та утворенні моносиліциду CoSi зносостійкість підвищується на 30% від початкової. При додаванні 8 мас. % Si утворюються дисиліцид CoSi_2 та карбід кремнію, що призводить до

різкого посилення інтенсивності зношування і деструкції алмазного шару АТП. При дошихтуванні 3 мас. % Ti і утворенні подвійного карбїду титану і вольфраму зносостійкість АТП поліпшується на 20%. Проте при збільшенні вмісту титану до 5 мас. % і 7 мас. % з утворенням карбїду титану спостерігається різке зниження зносостійкості на 100% (рис. 5, б). Отже, загальна тенденція полягає в тому, що в результаті утворення карбїдів у процесі реакційного спікання АТП з додаванням карбїдоутворюючих металів відбувається деструкція алмазного шару і знижується його зносостійкість.



а



б

Рис. 5. Залежності інтенсивності зношування зразка АТП (1,0 мг/км) від вмісту активуючої добавки (мас. %) з додаванням: а – кремнію; б – титану

Висновки

За результатами виконаних досліджень доходимо висновку, що при активації спіканні АТП шляхом додавання до алмазного порошку кремнію або титану підвищується зносостійкість за рахунок утворення інтерметалїдів на основі кобальту, які мають вищу стійкість до окислення. У разі утворення значної кількості карбїдів у процесі реакційного спікання якість алмазного шару АТП погіршується і його зносостійкість знижується. Отже, перевагу доцільно надавати активації спікання шляхом додавання до алмазного порошку перед спіканням 2 та 4 мас.% Si.

Исследовано процессы фазообразование при спекании АТП в условиях высокого давления и высокой температуры при добавлении в алмазный порошок кремния или титана в целях активации спекания и повышения износостойкости АТП при бурении твёрдых пород. Показано, что при добавлении кремния он взаимодействует с кобальтом с образованием интерметаллидов, что способствует повышению износостойкости АТП. При добавлении титана интерметаллиды не образуются, наблюдается карбидообразование, что приводит к ухудшению качества алмазного шара АТП и снижению его износостойкости.

Ключевые слова: алмазно-твёрдосплавные пластины, высокое давление, высокая температура, кремний, титан, интерметаллиды, карбиды, износостойкость.

INVESTIGATION OF THE FORMATION DURING SINTERING DIAMOND-CARBIDE PLATES WITH ACTIVATION ADDITIONS

Investigation of the formation during sintering diamond-carbide plates in HPHT conditions with addition to diamond powder Si or Ti for activation sintering and increasing wear resistance PCD during boring hard rocks were made. The addition of Si lead to reaction with Co and formation of intermetallids that increase wear-resistance. The addition of Ti do not lead to formation of intermetallids, but form carbides. Formation of carbides during the sintering makes the degrade of diamond layer quality and decrease of wear-resistance.

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

Література

1. Pat № 7.635.035 B1 USA. Polycrystalline diamond compact (PDC) cutting element having multiple catalytic elements // Bertagnolli et al. – Publ. 09.12.10.
2. Pat № 7.608.333 B2 USA. Thermally stable diamond polycrystalline diamond constructions // Eyre et al. – Publ. 27.10 09.
3. Pat № 20130313027 A1 USA. Polycrystalline diamond compact / Sani – Publ. 28.11.2013.
4. Pat № 2520319 C2 RU. Cutter of polycrystalline diamond with high heat conductivity // Durfaje et al. – Publ. 20.06. 14.
5. A.V. Nozhkina, A.A. Shulzhenko, V.G. Gargin, A.A. Bochechka. The formation of a diamond layer on a carbide substrate during diamond interaction with Si, WC and Co // High Pressure Research. – 2000. – 18. – P. 325–330.
6. Пат № 34175 С2 ИА. Алмазно-твердосплавна пластина // М.В. Новіков, О.О. Шульженко, В.Г. Гаргін, О.О. Бочечка – Опубл.12.02. 01, Бюл. № 1.
7. Хансен М. А., Андерко К. Структура двойных сплавов: в 2 т. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488 с.
8. Стасюк Л. П., Ткач В. М. Дослідження структури алмазно-твердосплавних пластин з підвищеною висотою алмазного шару // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент –техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. ст. –К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2013. – Вып.14. – С.31 – 34.
9. Еременко В. Н. Титан и его сплавы. – К.: Изд-во АН Украинской ССР, 1960. – 500 с.

Надійшла 11.07.17